

*Основы коллоидной
химии и коагуляции
загрязняющих веществ
в процессах очистки воды*
Лекция 6

Коллоидная химия

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

Дисперсная система

Дисперсная фаза
(раздробленная часть
дисперсной системы)

Дисперсионная среда
(непрерывная часть
дисперсной системы)

Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Меры дисперсности

Поперечный размер частицы (a) – диаметр для сферических частиц (d) и длина ребра для кубических частиц (l).

Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы: $D=1/a$.

Удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

Частицы сферической формы

$$S_{y\partial} = 6 / d = 6D$$

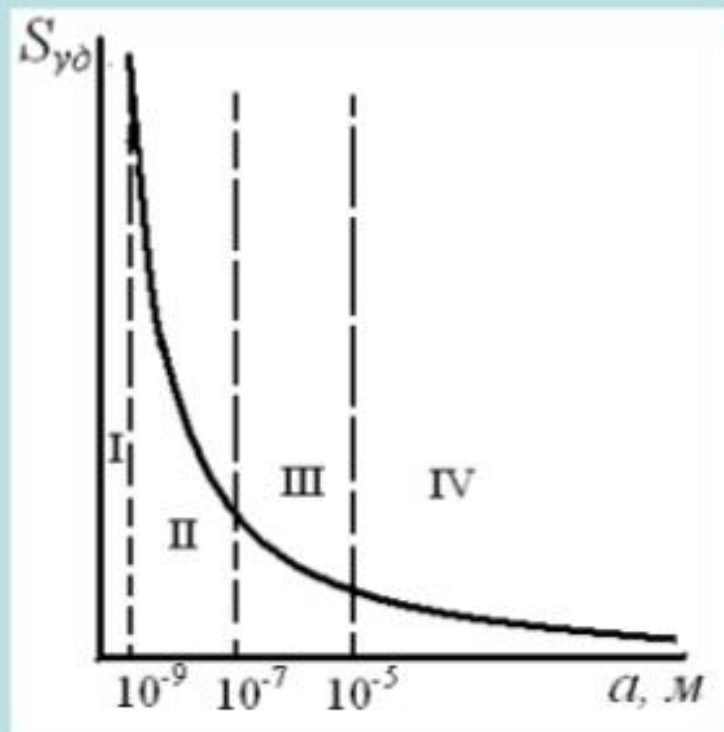
Частицы цилиндрической формы

$$S_{y\partial} = 4 / d = 4D$$

Частицы кубической формы

$$S_{y\partial} = 6 / l = 6D$$

Зависимость удельной поверхности от размера частиц



I – молекулярные системы
(истинные растворы)

$$a < 10^{-9}$$

II – высокодисперсные,
коллоидные (наносистемы)

$$10^{-9} < a < 10^{-7}$$

III – среднедисперсные
(микроретерогенные)

$$10^{-7} < a < 10^{-5}$$

IV – грубодисперсные

$$a > 10^{-5}$$

Пример:

Дисперсность частиц коллоидного золота 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков определить, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Общая поверхность частиц коллоидного золота $S = S_{\text{уд}} \cdot V$.
2. Удельная поверхность кубических частиц $S_{\text{уд}} = 6D$.
3. Объем золота равен $V = m/\rho$.

Тогда:

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 30,61 \text{ м}^2$$

Особенности коллоидных систем

1. Избыточная поверхностная энергия G^S

$$G^S = \sigma \cdot S$$

При увеличении дисперсности увеличивается удельная поверхность частиц дисперсной фазы, большая часть всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз в несимметричном силовом поле, что приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии.

2. Термодинамическая неустойчивость

3. Невоспроизводимость (индивидуальность)

4. Способность к структурообразованию

Виды дисперсных систем

| ДФ | ДС | Обозначение | Примеры |
|--------------|--------------|-------------|---|
| Твердая | Газообразная | Т/Г | Аэрозоли (пыль, дым, смог) |
| | Жидкая | Т/Ж | Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах – ВД), суспензии - ГД |
| | Твердая | Т/Т | Твердые коллоидные растворы (бетон, сплавы, цветные стекла, минералы – самоцветы) |
| Жидкая | Газообразная | Ж/Г | Аэрозоли (туман, облака) |
| | Жидкая | Ж/Ж | Эмульсии (молоко, сырая нефть, крема) |
| | Твердая | Ж/Т | Жидкость в пористых телах (адсорбенты, почвы) |
| Газообразная | Газообразная | Г/Г | Системы с флуктуациями плотности (атмосфера) |
| | Жидкая | Г/Ж | Газовые эмульсии, пены |
| | Твердая | Г/Т | Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, пемза, активированный уголь) |

Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;

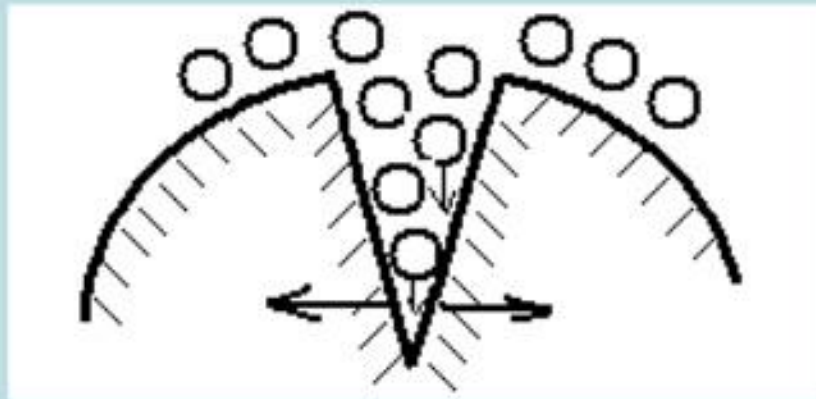
химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;

затрачивается внешняя работа;

используют для получения грубодисперсных систем – производство цемента (1 млрд.т в год), измельчении руд полезных ископаемых, помол муки и т.д.

Для облегчения диспергирования используют *понижители твердости* (электролиты, эмульсии, ПАВ и др.)

Понижители твердости составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем в два раза.



Конденсационные методы

- основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;
- используют для получения высокодисперсных систем;
- не требуют затраты внешней работы;
- появление новой фазы происходит при пересыщении среды.

Стадии конденсации

1. Зародышеобразование - возникновение центров кристаллизации в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше чужеродных частиц.

2. Рост зародышей.

3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

Образование тумана, облаков, производство H_2SO_4 , H_3PO_4 .

2. Метод замены растворителя – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

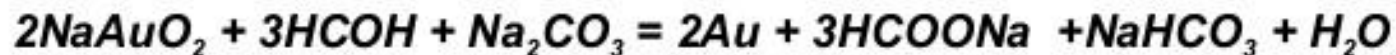
Получение гидрозолей серы, холестерина, канифоли и др.

Химические конденсационные методы

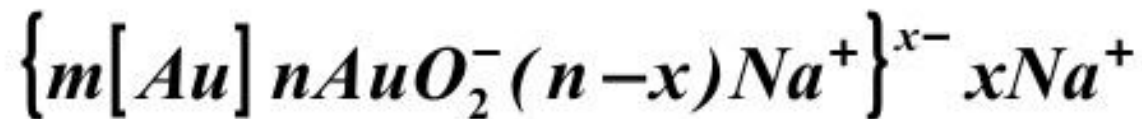
Методы основаны на образовании м.р.с. в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления (получение золей Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

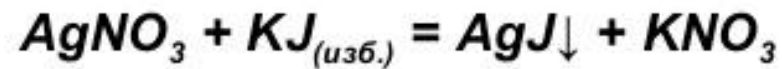


Строение мицеллы :

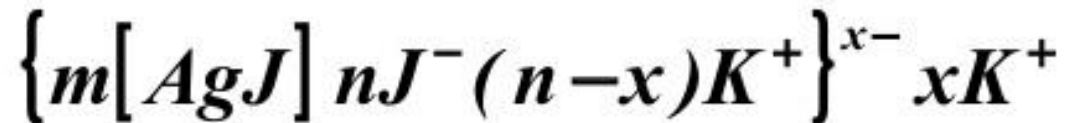


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

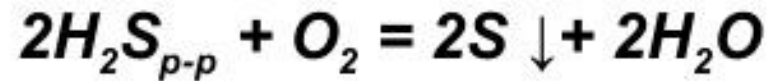


Строение мицеллы:

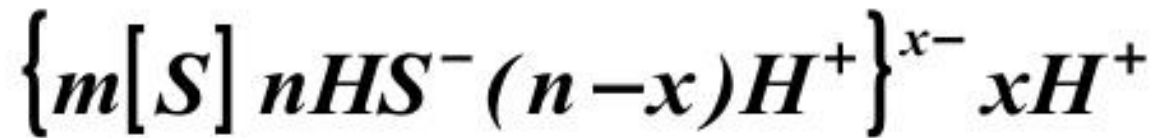


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

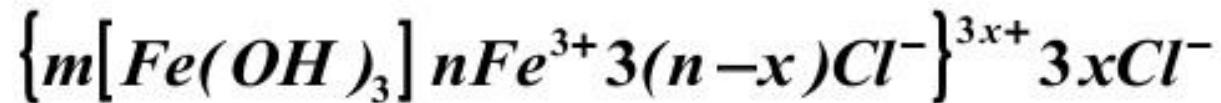


4. Реакции гидролиза

Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации

Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежавыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами (растворами электролитов, ПАВ, растворителем).

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

Диализ – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.

Электродиализ – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).

Особенности коллоидных растворов

1. Рассеяние света

- Рассеяние заключается в преобразовании света веществом, которое сопровождается изменением направления света.

| | | | |
|----------------------------------|--|---|---|
| падающий свет с частотой $\nu +$ | молекулы высокодисперсных частиц \rightarrow | поляризация молекул и возникновение диполей с переменным моментом \rightarrow | излучение кванта света с частотой ν_1 |
|----------------------------------|--|---|---|

- Световая волна вызывает поляризацию молекул, не проводящих и не поглощающих свет. При этом образуется дипольный момент. Возникающие диполи колеблются и создают вторичное излучение во всех направлениях.

Особенности коллоидных растворов

Интенсивность вторичного излучения описывается уравнением Релея. Упрощенный вид уравнения Релея для сферических частиц с $d < 0,1\lambda$ (40-70 нм), не проводящих электрического тока

1. Опалесценция (светорассеяние) наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I_p \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

400 нм - синий, 780 нм - красный

При боковом свечении дисперсные системы имеют голубоватую окраску (атмосфера Земли), а в проходящем свете – красноватую (восход и закат Солнца).

Светомаскировка - синий свет.

Сигнализация – красный, оранжевый свет.

Окраска драгоценных камней и самоцветов

Рубин – коллоидный раствор Cr или Au в Al_2O_3 ,

Сапфир - коллоидный раствор Ti в Al_2O_3 ,

Аметист – коллоидный раствор Mn в SiO_2 .

Особенности коллоидных растворов

При опалесценции под действием белого цвета при **боковом освещении** коллоидные системы обнаруживают **голубоватую окраску**.

$I_p \sim \frac{i}{\lambda^4}$ рассеиваются в основном короткие, синие волны ($\lambda_{\text{фиол}} = 0,38-0,45$ мкм).

В **проходящем свете** эти системы окрашены в **красноватый цвет** ($\lambda_{\text{кр}} = 0,62-0,76$ мкм), т.к. при прохождении через коллоидный раствор в результате рассеяния выбывают лучи синего цвета.

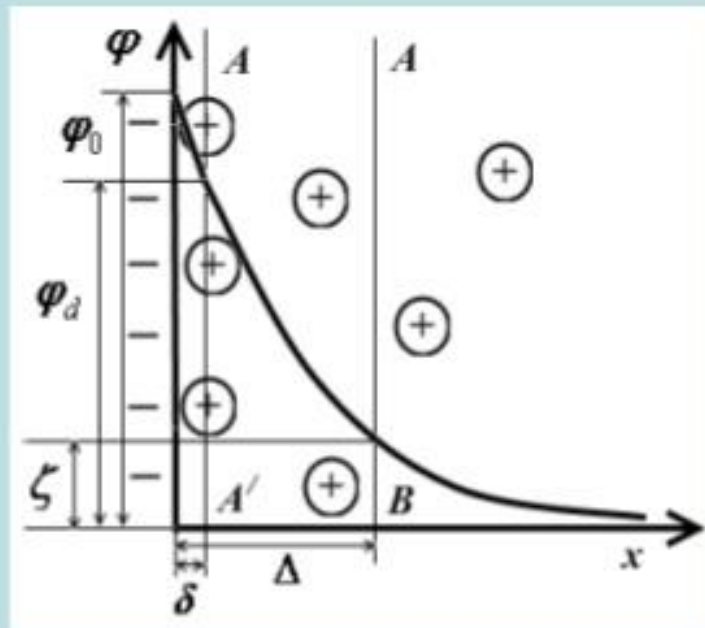
Опалесценция зелей больше опалесценции растворов ВМС из-за большей плотности, т.е. большего значения показателя преломления дисперсной фазы. Чем больше разность показателей преломления, тем заметнее рассеяние света (и мутность раствора).

Опалесценция **истинных** растворов ≈ 0

Но светорассеяние в этих случаях может наблюдаться при малых длинах волны, например, для рентгеновских лучей ($\lambda_{\text{рент}} = 0,04-0,6$ нм).

2. Способность к электрофорезу - явление перемещения частиц ДФ относительно неподвижной ДС по действием внешнего электрического поля.

Причина электрофореза - наличие **двойного электрического слоя (ДЭС)** на поверхности частиц ДФ.



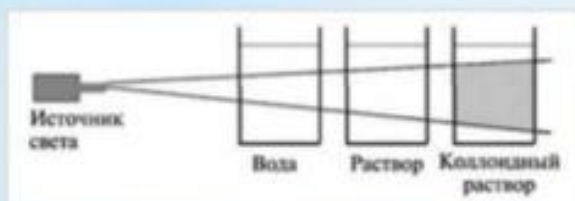
Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) – потенциал, возникающий на границе скольжения АВ при относительном перемещении фаз в электрическом поле.

Свойства коллоидных растворов

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

Оптические свойства коллоидных растворов

Эффект Тиндала



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

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

Уравнение Рэлея

Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт дифракции.

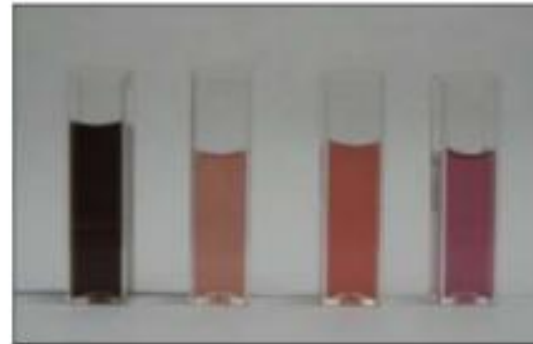
С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление - **эффект Тиндала**: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.



Электрические свойства коллоидных растворов

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

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



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

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



Электрофорез

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

Электрокинетический потенциал связан со скоростью электрофореза уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

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

ζ - величина электрокинетического потенциала, В;

η - вязкость среды, Н·с/м²;

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

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

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

H – напряженность электрического поля, В/м.

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

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

где:

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

t – время электрофореза, с.

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

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

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

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

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

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

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

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

Устойчивость коллоидных растворов.

Устойчивость коллоидных растворов

агрегативная

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

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

Все это обеспечивает высокую агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Кинетическая (седиментационная)

определяется способностью частиц противостоять действию силы тяжести.

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

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

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



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



Стадии коагуляции

1 стадия – скрытая коагуляция

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

2 стадия - явная коагуляция

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

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

$$k = k_{\delta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{Б}} T}\right) \quad \text{ИЛИ} \quad k = \frac{8k_{\text{Б}} T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{Б}} T}\right),$$

где k_{δ} – константа скорости быстрой коагуляции;

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

ΔE - потенциальный барьер;

$k_{\text{Б}}$ – константа Больцмана;

η - вязкость дисперсионной среды.

