

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Henrikas CESIULIS

**DVIGUBASIS ELEKTRINIS SLUOKSNIS IR KOLOIDINIŲ
SISTEMŲ STABILUMAS BEI KOAGULIACIJA**

Paskaitų konspektas koloidų chemijos kursui

METODINĖ PRIEMONĖ

VILNIUS 2010

ISBN 978-9955-33-567-2

Henrikas Cesiulis. Dvigubasis elektrinis sluoksnis ir koloidinių sistemų stabilumas bei koaguliacija. Paskaitų konspektas koloidų chemijos kursui. VU, 2010.

Apsvarstyta VU Chemijos fak. Fizikinės chemijos katedros posėdyje (2010 m. gegužės 3 d.) bei Chemijos fakulteto Taryboje 2010 m. gegužės 3 d. (Protokolo Nr. 74)

Recenzentai: doc. A. Valiūnienė ir doc. D. Plaušinitis

TURINYS

Pratarmė	4
Paviršinio krūvio susidarymas	5
Paviršinė disociacija ir dalelės paviršiaus krūvis. Izoelektrinis taškas	6
Baltymų paviršiaus krūvis ir jų izoelektrinis taškas	10
Jonitinės membranos	12
Dvigubojo elektrinio sluoksnio susidarymas ir struktūra	18
Potencialo priklausomybė nuo atstumo dvigubajame elektros sluoksnyje	20
DLVO koloidinių sistemų stabilumo ir koaguliacijos teorija	24
Koloidinių sistemų koaguliacija	30
Koagulantai	31
Sterinis koloidinių sistemų stabilizavimas	34
Flokuliacija	35
Naudotos literatūros sąrašas	38

Pratarmė

Dvigubasis elektrinis sluoksnis (DES) yra svarbus heterogeninėse sistemose, nes apsprendžia jų daugelį savybių, tame tarpe ir koloidinių sistemų stabilumą bei koaguliaciją. Supratimas apie DES labai svarbus koloidų naudojimo praktikai.

DES susidarymas bei jo struktūra aiškinama naudojantis elektrochemine terminologija ir jo teorija ypatingai svarbi teorinėje elektrochemijoje. Šioje metodinėje priemonėje apsiribota tik ta DES teorijos dalimi, kuri ir reikalinga koloidinių sistemų stabilumui paaiškinti naudojantis klasikine Deriagino-Landau-Verwey-Overbeek teorija, t.y. atsakyti į klausimą, kodėl termodinamiškai nestabili heterogeninė sistema gali būti metastabilioje būsenoje. Išdėstomas DES susidarymas, jo struktūra bei elektrinio potencialo priklausomybė nuo atstumo. Taip pat aptariami praktiniai koloidinių sistemų stabilizavimo bei koaguliacijos klausimai.

Šia metodine priemone siekiama užpildyti lietuviškos mokomosios literatūros trūkumą. Autorius bus dėkingas visiems, pareiškusiems kritines pastabas.

Ši metodinė priemonė skirta koloidų chemijos kurso, skaitomo VU Chemijos fakulteto I pakopos chemijos ir biochemijos studijų krypties studentams.

Paviršinio krūvio susidarymas

Koloidinių dalelių (dispersijos) fazė ir dispersijos terpė yra pusiausvyroje, jei vienodi fazės ir terpės elektrocheminiai potencialai:

$$\overline{\mu}_i^{(1)} = \overline{\mu}_i^{(2)}, \quad (1)$$

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (2)$$

Čia $\overline{\mu}_i^{(1)}$ ir $\overline{\mu}_i^{(2)}$ - atitinkamų fazių elektrocheminiai potencialai, μ_i - cheminiai potencialai, φ - elektrinis potencialas.

