

Методические указания по самостоятельной работе ТК- 2 (28 ч)

Целью самостоятельной работы студентов (СРС) по дисциплине «Физико-химические методы обработки воды» является овладение теоретическими знаниями и практическими навыками в области водоподготовки, развитие умений самостоятельно анализировать, планировать и реализовывать проекты в различных сферах. Всего на СРС отводится 78 ч.

Задачи СРС: изучение основных понятий и привитие навыков применения теоретических знаний для решения практических задач, умений проведения простейших химических экспериментов.

Формы СРС: изучение литературы и источников; самоподготовка к практическим занятиям; задания для самостоятельного решения; составление конспектов по прочитанным главам основной литературы; подготовка ответов на вопросы для практических занятий; тестирование собственных знаний по ТК-1; обсуждение сложных тем с преподавателем или в учебных группах.

Рекомендации по самостоятельной работе:

- Регулярно посвящайте время самостоятельному изучению материала.
- Используйте различные источники информации для глубокого понимания темы.
- Практикуйтесь в решении задач и разработке проектов.
- Активно участвуйте в обсуждениях на практических занятиях и консультациях.

КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

В коллоидных системах различают два вида устойчивости – агрегативную и седиментационную.

Дисперсная система считается седиментационно-устойчивой, если ее дисперсные частицы не оседают. Если размеры частиц дисперсной фазы постоянны, то коллоидная система бесконечно долго может сохранять седиментационную устойчивость. Однако частицы дисперсной фазы склонны укрупняться путем их слияния или перекристаллизации, что приводит к нарушению седиментационной устойчивости дисперсной системы и к выпадению осадка.

Под агрегативной устойчивостью понимается способность дисперсной системы сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы.

Под коагуляцией понимается процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования агрегатов и их последующего оседания.

Процесс коагуляции протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса.

При коагуляции изменяются физико-химические свойства системы: появляются мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости.

Коагуляцию вызывают следующие факторы:

- изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение системы);
- механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание и т.д.)
- действие света, различного вида излучений, электрических разрядов.
- действие электролитов.

Основной причиной, вызывающей коагуляцию, является действие на золь растворов электролитов. Прибавление электролитов приводит к снижению электрокинетического потенциалов и уменьшению сил отталкивания. Коагуляция золь электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие правила:

1. Любые сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать явную коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V_{\text{эл.}} \cdot c_{\text{эл.}}}{V_{\text{эл.}} + V_{\text{золя}}}, \quad (1)$$

где γ – порог коагуляции, моль/л; $V_{\text{эл.}}$ – электролита, вызывающего коагуляцию, мл; $c_{\text{эл.}}$ – концентрация электролита, моль/л; $V_{\text{золя}}$ – объем золя, мл.

Коагулирующая способность электролита (P) – величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

$$P = \frac{1}{\gamma}, \quad \gamma = \frac{n}{V_{\text{эл.}}} + V_{\text{золя}}, \quad (2)$$

где n – количество ионов-коагуляторов (моль).

2. Коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором** (правило

Шульце – Гарди).

Это правило носит приближенный характер и описывает действие ионов лишь неорганических соединений.

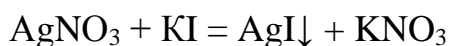
3. Большим коагулирующим действием обладают многозарядные ионы и ионы с большим радиусом.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть, для очистки сточных вод, в различных технологических процессах. Коагуляция часто происходит в природе, например, при образовании почвенных коллоидов и илистых отложений.

Примеры решения задач

Пример 1. Золь иодида серебра был получен добавлением к 30 мл раствора иодида серебра ($c_{KI} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) 40 мл раствора нитрата серебра ($c_{AgNO_3} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Напишите формулу мицеллы.

Решение. Золь получен конденсационным методом по реакции обмена:



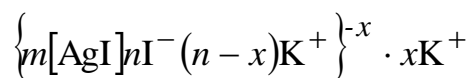
Для того чтобы вместо осадка AgI образовался коллоидный раствор (золь), необходимо условие: один из реагентов должен быть в избытке.

Рассчитаем количество ионов серебра и иода:

$$n(Ag^+) = cV = 40 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(I^-) = cV = 30 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Следовательно, KI – в избытке. Мицелла имеет строение:



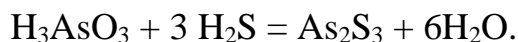
Гранула заряжена отрицательно.

Пример 2. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов нитрата серебра с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

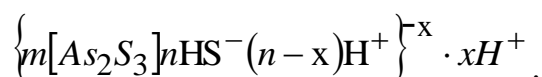
Решение. Гранула положительно заряжена. Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так

как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация хлорида натрия должна быть меньше концентрации нитрата серебра, т.е. меньше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 3. Определите к какому электроду должны перемещаться частицы золя, полученного по реакции при небольшом избытке сероводорода:



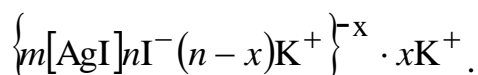
Решение. Потенциалопределяющими ионами в данном случае будут ионы HS^- , так как в состав агрегата входят ионы серы. В состав адсорбционного слоя могут входить ионы H^+ . Эти же ионы образуют диффузионный слой. Таким образом, схематическое строение золя можно выразить следующей формулой:



Частица имеет отрицательный заряд, – следовательно, электрофоретическое движение направлено к аноду.