Время коагуляции

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

Время половинной коагуляции

время уменьшения числа агрегатов вдвое

$$t_k = \frac{1}{k n_0}.$$

n_0 - исходная концентрация системы

Задача 1.

Время половинной коагуляции золь иодида серебра при исходном содержании частиц в 1 м^3 , равном $3.2 \cdot 10^{14}$, составляет 11.5 с. Определите константу скорости коагуляции.

Решение

Для расчета используют формулу, связывающую константу скорости коагуляции с временем половинной коагуляции:

$$k = \frac{1}{n_0 t_{1/2}} = \frac{1}{3.2 \cdot 10^{14} \cdot 11.5} = 2.8 \cdot 10^{-16} \left(\frac{1}{\text{частиц} \cdot \text{с}} \right)$$

Строение мицелл коллоидных растворов и способы их образования

Мицеллой называется коллоидная частица с прилегающим к ней слоем ионов. Мицелла в целом электронейтральна, а коллоидная частица заряжена. Мицелла представляет собой сложный многокомпонентный агрегат переменного состава. Мицелла состоит из агрегата, адсорбированного слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбционного слоя противоионов и диффузного слоя противоионов.

Агрегат (ядро)

Потенциало-
определяющие
ионы

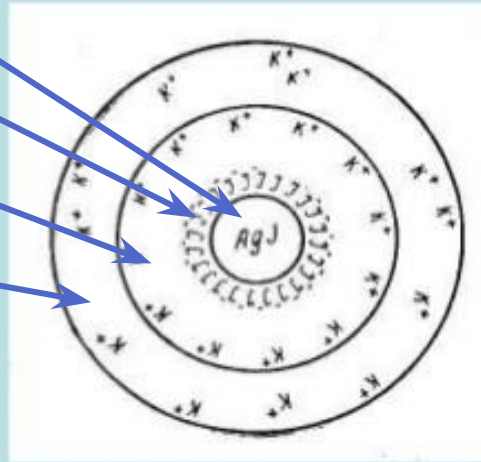
Адсорбционный
слой противоионов

Диффузный слой
противоионов

Коллоидная частица
(гранула): ядро с
противоионами
адсорбционного слоя

Мицелла: гранула с
противоионами
диффузного слоя

Строение коллоидных мицелл



Мицелла – частица дисперсной фазы вместе с ДЭС.

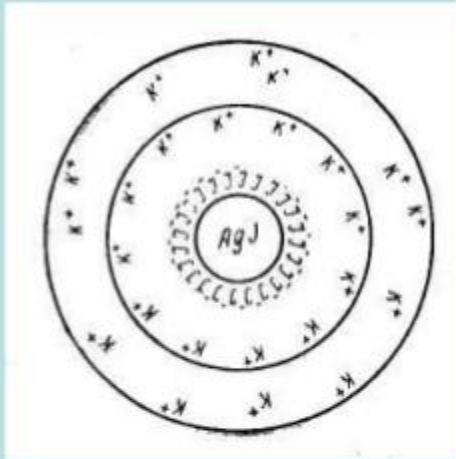
Внутренняя часть мицеллы - **агрегат**, состоящий из большого числа молекул или атомов м.р.с.

Агрегат электронейтрален, но адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **ПОИ**.

Правило Фаянса-Пескова:

«На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»



Агрегат вместе с ПОИ составляет ядро мицеллы. Заряженное ядро мицеллы, притягивает ПИ из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой.

Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют гранулу или коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

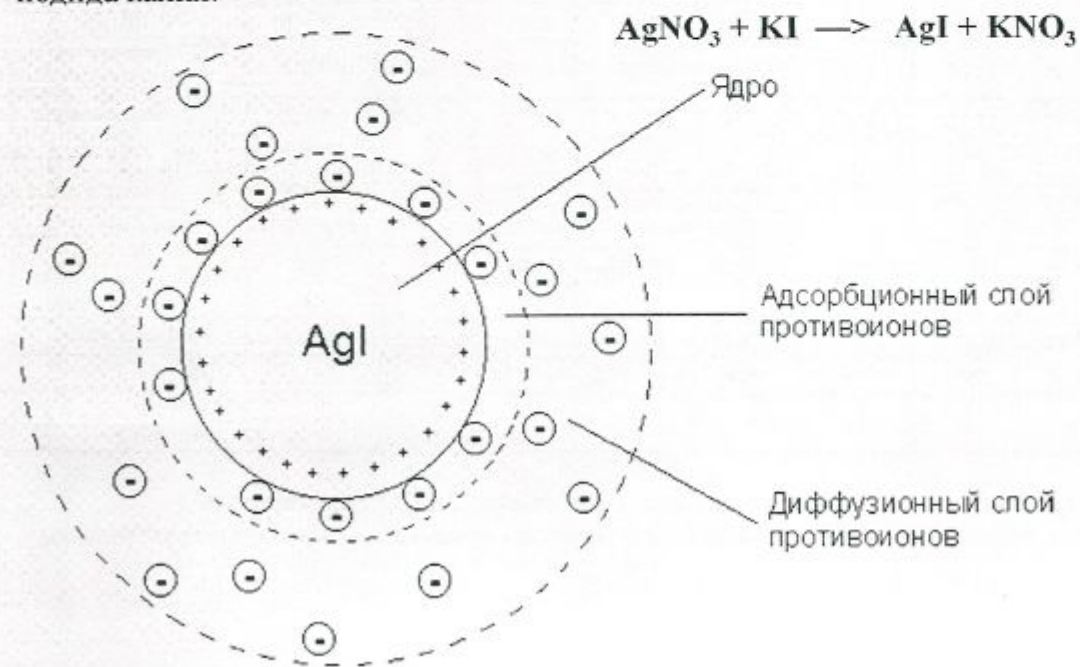
Коллоидную частицу окружают ПИ диффузной слоя – остальная часть ПИ, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром.

В целом образуется мицелла. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Причины возникновения электрического заряда на дисперсных частицах

При контакте двух конденсированных фаз свойства поверхностного слоя каждой фазы под воздействием второй фазы изменяются. В результате поверхностные слои жидкостей и твердых тел по структуре, физическим и химическим свойствам значительно отличаются от внутреннего объема этих фаз. Толщина поверхностного слоя обычно составляет от долей до единиц нанометра. Обычно частицы дисперсной фазы в жидкой среде несут на своей поверхности электрический заряд и двойной электрический слой (ДЭС).

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы.

Реагентные методы очистки воды

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Устойчивость – неизменность во времени основных параметров дисперсной системы: степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей устойчивости и последующим разделением фаз.

Коагуляция зольей электролитами

Правила электролитной коагуляции

- Все электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию зольа.

- **Правило знака заряда:** коагуляцию зольа вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы.

Этот ион называют *ионом-коагулятором*.

- Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).

Порог коагуляции (γ , $C_{кр}$) – наименьшая концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

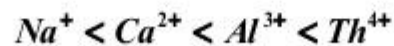
$$\gamma(C_{кр}) = \frac{V \cdot C}{W}$$

Коагулирующая способность (P) – величина, обратная порогу коагуляции

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

• **Влияние заряда иона-коагулятора (правило Шульце-Гарди):** коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора

$$\gamma = k \cdot (1/z^6) \quad (1)$$



→ возрастание коагулирующей способности →

26

В соответствии с уравнением (1), соотношение порогов коагуляции для трех-, двух- и одновалентных ионов равно (**правило значности**):

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = (1/3^6) : (1/2^6) : (1/1^6) = 729 : 11 : 1$$

Следовательно, коагулирующая способность трёхзарядного иона в 729 раз выше коагулирующей способности однозарядного иона.

Пример решения задания

Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

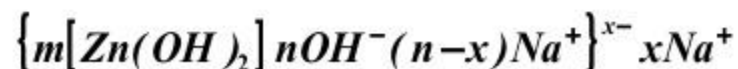
| | | | | |
|-------------------|-------|---------|----------|--------------|
| Электролит | KCl | KNO_3 | $BaCl_2$ | $Al(NO_3)_3$ |
| γ , моль/л | 5,2 | 5,1 | 0,08 | 0,007 |

Решение: Определим знак заряда частиц золя.

Так как анионы всех электролитов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, то коагуляцию золя вызывают катионы электролитов.

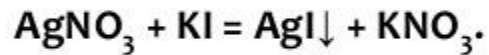
В данном случае: чем выше заряд катиона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы отрицательный.

Следовательно, ПОИ – OH^- , ПИ – Na^+ .



Образование коллоидной мицеллы за счет избирательной адсорбции избыточных ионов

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



Здесь возможны 2 случая:

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

Правило Панета - Фаянса

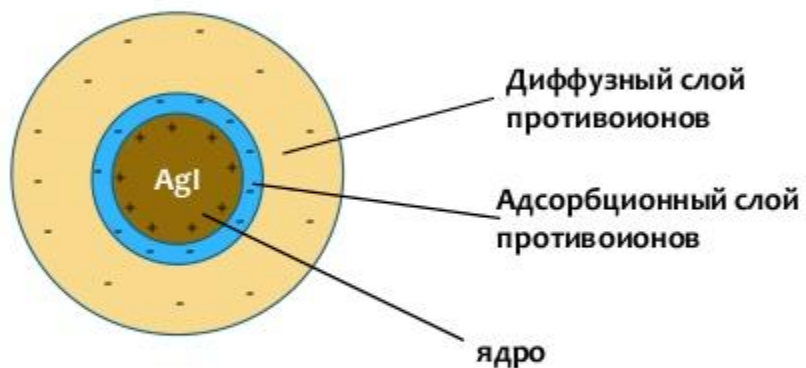
**Потенциалопределяющий ион
должен отвечать двум
требованиям:**

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

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



Ag^+ - потенциалопределяющий ион



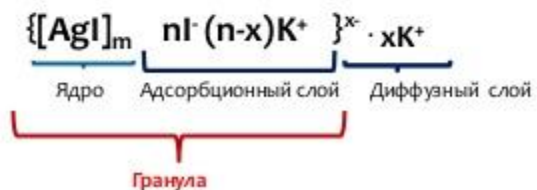
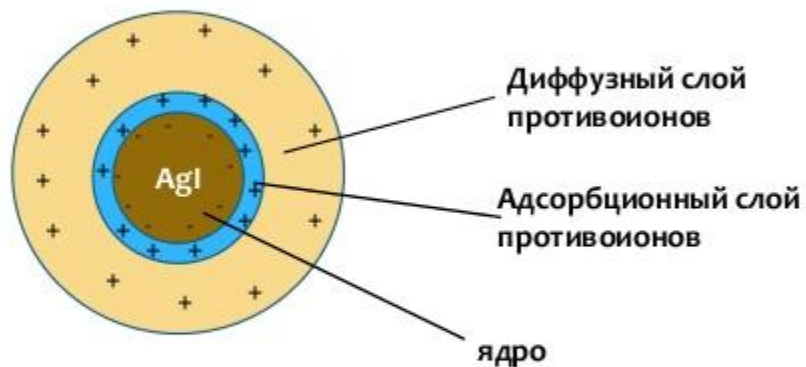
Гранула заряжена положительно.

В целом мицелла электронейтральна

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

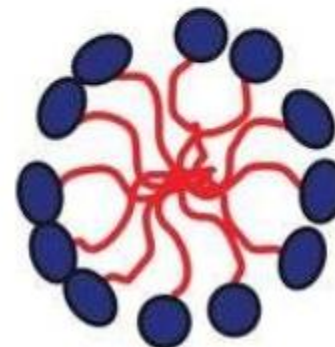
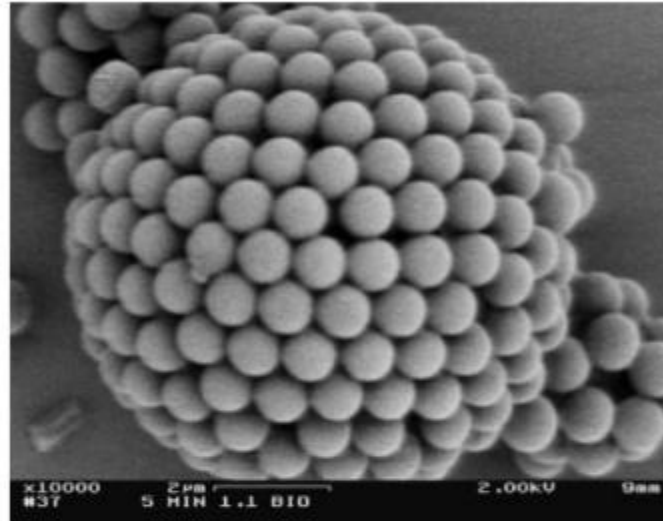
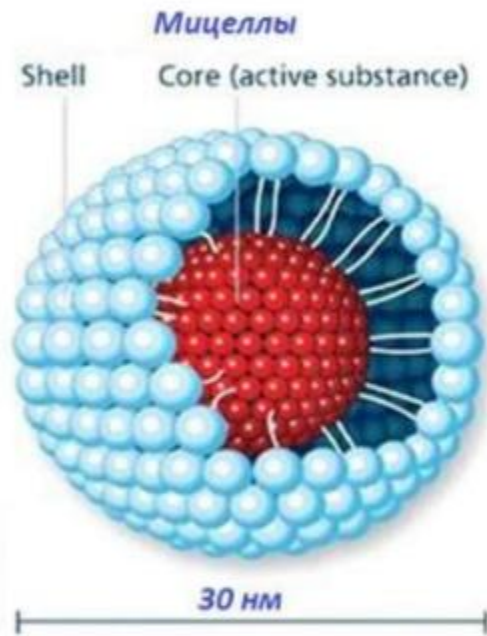


I⁻ - потенциалоопределяющий ион



Гранула заряжена отрицательно.

В целом мицелла электронейтральна



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

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

$\zeta < \epsilon$.

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

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

η - вязкость среды;

D - диэлектрическая const среды;

E - градиент электрического поля;

u - средняя скорость частиц под действием электрического тока.

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

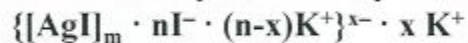
Значение ζ зависит от количественного распределения противоионов между вторым адсорбционным слоем и диффузионным слоем.

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

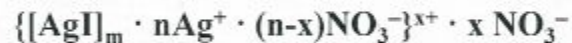
Строение коллоидной мицеллы йодида серебра

Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя йодида серебра, полученного в избытке йодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя йодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:



Различают три основных механизма образования ДЭС на поверхности твердых тел:

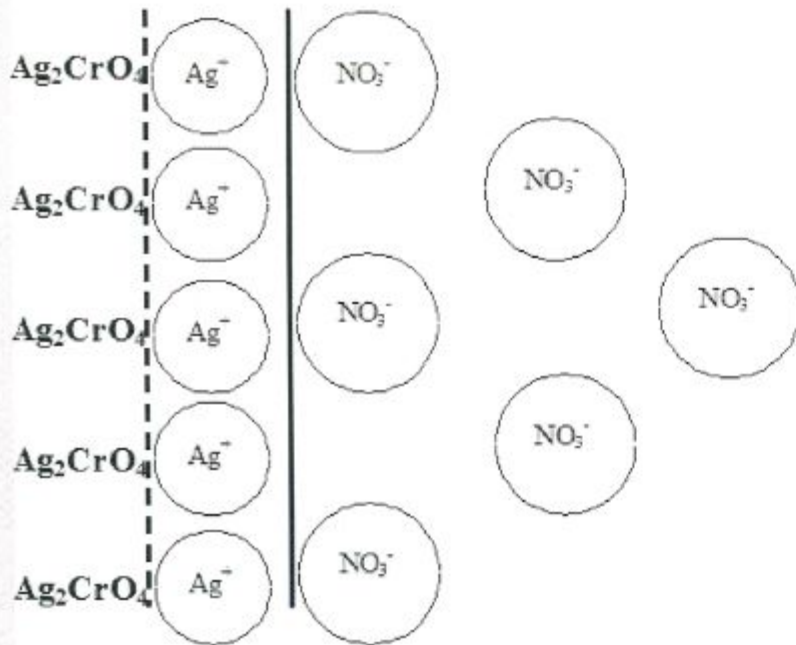
1) обменный, 2) адсорбционно-сольватный, 3) ионизационный

Наиболее распространенный механизм образования ДЭС связан с самопроизвольным переходом ионов из одной фазы в другую в результате обменных взаимодействий.