Pradiniu fazių sumaišymo ar susidarymo momentu abiejų fazių cheminiai potencialai yra skirtingi. Todėl kontakto metu vyksta įelektrintos dalelės perėjimas iš fazės su didesniu cheminiu potencialu į fazę su mažesniu cheminiu potencialu. Nusistojus pusiausvyrai, abiejų fazių elektrocheminiai potencialai tampa lygūs:

$$\mu_i^{(1)} + z_i F \varphi^{(1)} = \mu_i^{(2)} + z_i F \varphi^{(2)} \quad (3)$$

arba

$$\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} = -z_i F (\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)}) \quad (4)$$

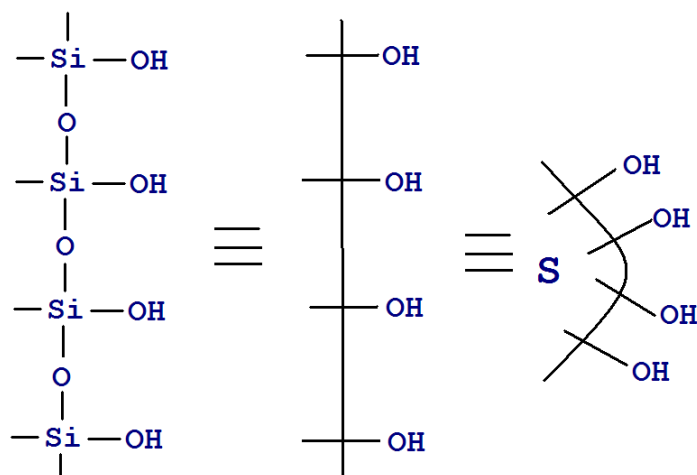
$$\Delta\mu_i = -z_i F \Delta\varphi \quad (5)$$

Paskutinioji lygtis (5) reiškia, kad cheminių potencialų skirtumas sukelia elektrinių potencialų skirtumą, ir atvirkščiai – elektrinių potencialų skirtumas sukelia cheminių potencialų skirtumą. Šis reiškinys būdingas bet kokiems fazių sąlyčio paviršiams – metalams, puslaidininkiams, laidininkams, dielektrikams.

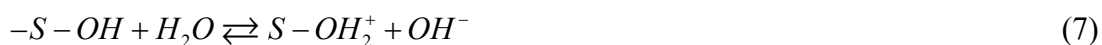
Taip įvyksta krūvių persikirstymas, ir jonai iš tirpalo pereina į paviršių (adsorbicija), arba iš kietos fazės į skystą fazę – paviršinė disociacija. Susidaro dvigubas elektros sluoksnis (DES). Šis sluoksnis apsprendžia koloidinių sistemų stabilumą, koaguliacija, elektrokinetinius reiškinius (elektroforezę, elektroosmozę, tekėjimo potencialą ir sedimentacijos potencialą).

Paviršinė disociacija ir dalelės paviršiaus krūvis. Izoelektrinis taškas

DES gali susidaryti arba dėl jonų adsorbcijos iš tirpalo ant koloidinės dalelės, arba dėl koloidinių dalelių paviršiuje esančių funkcinių grupių disociacijos. Pavyzdys – silikato gardelė:



Dėl sąveikos su tirpikliu vyksta dalelių paviršiuje esančių funkcinių grupių elektrolitinė disociacija:



Priklausomai nuo dominuojančios sąveikos, gali stipriau vykti arba pirmoji, arba antroji reakcija, bet vienu metu vyksta abi reakcijos.

Šias reakcijas apibūdina atitinkamos pusiausvyros konstantos K_1 ir K_2 bei vandens disociacijos konstanta K_w :

$$K_1 = \frac{[S-OH_2^+][OH^-]}{[S-OH]} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[S-O^-][H_3O^+]}{[S-OH]} \quad (10)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (11)$$

Galima išreikšti teigiamų ir neigiamų paviršiaus krūvių santykį dalelėje priklausomai nuo terpės pH:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[S-OH_2^+]}{[S-O^-]} \cdot \frac{K_w}{[H_3O^+]^2} \quad (12)$$

arba

$$\frac{[S-OH_2^+]}{[S-O^-]} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[H_3O^+]^2}{K_w} \quad (13)$$

Įvedame pažymėjimus:

N_+ - $-S-OH_2^+$ fragmentų skaičius koloidinėje dalelėje

n – koloidinių dalelių skaičius sistemos tūryje V

Tuomet:

$$[S-OH_2^+] = \frac{nN_+}{N_A V} = \frac{N_{\Sigma+}}{N_A V} \quad (14)$$

$$[S-O^-] = \frac{nN_-}{N_A V} = \frac{N_{\Sigma-}}{N_A V} \quad (15)$$

Ir matyti, kad santykis priklauso nuo pusiausvyros konstantų bei dispersijos terpės pH:

$$\frac{N_{\Sigma+}}{N_{\Sigma-}} = \frac{K_1}{K_2 K_w} [H_3O^+] \quad (16)$$

pH vertė, kur koloidinės dalelės paviršiuje esančių teigiamų ir neigiamų krūvių santykis yra lygus vienetui (vienodas skaičius teigiamų ir neigiamų krūvių paviršiuje), vadinamas izoelektriniu tašku.