Пример 4. Золь иодида серебра получен по реакции взаимодействия растворов сульфата калия и ацетата кальция. Определите, коагулирующее действие какого электролита сильнее?

Решение. Мицелла имеет строение



Противоионами диффузного слоя являются ионы калия. Следовательно, при сравнении коагулирующего действия необходимо сравнивать заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд ионов кальция выше заряда иона калия, то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие ацетата кальция сильнее.

Пример 5. Для коагуляции 20 мл золя хлорида серебра необходим 1 мл раствора нитрата бария с молярной концентрацией 0,2 моль/л или 0,4 моль/л раствора хлорида алюминия с молярной концентрацией 0,003 моль/л или 3 мл раствора нитрата аммония с молярной концентрацией 1 моль/л. Рассчитайте пороги коагуляции и заряд частиц золя.

Решение. Пороги коагуляции определяются по формуле (12.1).

Объемом электролита в знаменателе можно пренебречь.

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

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

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

Анион во всех электролитах одновалентен. Большая разница в порогах коагуляции связана только с коагулирующей способностью катионов. Следовательно, гранулы несут отрицательный заряд.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое дисперсные системы, и из чего они состоят?
2. Что такое удельная поверхность, и как ее рассчитать?
3. По каким признакам можно классифицировать дисперсные системы?
4. Опишите методы получения дисперсных систем, химические методы получения золь и механизм образования новой фазы при конденсации?
5. Что такое дисперсность, и как ее рассчитать?
6. Что такое численная, массовая и объемная концентрация частиц дисперсной фазы, и как они связаны между собой?
7. В чем особенности коллоидных растворов как высокодисперсных систем?
8. Как изменяются свойства дисперсных систем в зависимости от дисперсности?
9. Как характеризуется распределение частиц дисперсной фазы по размерам? Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными?
10. Что такое пептизация?
11. Где применяют полупроницаемые мембраны?

12. Что общего и в чем различие между диализом и электродиализом?

13. Как производится очистка растворов с помощью обратного осмоса, диализа и ультрафильтрации?

14. Каковы особенности и преимущества мембранной технологии?

15. К 5 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 мл 3 М KCl ; 0,5 мл 0,01 М K_2SO_4 ; 3,9 мл 0,0005 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислите пороги коагуляции и определите какой из электролитов имеет максимальную коагулирующую способность.

(*Ответ:* 1,33; $9,1 \cdot 10^{-4}$; $2,19 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

16. Пороговые концентрации электролитов KI и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ для золя серы соответственно равны 10,0 и 0,195 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ больше, чем KI ?

(*Ответ:* в 51,28 раз)

17. Пороговые концентрации электролитов для золя BaSO_4 оказались равными: $c(\text{KCl}) = 256$ ммоль/л, $c(\text{KNO}_3) = 260,0$ ммоль/л, $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$ ммоль/л, $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$ ммоль/л, $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$ ммоль/л. Определите знак заряда частиц данного золя? Какой из реагентов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или H_2SO_4 взят в избытке при получении золя?

(*Ответ:* заряд отрицательный, избыток $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

18. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 3 мл 0,1 М Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 15 мл золя.

(*Ответ:* 16,67 ммоль/л)

19. При коагуляции золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно. Порог коагуляции золя нитратом лития равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции золя $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для этого золя.

(*Ответ:* 0,226 и 2,486 моль/л)

20. Порог коагуляции золя оксида мышьяка хлоридом алюминия равен 0,093 ммоль/г. Рассчитайте концентрацию 8 мл раствора AlCl_3 , необходимую для коагуляции 0,125 л золя?

(*Ответ:* 0,015 моль/л).

Основная литература

1. Воронов В.Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС : учебное пособие / В. Н. Воронов, Т. И. Петрова ; под ред. А. П. Пильщикова. - М. : Издательский дом МЭИ, 2017. - 240 с. - URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785383011294.html>. - ISBN 978-5-383-01129-4. - Текст : электронный.
2. Химия водной среды в теплоэнергетике : учебное пособие / сост.: А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, Н.Д. Чичирова. - Казань : КГЭУ, 2020. - 121 с. - ~Б. ц. - Текст : электронный.
3. Химический анализ в энергетике : в 5 кн. - М. : Издательский дом МЭИ. - Текст : электронный., Кн. 1 : Фотометрия / В. Л. Меньшикова, Ю. А. Морыганова, В. Ф. Очков ; под ред. А. П. Пильщикова. Кн. 2 : Титриметрия и гравиметрия / Ю. А. Морыганова [и др.] ; под ред. В. Ф. Очкова / ред. А. П. Пильщиков. - 2019. - 405 с. - URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785383013571.html>. - ISBN 978-5-383-01357-1.

Дополнительная литература

1. Водно-химические режимы теплоэнергетических установок : программа, метод. указания и контр. задания для студентов заочной формы обучения / сост.: Л. Р. Гайнуллина, Н. Д. Чичирова. - Казань : КГЭУ, 2010. – 20 с. - URL: <https://lib.kgeu.ru>. - 3844. - Текст : непосредственный.

Информационное обеспечение

1. Электронные и интернет-ресурсы
 1. Электронно-библиотечная система «Лань», <https://e.lanbook.com/>
 2. Энциклопедии, словари, справочники, <http://www.rubricon.com>