В зависимости от соотношения значений химических потенциалов потенциалобразующих компонентов гетерогенной системы в растворе μ_i^s и поверхностном слое μ_i^l возможны два типа обменных механизмов образования ДЭС.

Если $\mu_i^s < \mu_i^l$, то выравнивание химических потенциалов происходит в результате адсорбции потенциалобразующего компонента в поверхностном слое. Например, в гетерогенной системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата серебра, ионы Ag^+ адсорбируются на поверхности фазы Ag_2CrO_4 , а нитрат-ионы достраивают двойной электрический слой.

Обменный механизм образования двойного электрического слоя

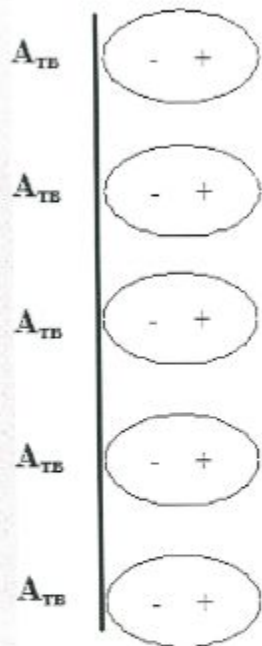


В этом случае формирование ДЭС заключается в ассоциативном переходе потенциалобразующих ионов из раствора на границу раздела фаз. При отсутствии потенциалобразующих ионов в растворе образование двойного электрического слоя происходит в результате диссоциативного перехода ионов из твердой фазы в раствор, что связано с различным сродством компонентов твердого тела к растворителю. Например, в системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата калия, ионы Ag^+ из фазы Ag_2CrO_4 вследствие их высокой степени гидратации переходят в раствор в большем количестве, чем хромат-ионы. При этом поверхность твердой фазы приобретает отрицательный заряд, а ионы K^+ , образующиеся при диссоциации нитрата калия, достраивают ДЭС.

При диссоциативном переходе $\mu_1^s > \mu_1^l$, и формирование двойного электрического слоя происходит за счет преимущественного растворения одного из компонентов твердой фазы.

Существуют и другие механизмы образования двойного электрического слоя. В частности, формирование ДЭС возможно в результате специфической адсорбции ионов или ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) из раствора. Так, введение в водную суспензию металла добавок хлорида натрия приводит к накоплению на поверхности твердой фазы отрицательного заряда, связанного с избирательной адсорбцией ионов Cl^- , который компенсируется катионами Na^+ из объема раствора, и на границе раздела фаз формируется двойной электрический слой. При адсорбции ионогенных ПАВ из водных растворов анионы ПАВ адсорбируются на твердой поверхности, а противоионы интенсивно взаимодействующие с растворителем, достраивают ДЭС. Данный механизм называется *адсорбционным*.

Адсорбционно-сольватный механизм образования двойного электрического слоя



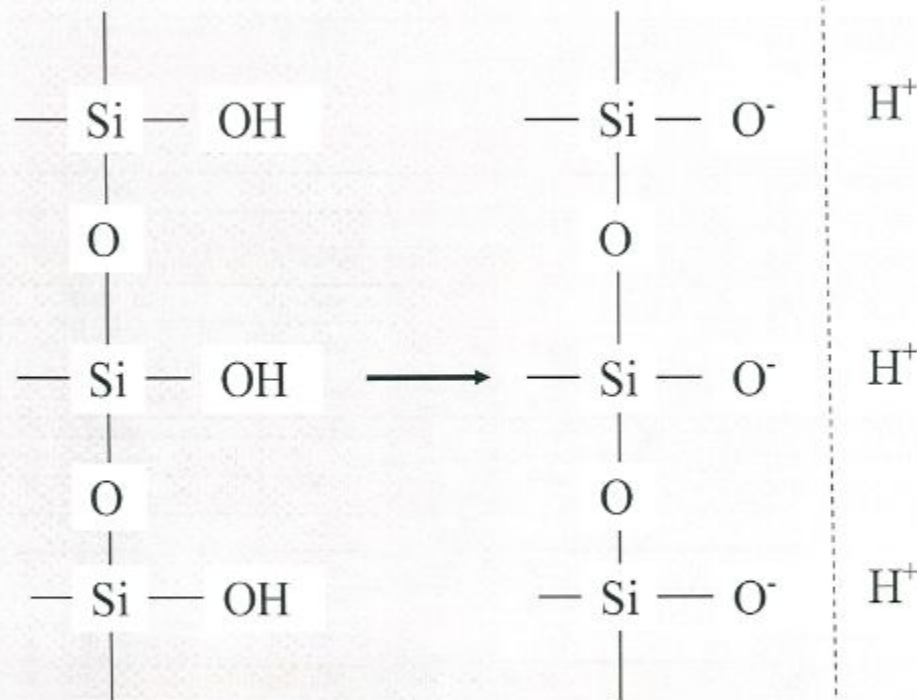
Если компоненты, составляющие фазы гетерогенной системы, не способны обмениваться электрическими зарядами, то двойной электрический слой образуется по адсорбционно-сольватному механизму. Полярные молекулы растворителя, сольватируя поверхность твердого тела, определенным образом ориентируются в поверхностном слое и создают на границе раздела фаз определенный электрический заряд. Структура адсорбционно-сольватного ДЭС схематично изображена на рисунке. В образовании ДЭС по адсорбционно-сольватному механизму могут принимать участие также и неполярные молекулы, способные поляризоваться под действием поля поверхности. Для определения знака заряда поверхности в адсорбционно-сольватном ДЭС можно использовать правило Кена, согласно которому из двух взаимодействующих фаз положительно заряжается та, которая характеризуется большей диэлектрической проницаемостью. Поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Обменный и адсорбционный механизмы образования ДЭС вызывают формирование ионных структур двойного электрического слоя на твердых поверхностях.

Совокупность двух поверхностных слоев при контакте конденсированных фаз называется межфазным слоем.

Поверхностные слои, отличающиеся по структуре и физико-химическим свойствам, возникают и на границе твердого тела или жидкости с газом. Однако поскольку газы не имеют структуры, изменения, обусловленные ориентационной перестройкой молекул, затрагивают только поверхностные слои жидкости или твердого тела. Когда две коллоидные частицы, находящиеся в дисперсионной среде, сближаются, вначале они разделены толстым слоем жидкости, который постепенно утончается и в результате становится очень тонким.

Ионизационный механизм образования двойного электрического слоя



Ионизация молекул вещества твердой фазы за счет диссоциации поверхностных ионогенных групп под влиянием полярной дисперсионной среды приводит к образованию ДЭС. Например, в результате взаимодействия с водой на поверхности кремнезема (SiO_2) образуются силанольные группы $-\text{SiOH}$ по реакции:

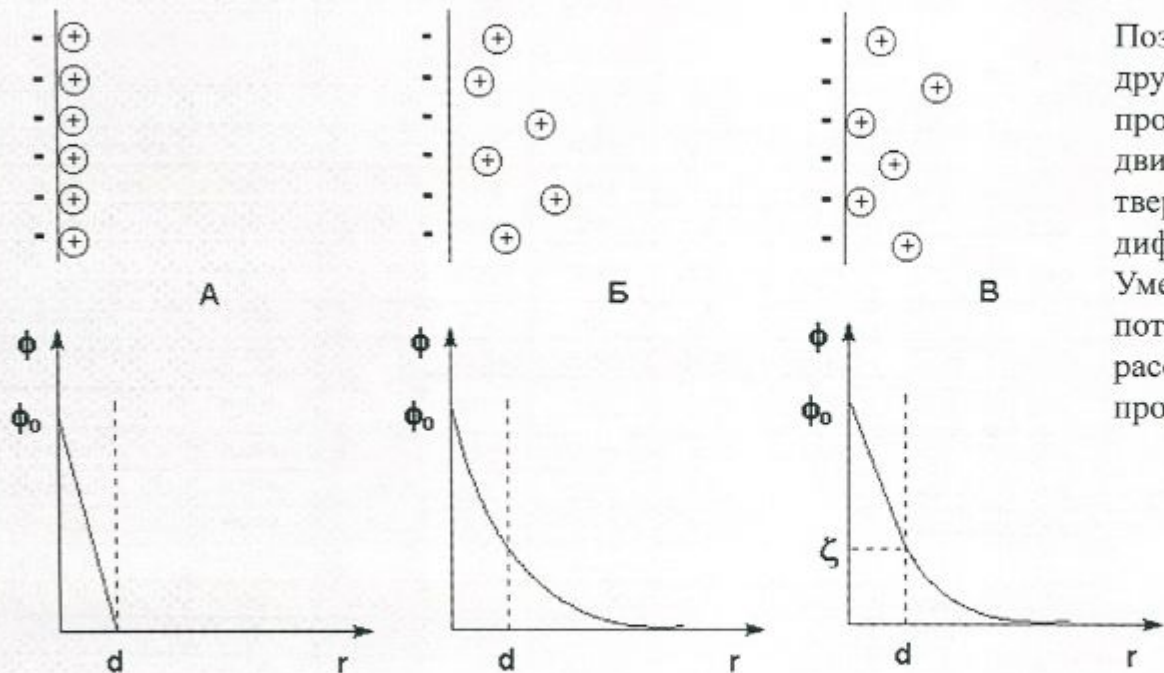
$$2(-\text{SiO}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(-\text{SiOH}) + \text{OH}^-$$
 Возникшее поверхностное соединение - поликремнекислота - способно к частичной диссоциации в воде по кислотному типу:

$$\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$$
 Образующиеся ионы H^+ (H_3O^+) переходят в жидкую фазу, но, вследствие, кулоновского взаимодействия с ионами $-\text{SiO}^-$ образуют внешнюю обкладку в растворе у поверхности твердой фазы

Возникает ДЭС с внутренней обкладкой (определяющей отрицательный знак $\Delta\phi$), состоящей из $-\text{SiO}^-$. Потенциалообразующими ионами (ПОИ) в этом случае будут ионы, влияющие на степень диссоциации SiOH -групп, а именно H^+ и OH^- , активности которых в растворе, как и для AgI , связаны величиной ионного произведения H_2O : $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14}$. Ионы OH^- способствуют диссоциации, H^+ - подавляют ее. С ростом pH уменьшается величина $a(\text{H}^+)_{\text{ж}}$ и $\mu(\text{H}^+)_{\text{ж}}$ и возрастает неравенство $\mu(\text{H}^+)_{\text{т}} > \mu(\text{H}^+)_{\text{ж}}$, определяющее переход ионов H^+ в раствор.

Двойной электрический слой

Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ζ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (А):



Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС ζ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (Б).

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение.

Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом. Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

Теория двойного электрического слоя Гельмольца

В теории Гельмгольца толщина ДЭС принимается равной радиусу противоионов, а поверхностная плотность заряда q_s связана с компенсирующей плотностью заряда противоионов q_l соотношением:

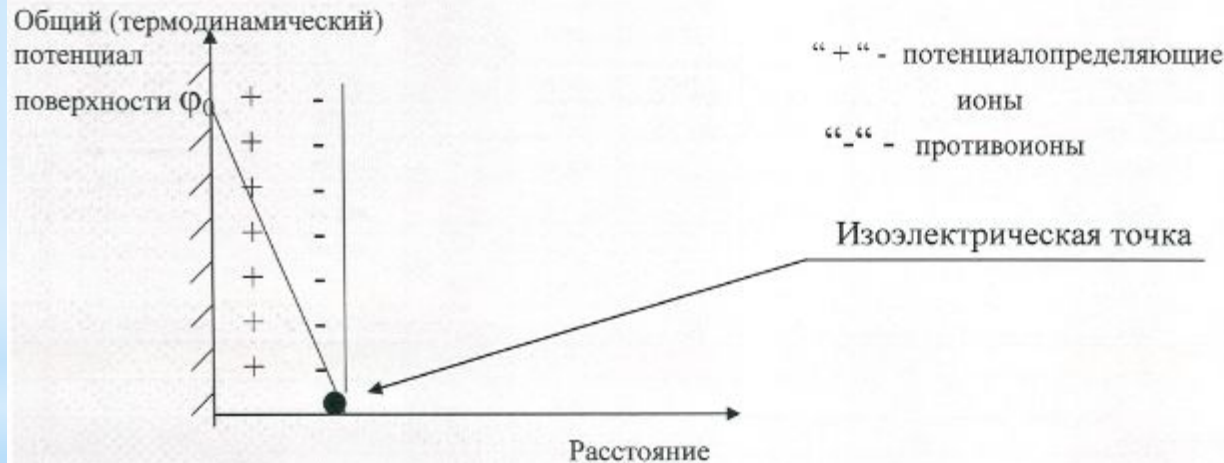
$$q_s = -q_l$$

Зависимость потенциала φ_x от расстояния x можно описать уравнением для плоского конденсатора:

$$\varphi_x = \varphi_0 - \frac{x}{\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_x}$$

ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м,

где C_x - емкость двойного электрического слоя.



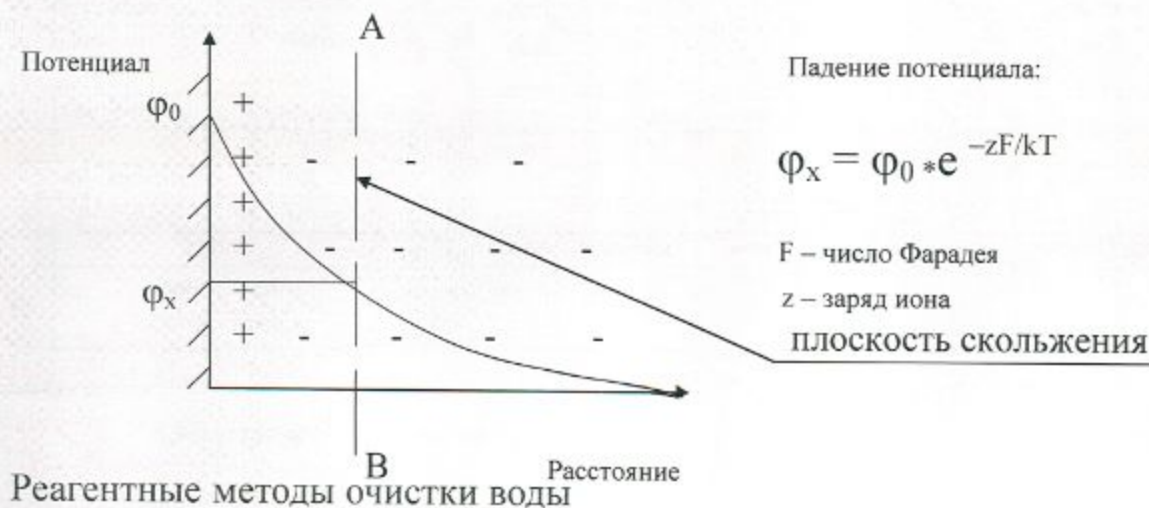
Теория Гельмгольца позволила найти численные значения емкости двойного электрического слоя, которые оказались близки к экспериментально измеренным величинам. Однако данное приближение не может объяснить особенности формирования и некоторые физико-химические свойства ДЭС, в частности, зависимость потенциала поверхности от концентрации электролитов и температуры, так как не учитывает возможность теплового движения ионов в растворе.

Согласно положениям теории Гельмгольца, можно провести аналогию распределения потенциала и заряда в двойном электрическом слое и плоском конденсаторе. Обкладки подобного конденсатора совпадают с плоскостями, одна из которых проходит через межфазную поверхность, а другая - через центры тяжести противоионов, взаимодействующих с поверхностью за счет электростатических сил и дестраивающих ДЭС.

Теория двойного электрического слоя Гуи-Чепмена

В реальных условиях распределение плотности зарядов в двойном электрическом слое определяется не только энергией электростатических взаимодействий, которые зависят от потенциала границы раздела фаз φ_0 , а также и энергией теплового движения ионов, стремящейся равномерно распределить частицы в объеме фазы. Рассмотрение теории строения ДЭС с учетом состояния ионов в растворе проведено в теории Гуи-Чэпмена.