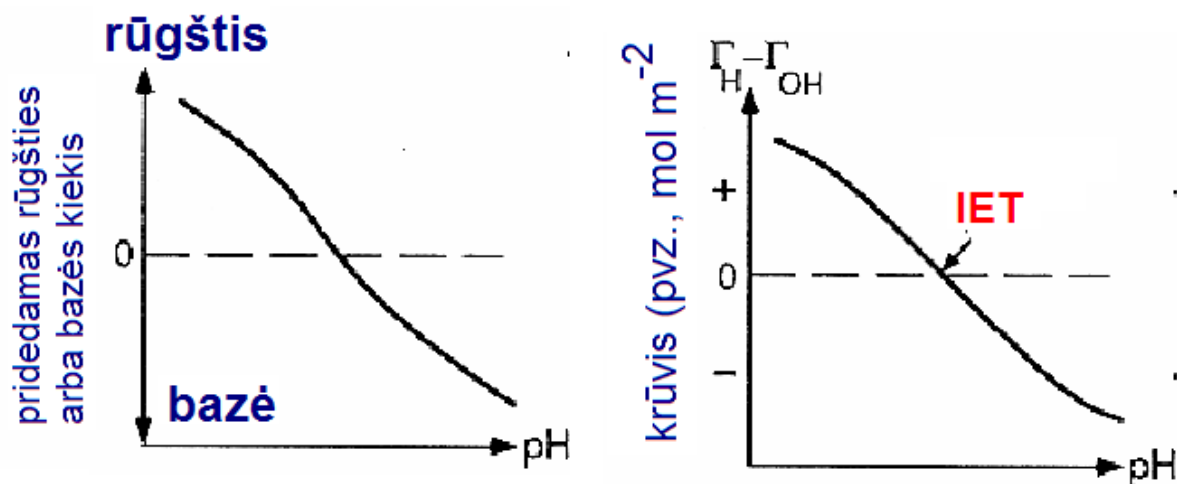
Jei koloidinės dalelės krūvis susidaro dėl tirpale esančių jonų adsorbcijos ant dalelių, tuomet izoelektrinio taško atsiradimą gali sąlygoti ne pH, bet tam tikra jonų koncentracija. Pvz., ant AgI gali adsorbuotis tiek tirpale esantys Ag^+ , tiek ir I^- , ir izoelektrinio taško atsiradimą sąlygos šių jonų santykis tirpale, o ne tirpalo pH.

Kadangi įvairių medžiagų pusiausvyros konstantos skiriasi, tai slyga, kai $\frac{N_{\Sigma+}}{N_{\Sigma-}} = 1$ realizuojama esant skirtingiems pH, todėl įvairių medžiagų izoelektriniai taškai yra skirtingi. Kai kurių medžiagų izoelektrinių taškų vertės pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Kai kurių medžiagų izoelektrinių taškų pHi.