Согласно теории Гуи-Чэпмена, ДЭС твердой поверхности имеет диффузное строение. В данной модели объемная плотность заряда и, соответственно, концентрация противоионов равномерно снижаются при удалении от поверхности согласно равновесному балансу энергий электростатического притяжения и теплового движения в различных точках ДЭС. Зависимость потенциала двойного электрического слоя от расстояния, соответствующая теории Гуи-Чэпмена, представлена на рис.46. С учетом того, что распределение концентрации противоионов в диффузном ДЭС подчиняется закону Максвелла-Больцмана, Гуи и Чэпмен вывели уравнение, описывающее распределение потенциала и плотности заряда в двойном электрическом слое. С позиций теории Гуи-Чэпмена объясняется зависимость потенциала и заряда ДЭС от концентрации электролита и температуры. Однако теория диффузного ДЭС не позволяет интерпретировать известные экспериментальные факты, связанные с перезарядкой твердых поверхностей под действием электролитов, а результаты расчетов в рамках данной теории дают численные значения емкости ДЭС, не совпадающие с опытными данными.

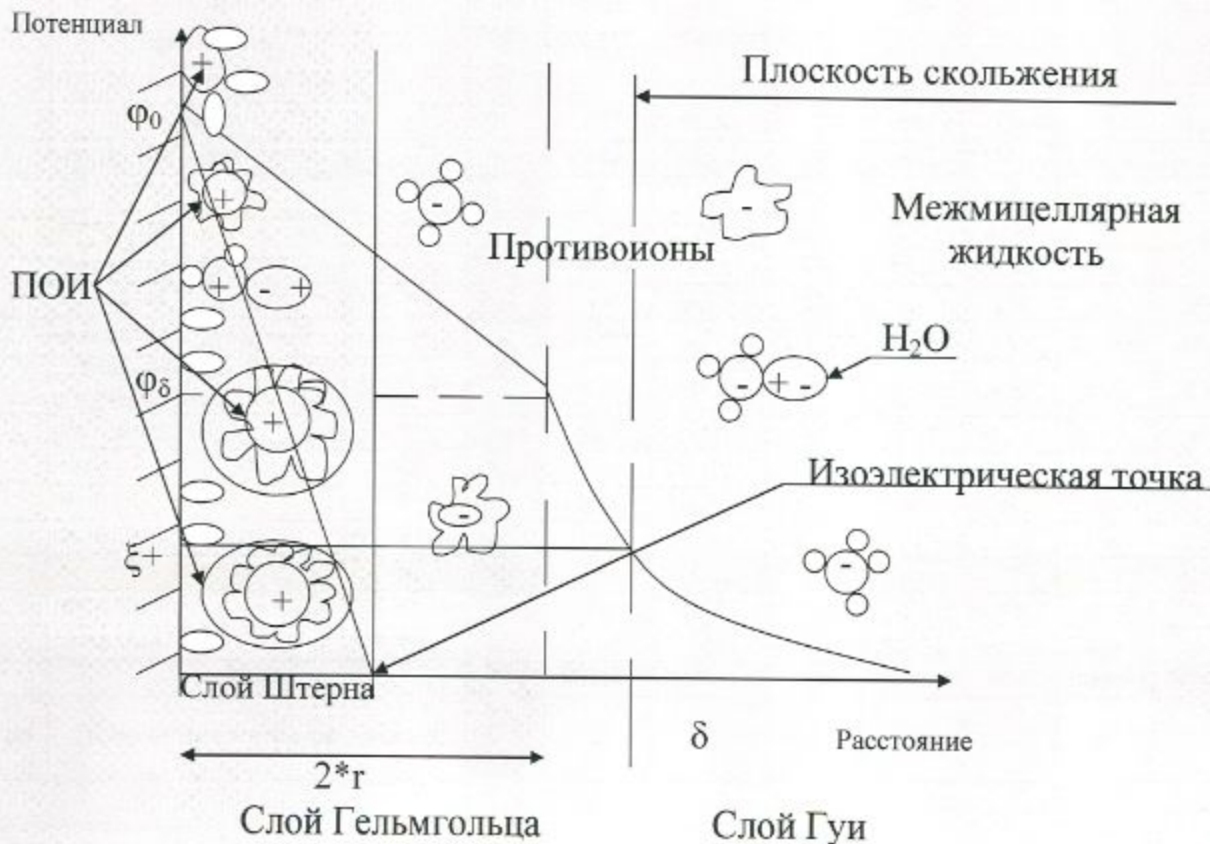


Из анализа теорий Гельмгольца и Гуи-Чэпмена следует, что каждая из них дает наиболее хорошее согласование с экспериментальными данными в том случае, когда другая дает неверные результаты. Поэтому современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях адсорбционной теории Штерна, которая сочетает достоинства подходов Гельмгольца и Гуи-Чэпмена.

Теория двойного электрического слоя Штерна

Теория Штерна базируется на следующих положениях:

- 1) двойной электрический слой на твердых поверхностях состоит из плотной и диффузной частей,
- 2) в плотной части ДЭС, строение которой аналогично слою Гельмгольца. Противоионы могут быть адсорбированы на границе раздела фаз как за счет действия кулоновских сил, так и сил межмолекулярного взаимодействия и специфических адсорбционных сил.



Слой противоионов состоит из двух частей: 1 – притягивается к межфазной поверхности, 2 – находится в диффузионной части за счет дальнодействующих адсорбционных сил.

Адсорбционное равновесие противоионов в плотной части описывается изотермой Ленгмюра, а потенциал линейно падает с расстоянием. Электродный потенциал на границе плотной части ДЭС толщиной δ , обозначенный на рисунке Φ_δ , можно найти из уравнения:

$$\Phi_\delta = \Phi_0 - \frac{\delta}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_s}$$

где C_s – емкость плотной части ДЭС

В теории двойного электрического слоя плотная часть называется также слоем Гельмгольца.

Теория двойного электрического слоя Штерна

3) в диффузной части ДЭС, строение которой аналогично слою Гуи, в результате совместного действия энергии кулоновского притяжения заряженной поверхности и диффузии противоионов, выравнивающей изменение их концентрации в приповерхностном слое, устанавливается равновесное распределение с падающей концентрацией ионов и потенциала с расстоянием. Изменение концентрации противоионов в диффузном слое соответствует закону распределения Максвелла-Больцмана:

$$C_i = C_i^0 \exp\left[-\frac{Z_i F}{RT} \cdot \varphi\right] \quad C_i = C_i^0 \exp\left[\frac{Z_i F}{RT} \cdot \varphi\right] \quad (1),$$

где индексы «i» и «j» относятся к противоионам и потенциалопределяющим ионам соответственно, $Z_i F \cdot r$ и $Z_j F \cdot r$ - работа по переносу 1 г-моля ионов с данной эквипотенциальной поверхности ДЭС в бесконечность; c_i^0 и c_j^0 - концентрации ионов в объеме раствора.

4) суммарная плотность заряда на твердой поверхности q , складывается из плотности зарядов в слое Гельмгольца q_{ads} и диффузной q_{dif} части ДЭС:

$$q_s = -q_l = q_{ads} + q_{dif} \quad (2),$$

а общая емкость ДЭС состоит из последовательно соединенных емкостей плотной и диффузной частей.

5) ионы рассматриваются в виде частиц с конечным размером, а концентрация ионов одного знака в соответствии с правилом электронейтральности равна концентрации противоионов.

Теория Штерна позволила получить уравнения, описывающие распределение потенциала в двойном электрическом слое, и с единых позиций интерпретировать закономерности процессов потенциалообразования на твердых поверхностях.

Штерн в своей теории: 1) учел размеры ионов, 2) учел дальное действие ван-дер-ваальсовых сил притяжения, удерживающих противоионы вблизи поверхности.

Вывод основного уравнения теории Штерна

$$l_{эф} = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{4F^2 I}\right)} \quad (26)$$

Эффективная толщина ДЭС зависит от температуры, природы растворителя и концентрации ионов в растворе. Вместе с плотностью зарядов данный параметр оказывает существенное влияние на распределение потенциала в ДЭС.

Эффективная толщина двойного слоя уменьшается с ростом концентрации электролита и возрастает с повышением температуры. I – ионная сила раствора, $I = 1/2\sum C_o Z_i$, F – постоянная Фарадея,

Причины коагуляции



1.Изменение температуры.

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



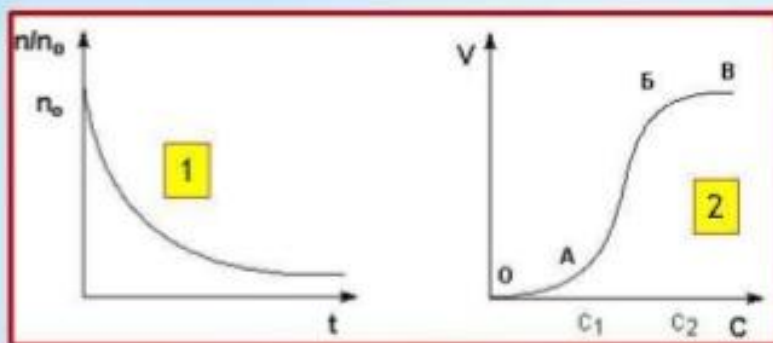
2. Механическое воздействие

- встряхивание,
- перемешивание.

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

3. Добавление раствора электролита

Коагуляционные кривые



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

2 - зависимость скорости коагуляции V от концентрации электролита C

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

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

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

4. Сливание коллоидных растворов с противоположно заряженными частицами.

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



Правила электролитной коагуляции

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

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

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

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

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

Первое правило коагуляции

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

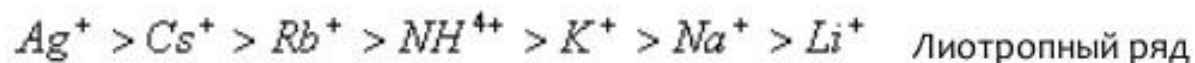
Этот ион называют **ионом-коагулянтом**.

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

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

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

Для однозарядных неорганических катионов коагулирующая способность убывает в следующем порядке:



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

Расчет порогов коагуляции

Задача

Чтобы вызвать коагуляцию 10,0 мл гидрозоля $Fe(OH)_3$, полученного гидролизом хлорида железа (III), прилили растворы следующих электролитов:

| Электролит | $NaNO_3$ | Na_2SO_4 | Na_3PO_4 |
|--------------------|----------|------------|------------|
| $V, \text{мл}$ | 8,0 | 12 | 1,0 |
| $C, \text{моль/л}$ | 1,0 | 0,01 | 0,01 |

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы, если стабилизатором золя является электролит $FeOCl$.

Решение:

1. Рассчитаем порог коагуляции каждого электролита

$$\gamma_{NaNO_3} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{8,0 \text{ мл} \cdot 1,0 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,8 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_{Na_2SO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{12,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,012 \text{ моль/л}$$

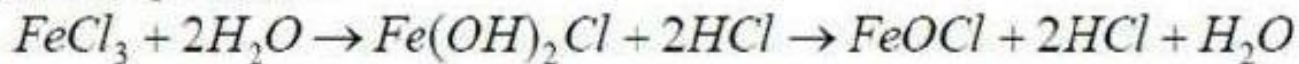
$$\gamma_{Na_3PO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{1,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,001 \text{ моль/л}$$

2. Определим знак заряда частиц золя:

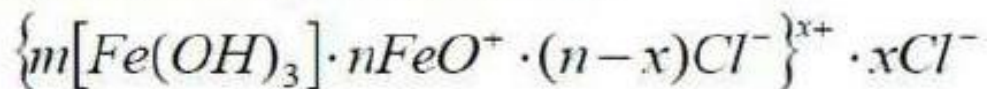
Так как катионы всех электролитов - коагуляторов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, что не соответствует правилу Шульце - Гарди, следовательно, коагуляцию золя вызывают не катионы, а анионы электролитов. В данном случае получается: чем выше заряд аниона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце - Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы положительный.

3. Запишем формулу мицеллы золя гидроксида железа, стабилизированного $FeOCl$.

При гидролизе хлорида железа (III) возможно протекание следующих реакций:



Формула мицеллы будет иметь вид:



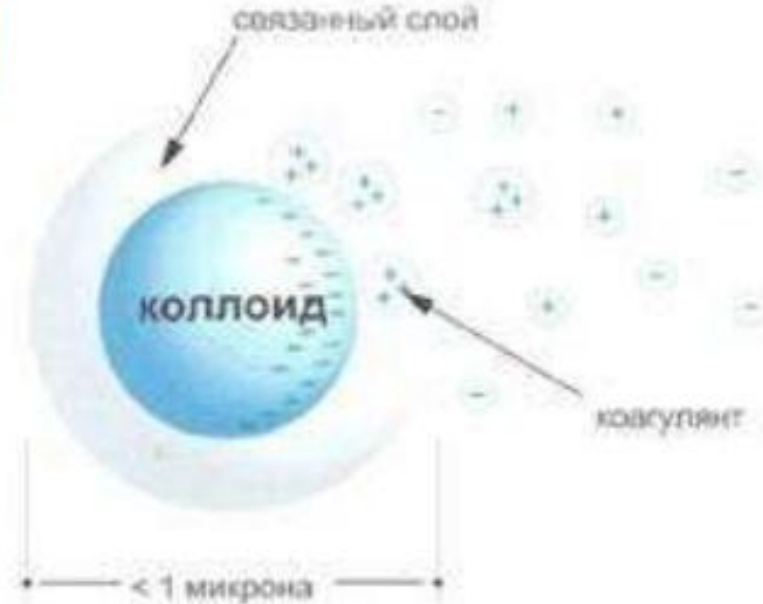


Механизмы дестабилизации коллоидной взвеси

1. Нейтрализация заряда

Положительно заряженные коагулянты нейтрализуют отрицательный заряд, окружающий коллоидные частицы.

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



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

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

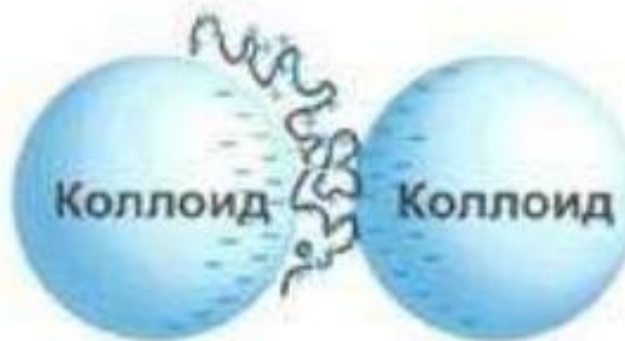
2. Химическое связывание

Образованию хлопьев способствует полимерная природа коагулянтов.

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



начало адсорбции



начало коагуляции

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

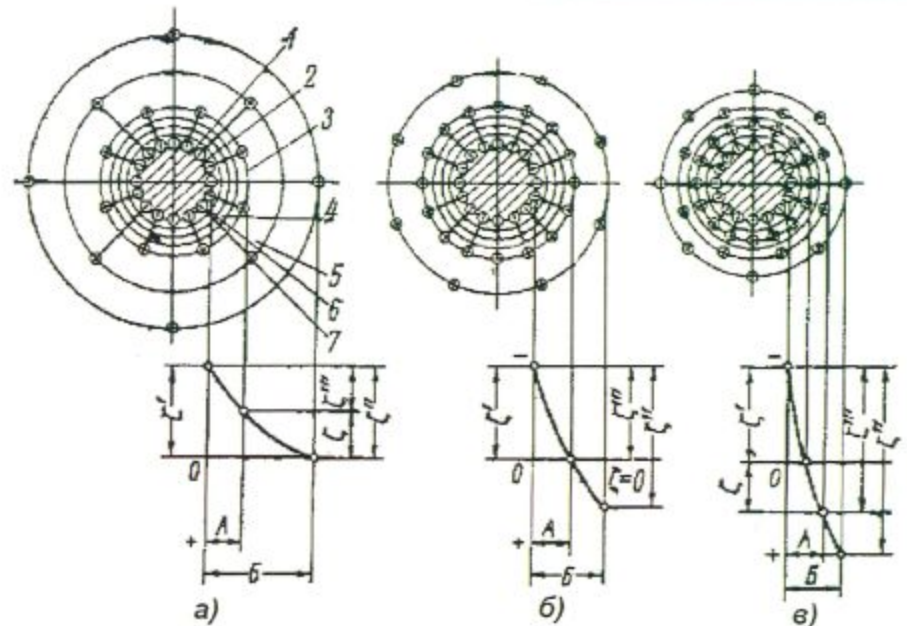
Физико-химические основы процесса коагуляции

Коагуляцией называют процесс дестабилизации коллоидных частиц путем добавления химического реагента, называемого **коагулянтом**, приносящего в коллоидную среду многовалентные катионы, которые могут быть как свободными, так и связанными с органической макромолекулой (катионные полиэлектролиты).

Коллоидные частицы, содержащиеся в воде, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания объясняются тем, что однородные коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Наличие электрических зарядов объясняется следующими причинами. Каждая коллоидная частица обладает весьма значительной адсорбционной способностью, благодаря чему она адсорбирует из раствора ионы электролитов одного знака, которые распределяются равномерно по ее поверхности, образуя адсорбционный слой. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется гранулой. Ввиду наличия у гранулы электрического заряда вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака (противоионы). Противоионы не связаны прочно с гранулой; они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузный слой, в котором концентрация противоионов уменьшается по мере удаления от гранулы. Гранула вместе с диффузным слоем называется мицеллой.

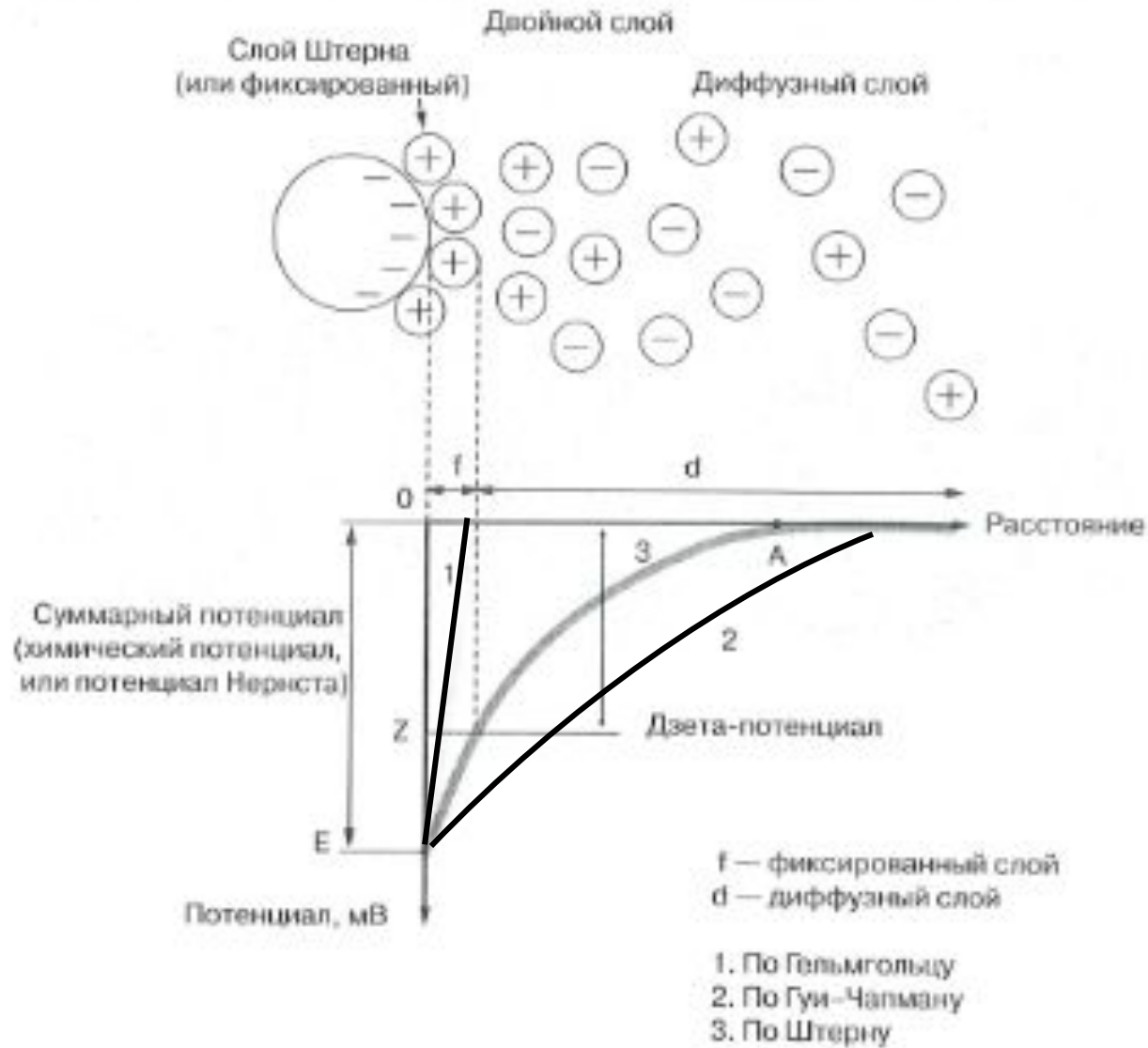
Схема строения коллоидной мицеллы:

- 1 - ядро коллоидной частицы;
 - 2 - адсорбционный слой;
 - 3 - поверхность скольжения;
 - 4 - двойной электрический слой толщиной A ;
 - 5 - диффузионный слой толщиной B ;
 - 6 - адсорбированные ионы;
 - 7 - противоионы;
- а - состояние мицеллы, при котором коллоидная частица имеет отрицательный заряд;
б - состояние мицеллы, при котором коллоидная частица не имеет заряда;
в - состояние мицеллы, при котором знак заряда коллоидной частицы переменяется с отрицательного на положительный.



Реагентные методы очистки воды

Физико-химические основы процесса коагуляции



Физико-химические основы процесса коагуляции

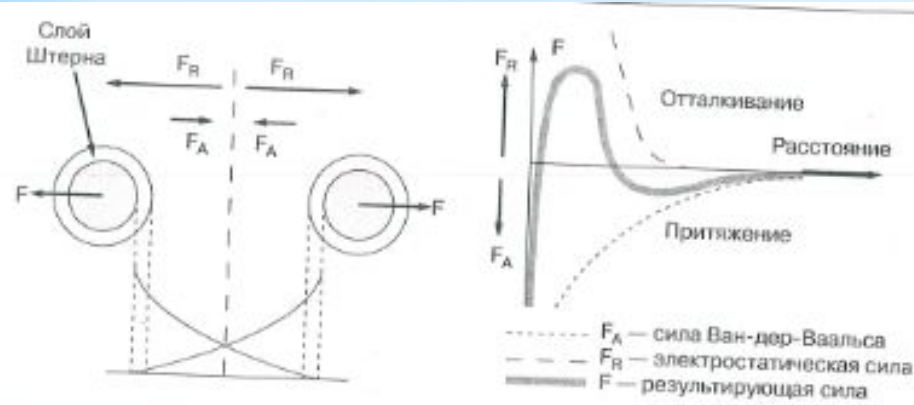


Рис. 2. Устойчивость коллоидной суспензии

Когда две коллоидные частицы приближаются друг к другу, они подвергаются воздействию двух сил, имеющих различную природу и противоположную направленность:

- сила притяжения Ван-дер-Ваальса (F_A), зависящая от удельной поверхности и массы коллоидной частицы, а также от природы среды, в которой она находится;
- сила электростатического отталкивания (F_R), зависящая от поверхностного заряда частиц и тем самым от их дзета-потенциала.

Результирующая двух этих сил $\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R$ значительно превышает по величине силу Ван-дер-Ваальса, которой поэтому можно пренебречь, и вместе с тем определяет направление процесса в сторону агрегации (слипания) частиц (при условии, что $F_A > F_R$ (по абсолютной величине) или в сторону их взаимного отталкивания, если $F_R > F_A$). Второй случай реализуется в природной воде, что и определяет устойчивость коллоидных суспензий.

Изменение результирующей силы создает некий «энергетический барьер» вблизи частиц. Чтобы нарушить устойчивость суспензии (осуществить коагуляцию), необходимо уменьшить силы электростатического отталкивания, что приводит к необходимости нейтрализации поверхностных зарядов коллоидных частиц: именно это и получают, добавляя в воду так называемые коагулянты.

Согласно теории двойного слоя оптимальная коагуляция может быть реализована путем введения реагента, позволяющего свести к нулю величину дзета-потенциала.

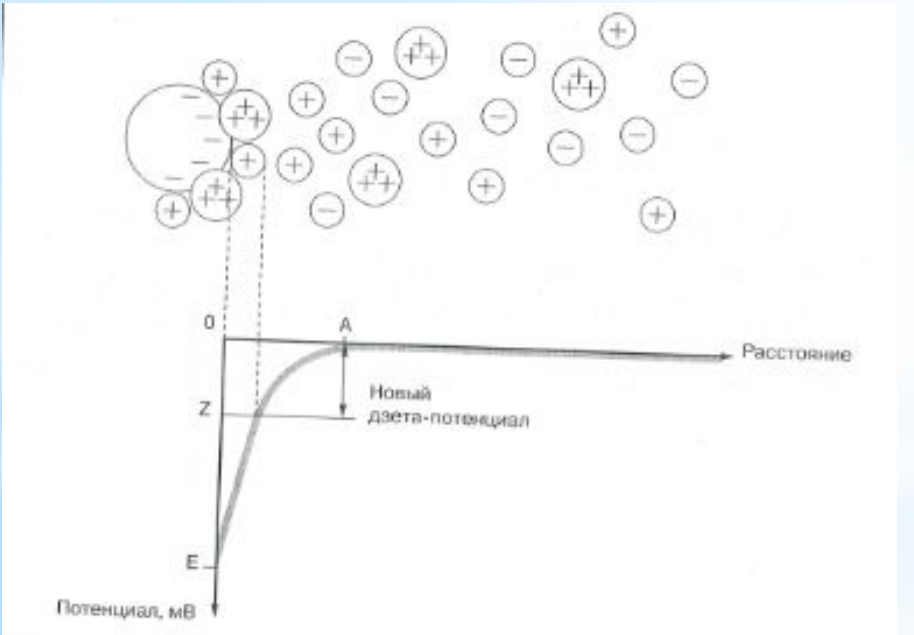
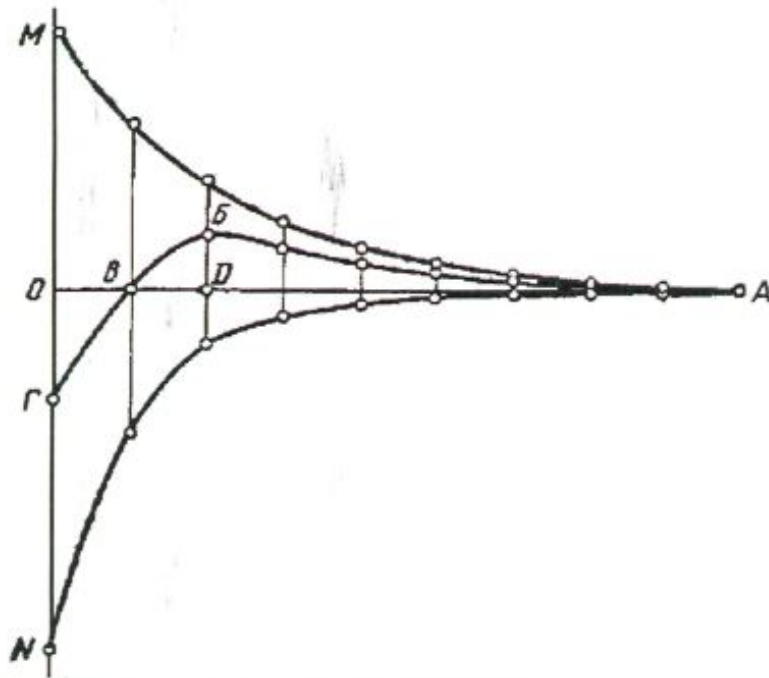


Рис. 3. Исходная вода с добавкой коагулянта (частичная коагуляция)

Физико-химические основы процесса коагуляции

При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из потенциалобразующих ионов и противоионов адсорбционного слоя, содержащихся в оболочке воды, окружающей частицу. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы. Благодаря этому частица, потеряв часть противоионов, приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы, но меньший по сравнению с ним по величине. Граница между двойным слоем и остальной частью диффузного слоя называется поверхностью скольжения коллоидной частицы в растворе.



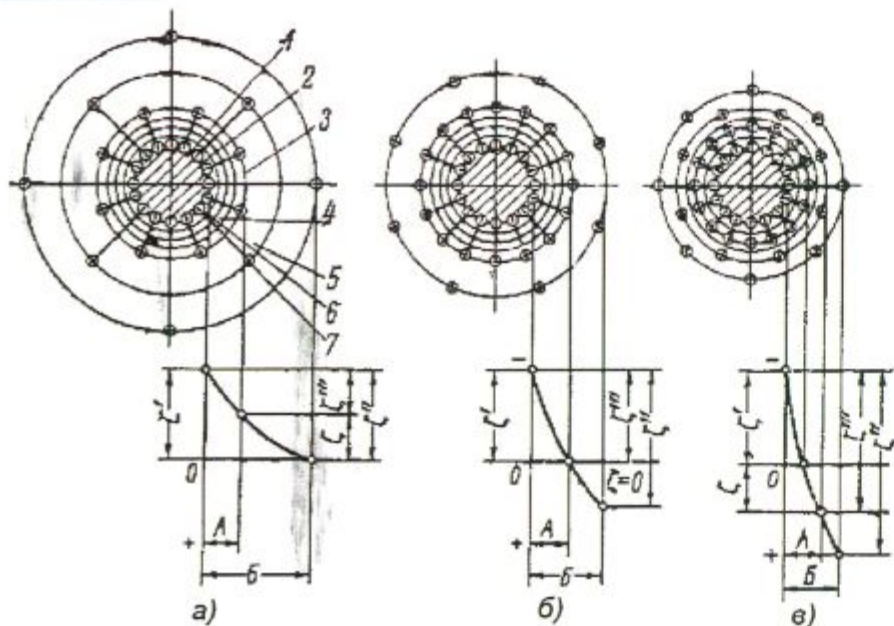
Зависимость взаимодействия сил отталкивания и притяжения от расстояния между коллоидными частицами:

- OA - расстояние между коллоидными частицами;
- AM - кривая отталкивания; AN - кривая притяжения;
- ABBG - результирующая кривая взаимодействия коллоидных частиц; BD - «силовой барьер».

При уменьшении расстояния между частицами сначала действует результирующая сила взаимного отталкивания, возрастающая до своей максимальной величины в точке Б, после которой она уменьшается до нуля в точке В, а затем результирующая сила взаимного притяжения, возрастающая до своей наибольшей величины в точке Г при расстоянии между частицами, равном нулю.

Для того чтобы произошла коагуляция, т. е. взаимное притяжение и слипание движущихся частиц, они должны преодолеть максимальную результирующую силу отталкивания - «силовой барьер» БД. Чем выше «силовой барьер», тем труднее его преодолеть и вызвать коагуляцию. Чем меньше величина электрических зарядов, тем меньше сила взаимного отталкивания, тем ниже «силовой барьер». Снижение величины зарядов частиц может быть достигнуто увеличением концентрации противоионов в растворе путем добавления к этому раствору соответствующих электролитов.