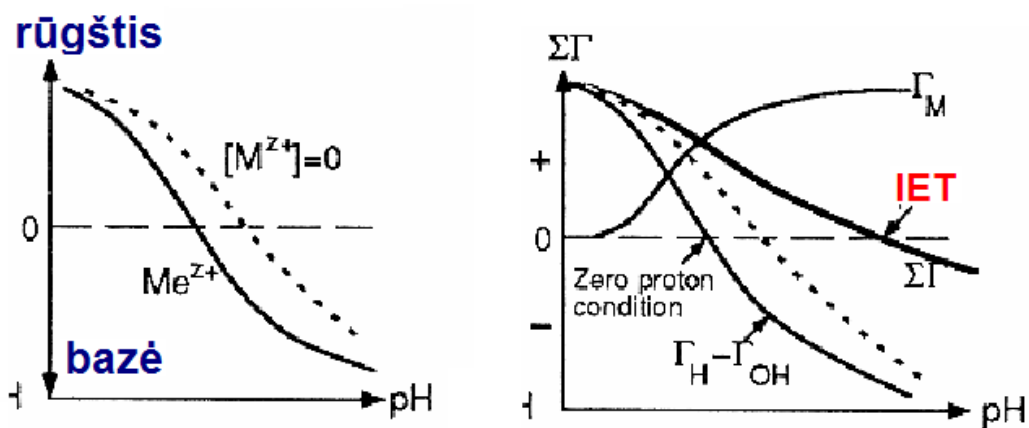
Medžiaga	pH _{IET}	Medžiaga	pH _{IET}	Medžiaga	pH _{IET}
α -Al ₂ O ₃	9.1	α -Fe ₂ O ₃	8.5	ZrSiO ₄	5
α -Al(OH) ₃	5.0	Fe(OH) ₃	8.5	Feldspars	2-2.4
γ -AlOOH	8.2	MgO	12.4	Kaolinite	4.6
CuO	9.5	δ -MnO ₂	2.8	Montmorillonite	2.5
Fe ₃ O ₄	6.5	β -MnO ₂	7.2	Albite	2
α -FeOOH	7.8	SiO ₂	2	Chrysotile	>10

Koloidinių dalelių paviršiaus krūvis nustatomas titravimo būdu. Kai nėra pašalinių katijonų arba anijonų, tuomet perskaičiuota titravimo kreivė atrodo, kaip parodyta 1 pav.

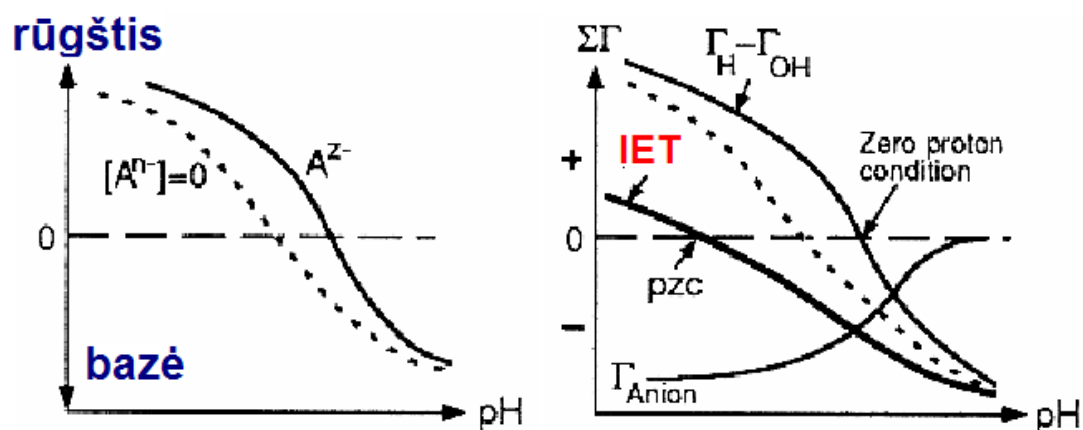


1 pav. Tirpalo su koloidinėmis dalelėmis titravimo kreivė, kai koloidinės dalelės nesudaro paviršinių kompleksų.

Jei tirpale esantys katijonai sudaro paviršinius kompleksus, titravimo kreivė pasikeičia, ir IET vertė persistumia į didesnių pH pusę, nes adsorbuotų H⁺ jonų trūkumą kompensuoja adsorbuotieji katijonai (2 pav.). Jei paviršinius kompleksus sudaro tirpale esantys anijonai, titravimo kreivė pasikeičia, ir IET vertė persistumia į mažesnių pH pusę, nes adsorbuotų OH⁻ jonų trūkumą kompensuoja adsorbuoti anijonai (žr. 3 pav.).



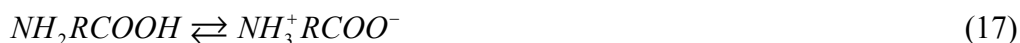
2 pav. Tirpalo su koloidinėmis dalelėmis titravimo kreivė, kai koloidinės dalelės sudaro paviršinius kompleksus su tirpale esančiais katijonais.