Физико-химические основы процесса коагуляции

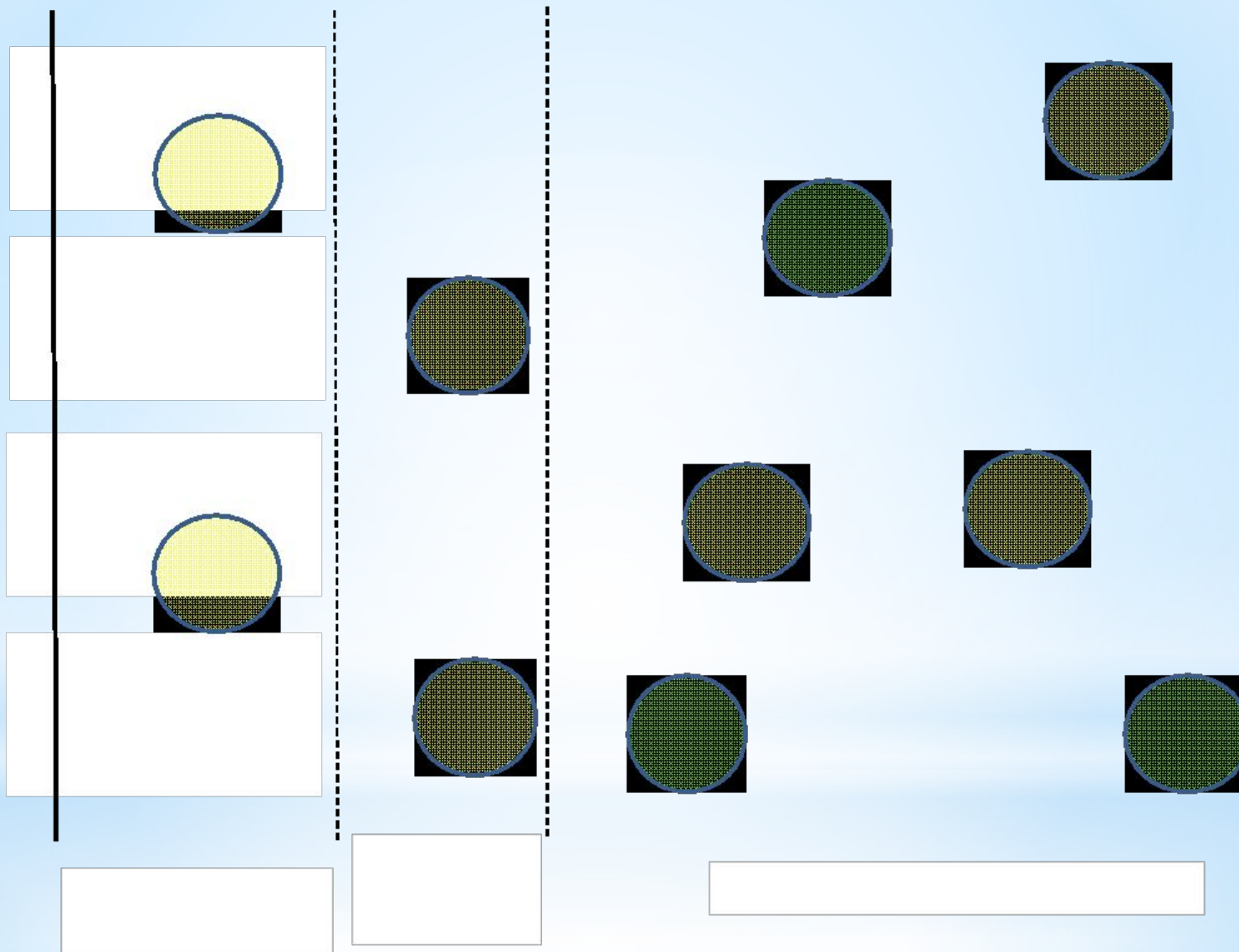
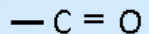


При повышении концентрации противоионов в растворе требуется меньший объем диффузного слоя для нейтрализации ионов адсорбционного слоя, т. е. происходит как бы сжатие его. Это сжатие может произойти до такого объема, при котором диффузный слой не будет выходить за пределы поверхности скольжения, т. е. он будет находиться в пределах двойного электрического слоя и противоионы будут полностью уравновешены (**рис. б**) и частицы лишаются электрических зарядов, а следовательно, и сил взаимного отталкивания. В результате между частицами будут действовать только силы взаимного притяжения, благодаря которым они начнут слипаться, укрупняться и далее выпадать из коагулированной воды.

При дальнейшем увеличении концентрации противоионов диффузный слой может оказаться по объему меньше объема, ограниченного поверхностью скольжения. В этом случае произойдет перемена знака заряда частиц на поверхности скольжения (**рис. в**), и между частицами вновь начнут действовать силы взаимного отталкивания. Содержащиеся в поверхностных природных водах коллоидные частицы соединений алюминия, железа, кремния и гумусовых веществ, которые подчиняются изложенным закономерностям, являются амфолитами, т. е. веществами, обладающими амфотерными свойствами. Их молекулы, находящиеся на поверхности частиц, соприкасающейся с водой, способны в определенных условиях в зависимости от рН диссоциировать в воде как кислоты или щелочи. В результате этого вокруг каждой из коллоидных частиц образуется двойной электрический слой, причем величина заряда частицы зависит от степени диссоциации, а знак заряда - от того, как диссоциируют молекулы амфолита: как кислота или как щелочь. Степень и характер диссоциации зависят от концентрации ионов водорода, т. е. от значения рН.

Коагуляция коллоидных форм гуминовых веществ солями алюминия

Двойной электрический слой, образуемый коллоидными частицами гуминовых веществ

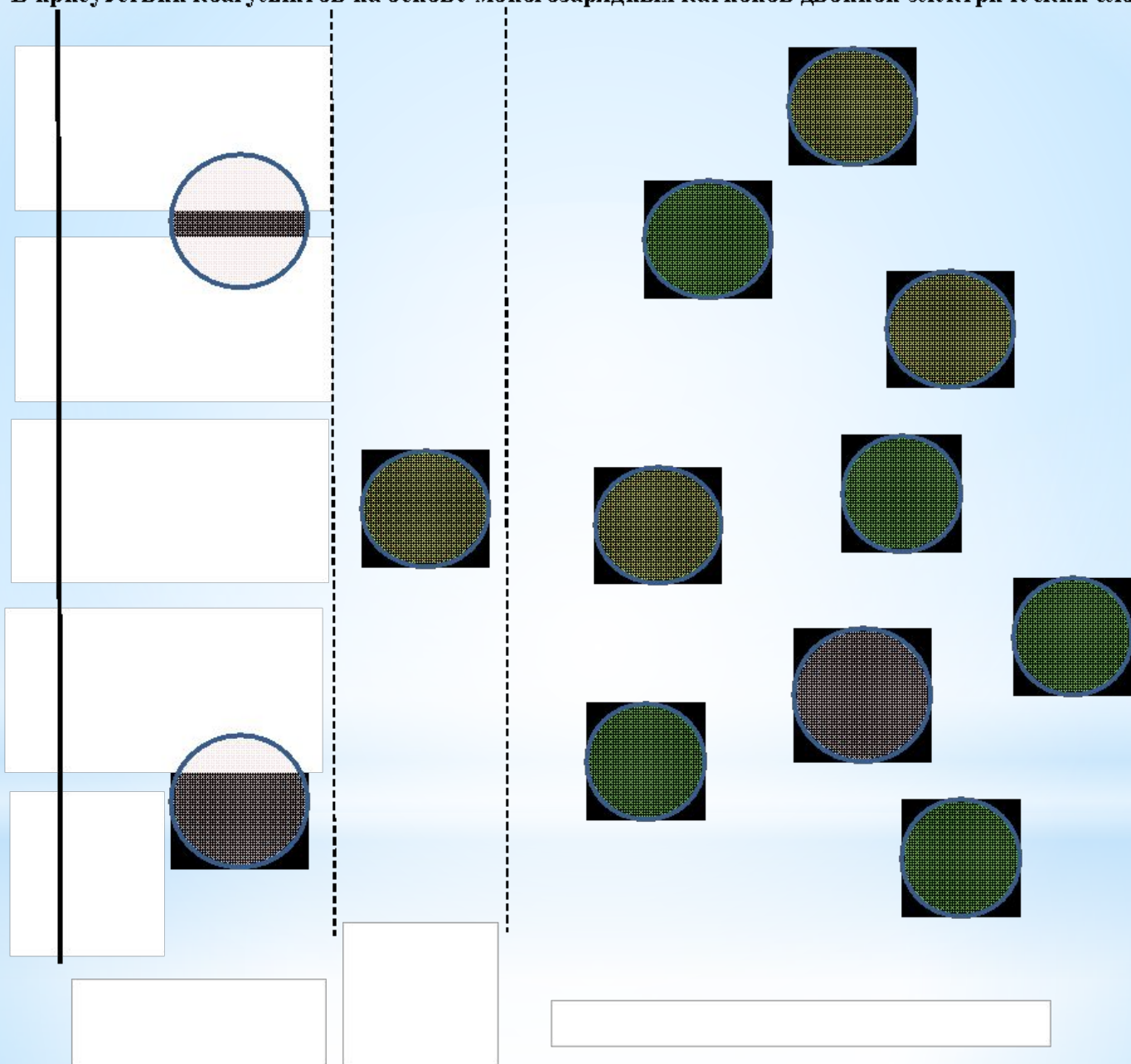


В качестве потенциалообразующих ионов выступают карбоксильные группы гуминовых веществ

Коагуляция коллоидных форм гуминовых веществ солями алюминия

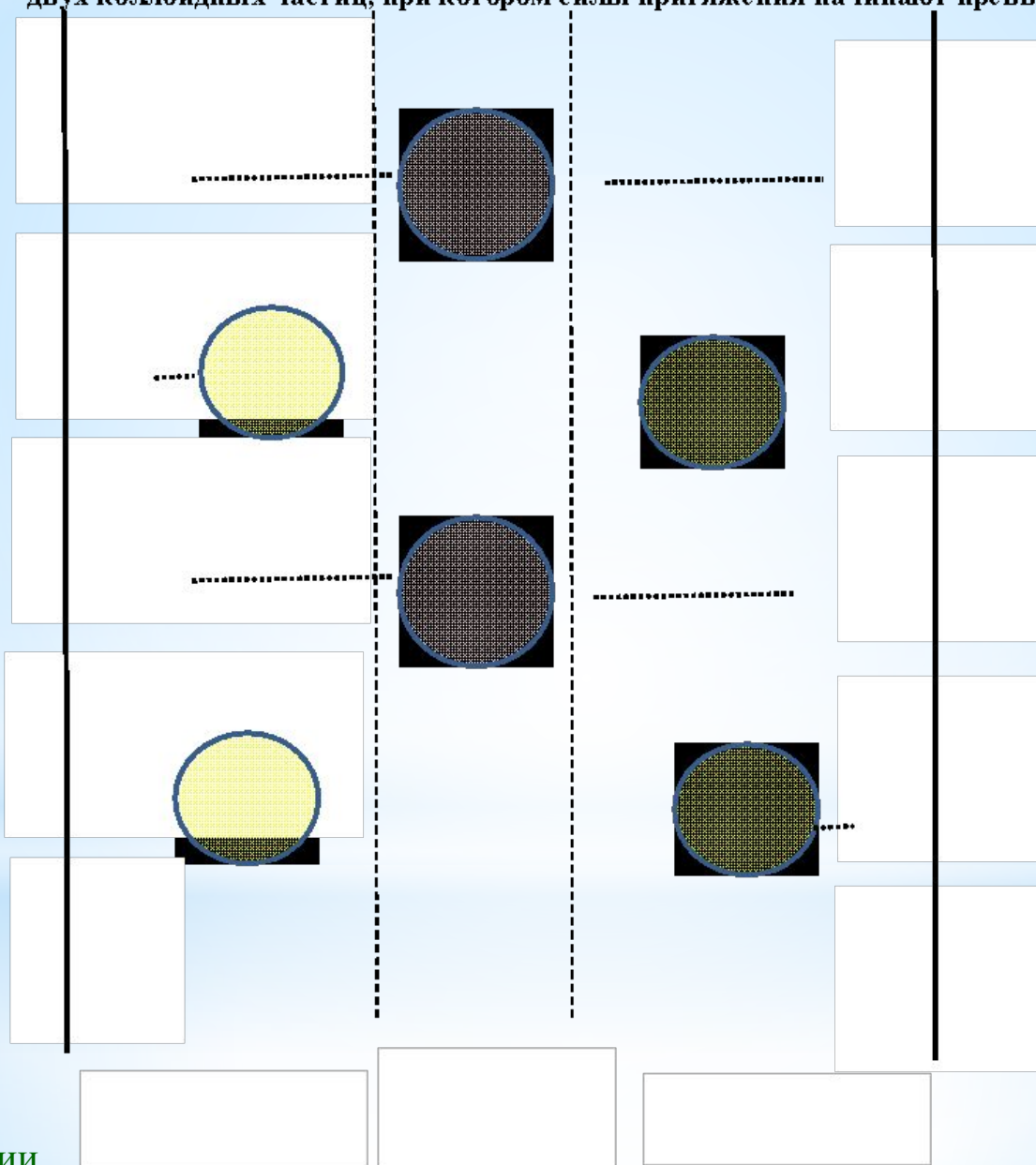
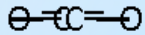
В присутствии коагулянтов на основе многозарядных катионов двойной электрический слой сжимается

— C = O



Коагуляция коллоидных форм гуминовых веществ солями алюминия

При какой критической толщине двойного электрического слоя становится возможным такое сближение двух коллоидных частиц, при котором силы притяжения начинают превышать силы отталкивания



Стадии процесса коагуляции

Фактически последовательные процессы агрегации, приводящие к образованию флокул, управляются двумя явлениями переноса, которые и определяют скорость флокуляции:

- **перикинетическая флокуляция**, связанная с броуновской диффузией (тепловое движение), когда все частицы обладают одной и той же кинетической энергией, так что самые маленькие из них имеют наибольшую скорость движения и, следовательно, наибольшую вероятность столкновений. В этом случае скорость флокуляции, или изменение количества слипающихся частиц во времени, описывается выражением

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \frac{8kT}{3\mu} n^2,$$

где: n - количество частиц на единицу объема;

α - доля эффективных столкновений;

k - константа Больцмана;

T - абсолютная температура.

Эта закономерность справедлива лишь для малых частиц размерами менее 10 мкм. Она описывает образование микрофлокул и отражает влияние на этот процесс «плотности» частиц (n) и температуры;

| | | |
|---------|-------------------------------|--------------------|
| | ламинарный режим | турбулентный режим |
| dn/dt | $-1/6 \cdot \alpha n^2 d^3 G$ | $-Kn^2 d^3 G$ |

| Стадия | Сущность процесса | Название процесса | Кинетика |
|--------------------|---|-----------------------------|---|
| Добавка коагулянта | реакция с водой: - ионизация; - гидролиз-полимеризация | Гидролиз | Мгновенная Замедленная (зависит от температуры и ионной силы) |
| Дестабилизация | Селективная адсорбция ионов коагулянта на поверхности частицы Селективная связь ионов с поверхностью частицы | Коагуляция | Очень быстрая, требует повышенного значения G |
| | Включение коллоида во взвесь гидроксида Связь между частицами за счет действия полимерных компонентов коагулянта | Флокуляция | Быстрая (зависит от T, μ, pH, G) Замедленная (зависит от температуры и ионной силы) |
| Перенос | Броуновское движение | Перикинетическая флокуляция | Быстрая (зависит от T, μ, n) |
| | Рассеиваемая энергия (градиент скорости) | Ортокинетическая флокуляция | Медленная (зависит от T, μ, pH, n) |

- **ортокинетическая флокуляция**, связанная с энергией, рассеиваемой в зоне флокуляции. Можно видеть, что градиент скорости является важным параметром, определяющим скорость флокуляции.

Современные коагулянты для водоподготовки

Раствор алюмината натрия (NaAlO_2), SAX-18

Сульфат алюминия гранулированный

Полиоксихлорид алюминия, PAC (PAX-PS)

Полиалюминий хлорид (хлорид алюминия), PAX-18

Гранулированный сульфат железа 3 -х валентного, FERIX-3

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

Хлорид железа (раствор), PIX-111



Физико-химические показатели качества коагулянтов марки «Аурат»

| Наименование показателей | Норма для марки | | | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | "АКВА- АУРАТ™ 10" | "АКВА- АУРАТ™ 14" | "АКВА- АУРАТ™ 14" | "АКВА- АУРАТ™ 30" |
| Массовая доля оксида алюминия (AlA), % | 10,0 ± 0,6 | 13,6 ± 0,5 | 17,0 ± 0,5 | 30,0 ± 3,0 |
| Массовая доля хлора (СГ), % | 13,0 ± 2,0 | 22,0 ± 2,0 | 21,0 ± 2,0 | 35,0 ± 5,0 |
| Плотность (при 20°С), г/см ³ | 1,24 ± 0,02 | 1,33 ± 0,03 | 1,36 ± 0,02 | |
| рН | 2,5 ± 0,5 | 0,7 ± 0,3 | 1,0 ± 0,5 | — |
| Массовая доля примесей, %, не более: | | | | |
| железо (Fe) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,04 |
| свинец (Pb) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,005 |
| кадмий (Cd) | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,005 |
| мышьяк (As) | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 |
| Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

| Элемент(прибор) | Содержание, % | |
|------------------------|--|---|
| | «АКВА-АУРАТ™10» | Сульфат алюминия |
| Алюминий (Liberty-150) | 5,1-5,9 | 8,3–8,5 |
| Кальций (ASS-3300) | 1,9–2,6 | — |
| Ртуть (Cetac-6000) | 2,4·10 ⁻⁸ -1,4·10 ⁻⁶ | 2,3·10 ⁻⁶ - 3,9·10 ⁻⁴ |

Контрольные параметры производства сернокислого алюминия

| Наименование стадий процесса, места отбора проб | Контролируемый параметр | Частота контроля | Нормы и показатели | Методы испытаний |
|---|---|---|--|--|
| 1. Сырье: | | | | |
| 1.1. Гидроксид алюминия | 1. Потеря массы при прокаливании 2. Массовая доля воды 3. Радиационный фон | Каждая партия, поступающая на предприятие | Соответствие техническим условиям поставщика | ТУ 1711-069-00196368-2001 и другие ТУ поставщиков |
| 1.2. Кислота серная техническая | 1. Массовая доля H_2SO_4 2. Массовая доля мышьяка 3. Массовая доля Fe | То же | Не менее 92,5 % | ГОСТ 2184-77 |
| 2. Плав сульфата алюминия из реактора | 1. Наличие в плаве серной кислоты 2. Наличие в плаве нерастворимого в воде остатка | Каждая операция То же | Качественная реакция Визуально, Растворение пробы в воде | Заводская методика То же |
| 3. Сульфат алюминия со стола-кристаллизатора | Соответствие требованиям ГОСТ 12966-85 | Каждая партия после завершения кристаллизации | По ГОСТ 12966-85 | ГОСТ 12966-85 |
| 4. Сульфат алюминия со склада и при отгрузке | То же | Каждая отпускаемая партия | То же | То же |
| 5. Воздушная среда рабочего помещения | 1. Содержание паров серной кислоты 2. Содержание Al | Не менее 36 замеров в год То же | Не более 1 мг/м ³ Не более 2 мг/м ³ | РД 52.04.186-89 п.5.2.7.7 МУ №1611-87 |

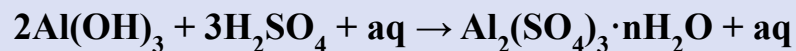
Контрольные параметры производства реагентов «Аква-Аурат»

| Наименование стадий процесса, места отбора проб | Контролируемый параметр | Частота контроля | Нормы и показатели | Методы испытаний |
|---|---|--|--|--|
| 1. Сырье: | | | | |
| 1.1. Гидроксид алюминия | 1. Потеря массы при прокаливании | Каждая партия, поступающая на предприятие, и каждая загрузка в аппарат | Соответствие техническим условиям поставщика | ТУ 1711-069-00196368-2001 и другие ТУ поставщиков |
| | 2. Массовая доля воды | | | |
| | 3. Радиационный фон | | | |
| 1.2. Кислота соляная синтетическая | 1. Массовая доля HCl | То же | Соответствие ГОСТ | ГОСТ 857 |
| | 2. Массовая доля железа | | 857 | |
| 1.3. Мел технический | 1. Массовая доля CaCO ₃ | То же | Соответствие техническим условиям поставщика | ТУ 5743-001-22242270-2002 |
| | 2. Массовая доля влаги | | | |
| | 3. Содержание веществ, нерастворимых в HCl | | | |
| | 4. Радиационный фон | | | |
| 2. Реакционный аппарат для взаимодействия Al(OH) ₃ с HCl | 1. Массовая доля Al в растворе | При завершении каждого процесса | АКВА-АУРАТ18: Al - (8,7-9,2) % ОН/Al - (1,14-1,32) | Аналитический метод фирмы Kemira Agro OY Kokkola |
| | 2. Основность (отношение ОН/Al) | | | |
| 3. Аппарат для получения АКВА-АУРАТа10 | 1. Массовая доля Al в растворе 2. Основность (отношение ОН/Al) | То же | Al - (4,95-5,60) % ОН/Al - (1,95-2,25) | То же |
| 4. Фильтр-пресс | 1. Массовая доля Al | Каждая операция | Соответствие ТУ 6-09-05-1456-96 | ТУ 6-09-05-1456-96 |
| | 2. Массовая доля нераствор. в-в | | | |
| | 3. рН | | | |
| | 4. Плотность | | | |
| | 5. Прозрачность | | | |
| 5. Резервуар для хранения продукта | Контроль качества продукта | То же | То же | То же |

Технологический процесс получения сульфата алюминия

Современное производство очищенного сульфата алюминия преимущественно основано на применении в качестве сырья гидроксида алюминия. Большое распространение этого способа производства обусловлено относительной его простотой и возможностью получения высококачественного продукта с малым содержанием оксидов железа.

Сущность способа заключается во взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой по реакции:

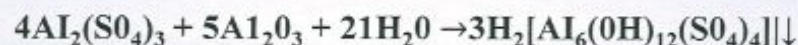


Применяют гидроксид алюминия марок ТГД12, ТГД15 (ТУ 1711-002-05785164-2001); ГД12, ГД15 (ТУ 1711-006-00658716-2001); ГД8, ГД18 (ТУ 1711-069-00196368-2001); ГД00, ГД0, ГД1 (ТУ У 14-10-008-99) и техническую серную кислоту (ГОСТ 2184).

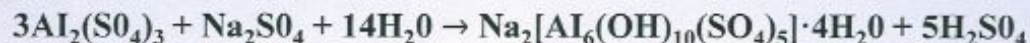
В целях получения продукта с малым содержанием свободной серной кислоты гидроксид берется в количестве, несколько большем, чем стехиометрически необходимо, с таким расчетом, чтобы содержание нерастворимого остатка в продукте не превышало 0,7 %. Вода должна дозироваться из расчета получения концентрированного раствора сульфата алюминия — плава, содержащего не менее 15 % Al_2O_3 . В случае большого избытка гидроксида алюминия продукт получается с повышенным содержанием нерастворимого остатка. Это обусловлено тем, что не весь гидроксид взаимодействует с серной кислотой и переходит в раствор; кроме того, при избытке гидроксида алюминия создаются благоприятные условия для гидролиза сульфата алюминия по реакции:



Наличие в сфере реакции веществ, нейтрализующих образовавшуюся серную кислоту и таким образом понижающих концентрацию ионов водорода, способствует сдвигу ее вправо, т. е. в сторону образования основной соли — водородного алунита. В присутствии избытка гидроксида алюминия также возможны реакции с образованием водородного алунита



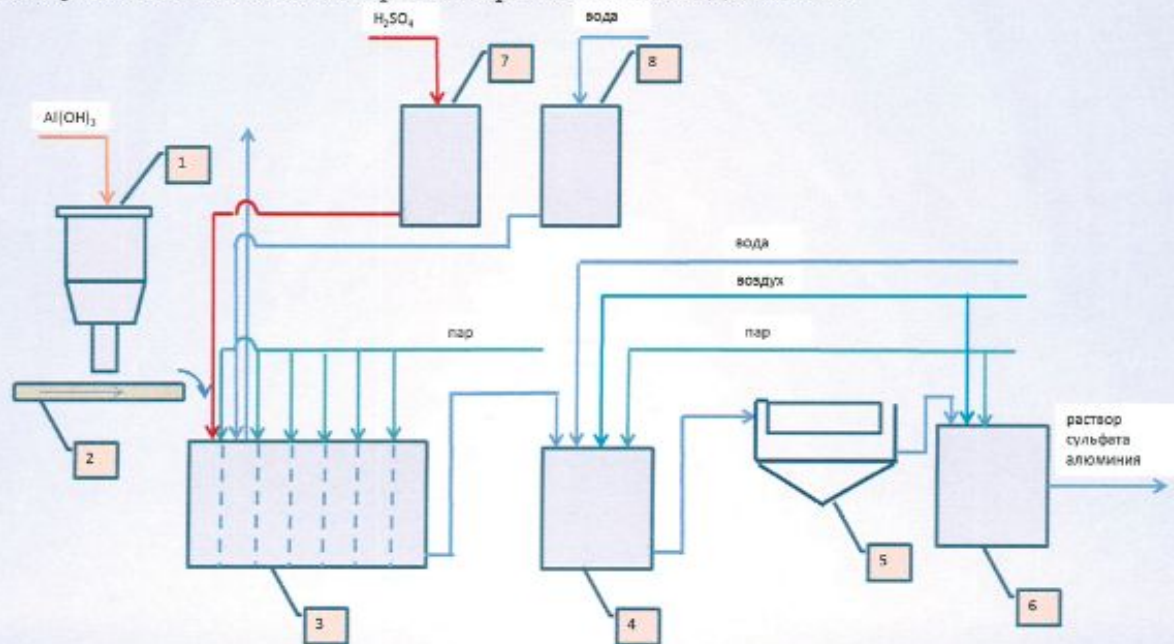
или основной соли натрия



за счет гидроксида натрия, содержащегося в небольших количествах в гидроксиде алюминия. Указанные основные соли алюминия малорастворимы в воде и повышают количество нерастворимого остатка в продукте. Таким образом, для получения продукта с низким содержанием нерастворимого остатка избыток гидроксида алюминия должен быть небольшим, а содержание в нем гидроксида натрия — минимальным.

Аппаратурно-технологическая схема производства сульфата алюминия периодического действия

Производство сульфата алюминия из гидроксида в зависимости от аппаратурного оформления может осуществляться непрерывно или периодически. Современные производства имеют мощности 10—260 тыс. т продукта в год и используют в основном аппараты периодического действия.



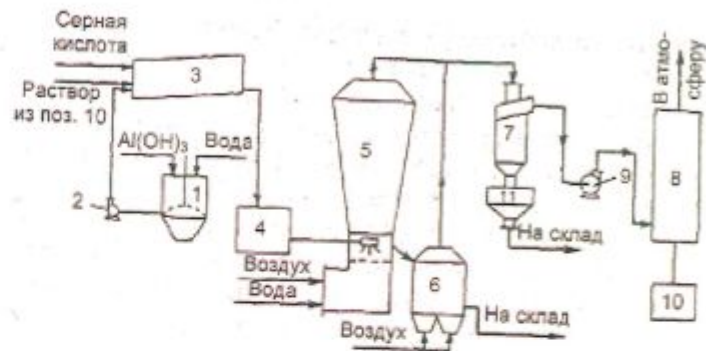
Аппаратурно-технологическая схема производства сульфата алюминия периодическим методом: 1 — бункер; 2 — ленточный конвейер; 3 — реактор; 4 — бак 1. для приготовления раствора; 5 — фильтр-пресс; 6 — бак продукционного раствора; 7, 8 — напорные баки

Серная кислота (92—93%-ная) поступает в приемный бак и по мере необходимости центробежным насосом подается в напорный бачок 7. Напорный бачок изготовлен из углеродистой стали, снабжен нагнетательной, сливной и переливной линиями. Вода поступает в напорный бачок 8. Гидроксид алюминия подается из склада в бункер 1. Процесс получения сульфата алюминия осуществляется в реакторе 3, куда заливают расчетные количества воды и верной кислоты. В реактор через барботеры подается острый пар под давлением 0,3 Мпа. После нагревания кислоты до 100-103 оС загружается расчетное количество сульфата алюминия.

Аппаратурно-технологическая схема производства сульфата алюминия непрерывного действия

Современная непрерывная технология производства сульфата алюминия предусматривает полностью непрерывные процессы варки плава сульфата алюминия, его сушки, кристаллизации и грануляции, совмещенные в аппарате кипящего слоя. Эта технология позволяет получать гранулированный сульфат алюминия с повышенным содержанием основного вещества — 20-22 %. Более 90 % продукта составляет фракция 1-3 мм. Насыпная масса его 400-450 кг/м³

Аппаратурно-технологическая схема производства сульфата алюминия непрерывным методом: 1 — репульсатор; 2 — центробежный насос; 3 — барабанный аппарат; 4 — сборник плава; 5 — аппарат кипящего слоя; 6 — холодильник; 7 — циклон; 8 — скоростной промыватель; 9 — дымосос; 10 — циркуляционный сборник; 11 — бункер



Гидроксид алюминия со склада грейферным краном подается в бункер, а затем шнековым питателем — в репульсатор 1 для приготовления суспензии. Из водопроводной линии в этот бак подведена вода. Репульсатор изготовлен из углеродистой стали и снабжен цепной мешалкой, предотвращающей расслоение суспензии. В нем установлены плотномер и электроды уровня. Объем аппарата, ограниченный электродами, равен приблизительно часовому расходу суспензии. Плотность суспензии — 1290 кг/м³ (Т:Ж = 1:1,8). Центробежный насос 2 непрерывно подает суспензию в циркуляционное кольцо, в верхней части которого расположена отборная коробка. Из отборной коробки часть суспензии поступает в барабанный аппарат 3 или в каскад реакторов непрерывного действия. Серная кислота из заводского хранилища подается в емкость, расположенную в цехе, откуда погружным насосом — в напорный бак, а затем в барабанный аппарат.

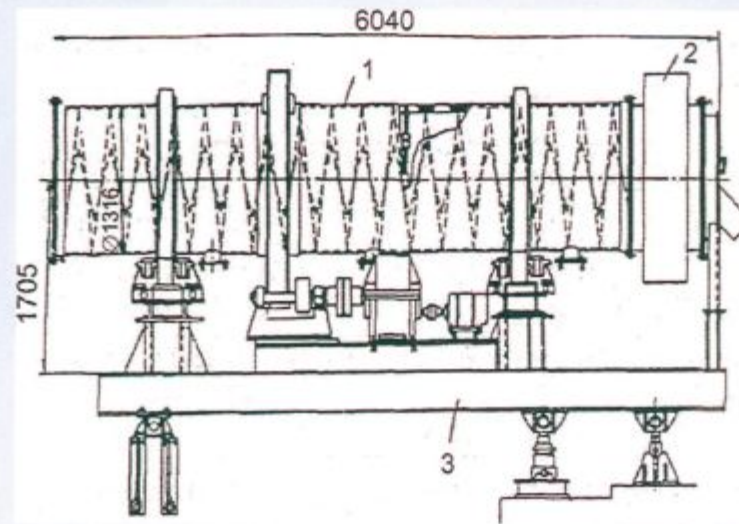
За счет теплоты разбавления H₂SO₄ и реакции нейтрализации гидроксида алюминия серной кислотой температура в реакторе поддерживается в пределах 95—115 °С. Продолжительность пребывания массы в реакторе составляет 25—40 мин. На выходе из него получается концентрированный раствор сульфата алюминия с содержанием 13,5—14,0 % Al₂O₃, который сливается в сборник плава 4, обогреваемый острым паром. Из него раствор непрерывно подается в циркуляционную линию, откуда поступает в распыливающие форсунки аппарата кипящего слоя 5. Циркуляционная линия снабжена паровым обогревом и теплоизолирована. Трубопровод циркуляционной линии имеет уклон для стока плава в сборник.

Образовавшиеся гранулы сульфата алюминия выгружаются в холодильник кипящего слоя 6, откуда ленточным конвейером подаются на склад или расфасовочное устройство. Воздух на охлаждение гранул подается дутьевым вентилятором. Дымовые газы после печи кипящего слоя и холодильника соединяются и подвергаются двухступенной сухой очистке в циклонах 7, а затем мокрой очистке в скоростном промывателе 8. Разрежение в системе создается дымососом 9. Раствор на улавливание пыли непрерывно подается в промыватель из циркуляционного сборника 10. По достижении концентрации 6—7 % Al₂O₃ он откачивается в барабанный аппарат. Пыль, уловленная в циклонах, собирается в бункер 11 и может служить товарным порошкообразным продуктом. В случае необходимости ее

Реагентные методы очистки воды

можно гранулировать.

Барабанный аппарат непрерывного действия



Барабанный аппарат непрерывного действия представляет собой горизонтальный барабан 1, изготовленный из стали ЭИ943, вращающийся на роликовых опорах, снабженный наружной теплоизоляцией и установленный на подвижной раме 3. Производительность его составляет 10000 кг/ч. Скорость вращения барабана — 0,18 рад/с. На внутренней стенке барабана приварена винтовая направляющая для перемещения массы внутри аппарата. Водяные пары из него отсасываются вентилятором через головку 2 и выбрасываются в атмосферу через выхлопную трубу

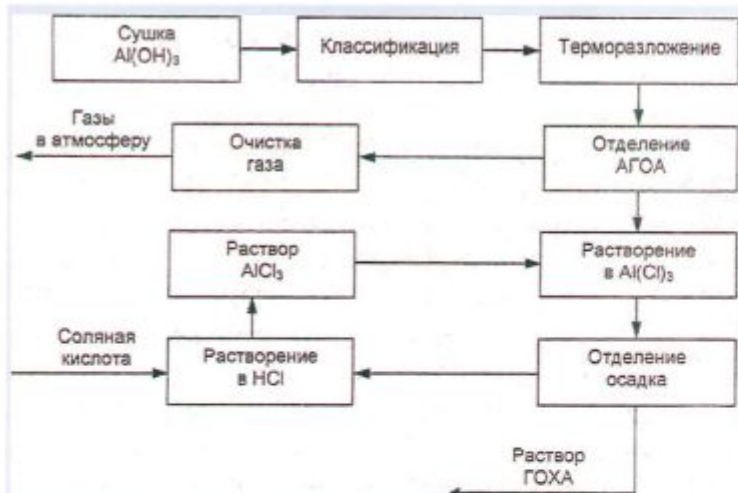
Способ получения гидросихлорида алюминия из быстроосажденного гидроксида



Реализован на ОАО
«Бокситогорский глинозем»

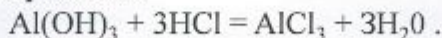
Выбор промежуточного, а не конечного продукта глиноземного производства обусловлен тем, что гидроксид алюминия, получаемый в условиях промышленного производства, не способен к переходу в гидроксохлорид алюминия из-за пониженной активности вследствие прошедших в нем процессов старения, кристаллизации и агрегации частиц, отрицательно влияющих на его растворимость.

Способ получения гидросихлорида алюминия из активированного гидроксида алюминия



Технический гидроксид алюминия, содержащий 10—12 % влаги, сушится во вращающейся печи при 110—130 °С, а затем через дозирующее устройство подается в пневмосепаратор для удаления механических примесей. Выходящая из сепаратора пылевоздушная смесь смешивается с природным газом и направляется в аппарат терморазложения, где происходит активация гидроксида алюминия вследствие его частичной дегидратации и аморфизации. Продукты терморазложения совместно с отходящими газами направляются в циклон для отделения активированного гидроксида от газового потока. Окончательно газы очищаются в пенном аппарате, а затем выбрасываются в атмосферу. Активированный гидроксид из циклона поступает в батарею эмалированных реакторов, где взаимодействует в течение 40—60 мин с хлоридом алюминия при 95—98 °С по реакции: $\text{AlCl}_3 + 5\text{Al(OH)}_3 = 3\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$.

Раствор гидроксохлорида алюминия, содержащий 13—15 % Al_2O_3 , отделяется от примесей нерастворимого остатка на отстойной центрифуге непрерывного действия и направляется в емкость-хранилище. Осадок из центрифуги подается в эмалированный реактор и обрабатывается концентрированной соляной кислотой (около 30 % HCl) при 95—100 °С в течение 1—2 ч в целях получения хлорида алюминия по реакции:



Раствор хлорида алюминия смешивается в промежуточной емкости с суспензией из пенного аппарата и подается в батарею реакторов на взаимодействие с активированным гидроксидом алюминия. Состав получающегося раствора гидроксохлорида алюминия зависит от степени растворения активированного гидроксида алюминия. При достижении в аппарате терморазложения степени активации не менее 75 % технологический процесс становится полностью циклическим, а получаемый раствор гидроксохлорида алюминия имеет кислотный модуль 1,8—1,9 и содержание Al_2O_3 в нем — 15 %. При низкой степени растворения технологический цикл не замыкается, так как для получения высокоосновного продукта часть неактивированного гидроксида необходимо выводить из процесса. В этом случае рекомендуется часть осадка с центрифуги растворять в серной кислоте с одновременным получением другого коагулянта — сульфата алюминия.

Обзор способов получения полиоксисолей алюминия

Многообразие методов и способов производства полиоксихлорсульфатонитратов алюминия или оксихлорсульфато- нитратов алюминия (ПОХСНА) и, что самое важное для потребителя, — многообразие состава получаемых коагулянтов открывают огромные перспективы в оптимизации процессов коагуляции природной и сточных вод. Способы производства ПОХСНА в настоящее время можно условно разделить на семь основных групп:

- * Получение из металлического алюминия при прямом взаимодействии с соляной кислотой. В качестве сырья используют чушки алюминиевые, гранулы алюминия («крупка»), отходы алюминиевых производств.
 - * Получение из оксидов или гидроксидов алюминия. При производстве из свежесажженного гидроксида алюминия не используются нагрев и давление, при применении кристаллических оксидов и гидроксидов алюминия используются давление и нагрев (автоклавный метод).
 - * Солянокислотное и сернокислотное разложение алюмосиликатов — глиноземсодержащих материалов (бокситы, каолины, нефелины и алуниты).
 - * Получение хлорсульфатным и ионообменным способом с последующим удалением, в случае необходимости, сульфатного шлама.
 - * Получение оксихлоридов и оксихлорсульфатов алюминия путем нейтрализации водных растворов хлорида алюминия содой, аммиаком и другими реагентами.
 - * Электрохимические способы получения из водных алюмохлоридных растворов, включая повышение основности низкоосновных оксихлоридов за счет выделения на анодах хлора.
 - * Термогидролиз алюминийсодержащего сырья, в основном безводного хлорида алюминия.
- Из всех перечисленных способов производства в нашей стране наибольшее распространение получили первых два способа.

Пробное коагулирование воды

Оптимальная доза коагулянта определяется на основании результатов пробного коагулирования воды, которое служит не только для определения дозы коагулянта и флокулянта, но и для выбора наиболее перспективных видов реагентов.

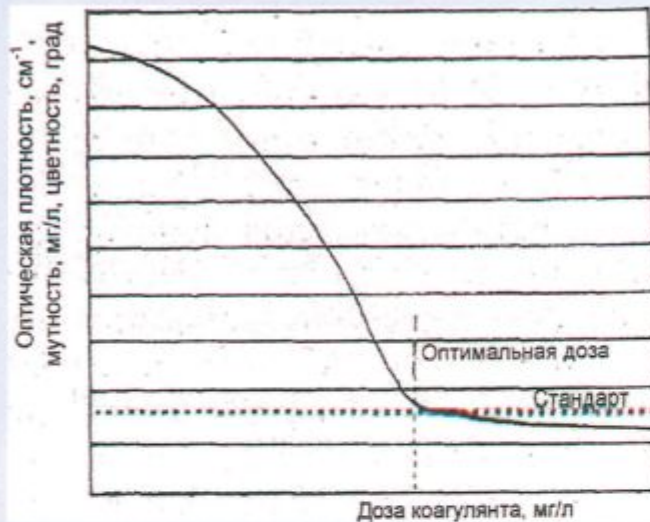
Методика пробного коагулирования наиболее часто на практике выполняется следующим образом. В несколько цилиндров (до 10 штук) емкостью 1 л наливается исходная предварительно хлорированная вода, затем в цилиндры вводится раствор коагулянта определенной концентрации и объемом, рассчитанным на конкретный диапазон доз реагента. Смешивание коагулянта с водой осуществляется или опрокидыванием цилиндров, или перемешиванием воды стеклянной палочкой с резиновым смесителем на конце. При применении на станции предварительного озонирования воды пробное коагулирование проводится в озонированной воде.

А. При наличии на станции двухступенной схемы очистки вода остается в цилиндрах для отстаивания образовавшихся при перемешивании хлопьев, и в течение 2 ч ведется визуальное наблюдение за процессом образования хлопьев, эффективностью отстаивания, размером хлопьев и высотой образующегося осадка.

В некоторых случаях уже на основании визуального наблюдения выбирается необходимая доза коагулянта. Однако для более точного определения дозы коагулянта отстоенная вода фильтруется через предварительно приготовленные, промытые горячей дистиллированной водой бумажные фильтры. В отстоенной воде измеряется рН. В фильтрате определяются мутность, цветность, концентрация остаточного алюминия, перманганатная окисляемость.

Б. При наличии на станции сооружений контактного осветления воды после введения и смешения (быстрого и медленного) коагулянта с обрабатываемой водой в цилиндрах вода сразу фильтруется через бумажные фильтры с определением тех же показателей, что и в предыдущем случае. Результаты исследований выражаются в виде зависимости оптической плотности, мутности или цветности, ПО, остаточного алюминия от дозы коагулянта.

Пробное коагулирование воды



Оптимальной дозой коагулянта будет та доза, при которой качество очищенной воды практически не зависит от дозы вводимого реагента, а контролируемые показатели отвечают требованиям стандарта.

При необходимости введения подщелачивающих реагентов — извести или соды — при проведении пробного коагулирования в воду вводятся эти реагенты. При наблюдении за эффективностью процесса очистки воды определяется место их введения - до или после коагулянта, а доза - при выполнении пробного коагулирования.

Для повышения эффективности осветления воды при коагулировании в нее вводится флокулянт (обычно полиакриламид — ПАА). Определение необходимых доз флокулянта осуществляется также при пробном коагулировании. Различные его дозы вводятся в воду, обработанную оптимальной дозой коагулянта, через 1—2 мин.

Пробное коагулирование следует проводить при поддержании температуры воды, соответствующей температуре воды водоисточника. Поэтому в холодные периоды года пробное коагулирование желательно проводить в сосудах, размещенных в ванне с проточной водой для исключения возможности повышения температуры обрабатываемой воды, в противном случае результаты опытов будут несколько искажены. Условия проведения пробного коагулирования изменяются в зависимости от технологии и режима очистки воды на конкретных водопроводных станциях, а результаты данных пробного коагулирования уточняются и корректируются при использовании их в производственных условиях с учетом опыта эксплуатации очистных сооружений.

Пробное коагулирование воды

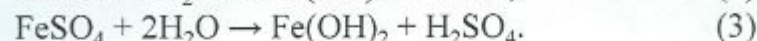
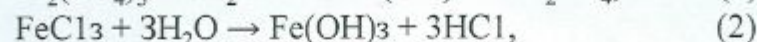
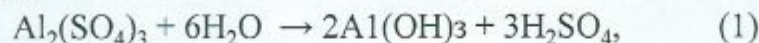
В каждом конкретном случае оптимальной дозой будет та, при которой все контролируемые показатели достигают нормируемых значений. В зависимости от качества исходной воды и условий ее обработки диктующие показатели, по которым выбирается необходимая доза коагулянта, для разных водоисточников могут быть разными, и они могут меняться при изменении качества воды в течение года.

Предлагаемая в СНиП 2.04.02—84 формула расчета дозы коагулянта $D_k = \sqrt{Ц}$, где Ц — цветность воды, может быть использована лишь для определения ориентировочной дозы, необходимой для расчета и проектирования реагентного хозяйства станции, но не может применяться для определения дозы реагента при эксплуатации очистных сооружений и достижения качества воды по всем показателям.

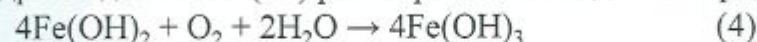
Анализ результатов пробного коагулирования показывает, что во многих случаях дозы, установленные в лаборатории при пробном коагулировании в основном соответствуют дозам, применяемым на сооружениях. В то же время можно отметить, что доза на сооружениях в ряде случаев несколько (на 0,1—0,5 мг/л) меньше, чем оптимальная в пробном коагулировании. Это, очевидно, можно объяснить тем, что на сооружениях за счет длительного процесса очистки улучшается сорбция гидроокисью алюминия органических загрязнений и повышается глубина их удаления (цветность и ПМО) даже в случаях с уменьшением дозы коагулянта относительно установленной при пробном коагулировании. При этом концентрация остаточного алюминия, как правило, на сооружениях больше, чем при пробном коагулировании за счет остаточной мутности после фильтровальных сооружений станции, в то время как при пробном коагулировании достигается более глубокая очистка воды от мутности на бумажных фильтрах.

Образование коллоидных частиц гидроксидов многовалентных металлов – основа процесса коагуляции

В результате реакций гидролиза:

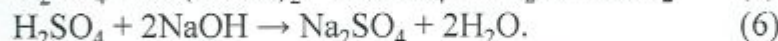


и последующего окисления гидроксида железа (2+) растворенным в воде кислородом по реакции:



образуются почти нерастворимые в воде гидроксиды алюминия и железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидной системы.

Приведенные реакции гидролиза могут протекать лишь при условии, если образующаяся при этом серная или соляная кислоты будут частично нейтрализованы содержащимися в воде гидрокарбонатами кальция и магния, а при их отсутствии или недостатке - добавляемыми в воду щелочными реагентами: известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содой Na_2CO_3 или едким натром NaOH с доведением pH до оптимальной величины. Например:



Образовавшиеся гидроксиды алюминия и железа обладают амфотерными свойствами. Например, гидроксид алюминия при $\text{pH} < 6,5$, т.е. в кислой среде диссоциирует как щелочь:



Благодаря выходу из твердой фазы anomalно подвижных ионов OH^- частицы гидроксида алюминия приобретают положительные заряды, а отрицательные противоионы OH^- образуют атмосферу диффузного слоя. В щелочной среде при $\text{pH} > 7,5$ гидроксид алюминия диссоциирует как кислота:

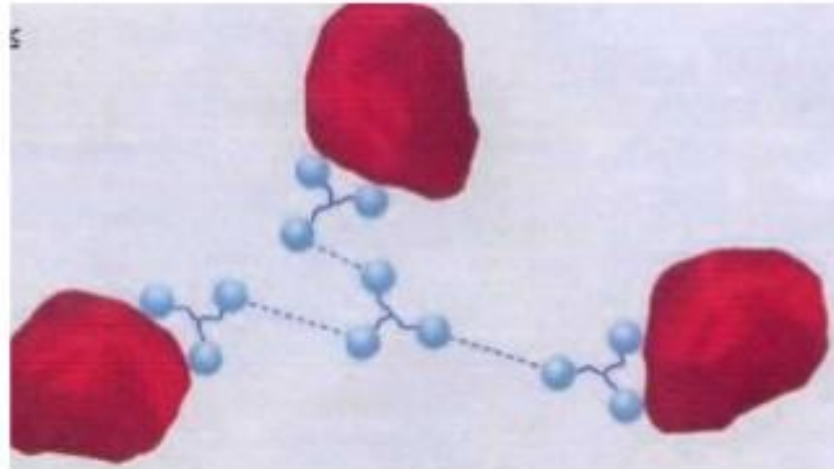


Флокуляция



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

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



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

Механизм действия флокулянтов

основан на:

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

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

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

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

Процесс адсорбции происходит в две стадии:

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



Флокулянты

природные

крахмал, декстрин,
эфиры целлюлозы,
альгинат натрия и
гуаровые смолы

Синтетические

полиакриламид

неорганические

кремниевая кислота

органические

ВМС

Очистка коллоидных систем

Методы очистки коллоидных систем



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