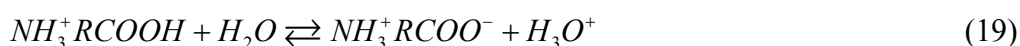
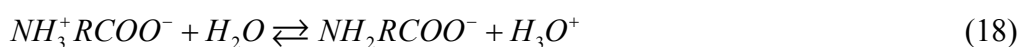
3 pav. Tirpalo su koloidinėmis dalelėmis titravimo kreivė, kai koloidinės dalelės sudaro paviršinius kompleksus su tirpale esančiais anijonais.

Baltymų paviršiaus krūvis ir jų izoelektrinis taškas

Baltymai sudaryti iš amino rūgščių (bendra formulė NH_2RCOOH). Jų tirpaluose susidaro vidinės druskos ir egzistuoja tik bipoliniai jonai:



Pagal Brionstedo teoriją amfolitą galima užrašyti kaip dvibazę rūgštį, ir pusiausvyras amino rūgščių tirpaluose gali atvaizduoti schema:



ir pusiausvyros apibūdinamos atitinkamomis pusiausvyros konstantomis:

$$K_1' = \frac{[H_3O^+][NH_2RCOO^-]}{[NH_3^+RCOO^-]}, \quad K_2' = \frac{[H_3O^+][NH_3^+RCOO^-]}{[NH_3^+RCOOH]} \quad (20)$$

Čia K_1' apibūdina rūgštines amonio grupės savybes, o K_2' - rūgštines karboksi- grupės savybes. Kadangi amino grupė yra palyginus stipri bazė, tai su ja konjuguota rūgštis - NH_3^+ yra palyginus silpna rūgštis. Tuo tarpu karboksi- grupė yra stipri rūgštis, ir $K_2' > K_1'$.

Svarbi amino rūgščių, o tuo pačiu ir baltymų, charakteristika yra izoelektrinis taškas, nes šiame taške amfolitas nejuda veikiant išoriniam elektriniam laukui. Tokią pH vertę (pH_{IET}) kiekvienam amfolitui galima apskaičiuoti iš pusiausvyros konstantų lygties ir sąlygos:

$$[NH_3^+RCOOH] = [NH_2RCOO^-] \quad (21)$$

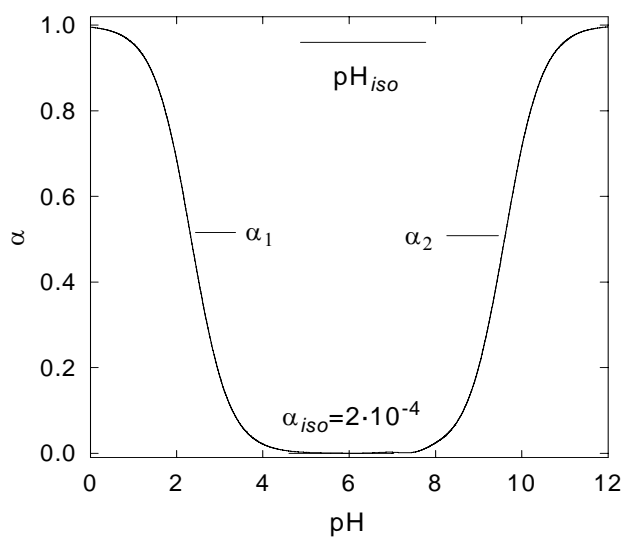
Tuomet:

$$pH_{IET} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2). \quad (22)$$

Izoelektriniame taške amonio- ir karboksi- grupių disociacijos laipsniai (atitinkamai α_1 ir α_2) yra vienodi, t.y. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{iso}$, ir praskiestuose tirpaluose:

$$\alpha_{IET} = \sqrt{\frac{K_1'}{K_2'}}. \quad (23)$$

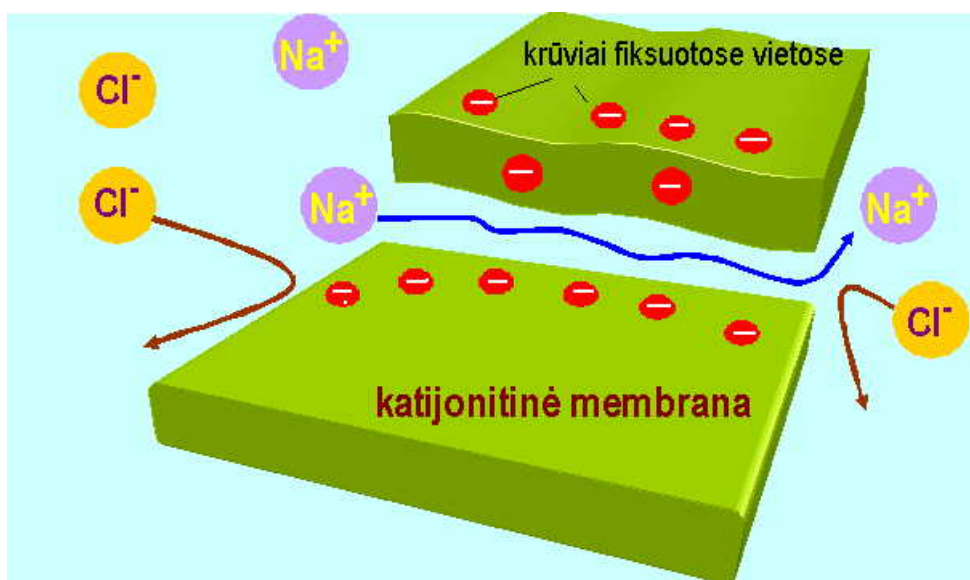
Daugeliu atveju $K_1'/K_2' < 10^{-4}$. Tuomet iš (23) lygties seka, kad $\alpha_{iso} < 0,01$, ir tirpalas praktiškai nesiskiria nuo izoelektrinio tirpalo tam tikrame pH intervale (žr. 4 pav.).



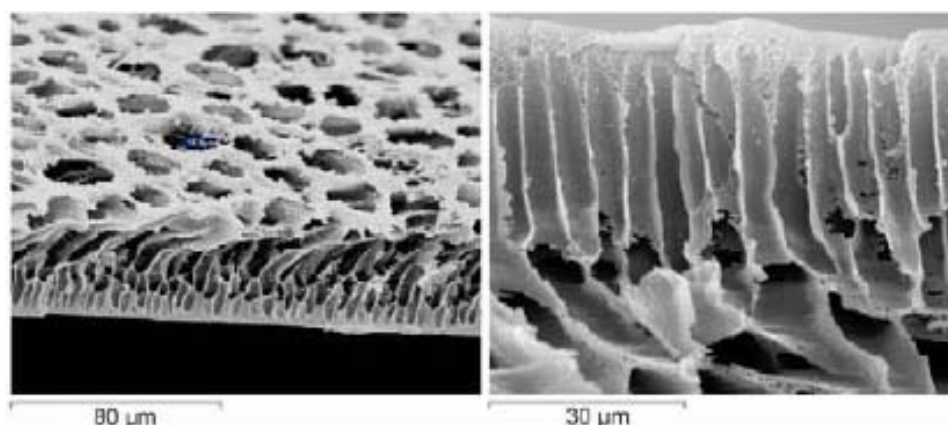
4 pav. Glicino disociacija.
 $\text{p}K_1' = 9,60$; $\text{p}K_2' = 2,34$.

Jonitinės membranos

Jonitinė membrana – polielektrolitų arba jų turinčių kompozicijų plėvelės ar plokštelės, dėl jonogeninių funkcinių grupių elektrolitinės disociacijos ir molekulių struktūros ypatybių, praleidžiančios tik tam tikrus jonus. Šios sistemos turi svarbią praktinę vertę, ir jų veikimas pagrįstas paviršinio krūvio susidarymu. Jos sudarytos iš polimerinio karkaso, kuriame poros išsidėsto erdvėje tam tikra tvarka, o elektros krūviai – fiksuotose vietose. Šie krūviai pritraukia priešjonus, ir jie praeina pro membraną (žr. 5 pav.), realių jonitinės membranos pavyzdys – 6 pav.



5 pav. Jonitinės membranos. Katjonito karkase fiksuotose vietose esantys neigiami krūviai pritraukia Na^+ katijonus, ir jie gali praeiti pro membranoje esančias poras, o Cl^- atstumiami, ir pro membraną jie nepraeina.



6 pav. Jonitinės membranos. Katjonitinių membranų PSU 10 ir PSU 11 skersinių pjūvių SEM atvaizdai [Xiao Zhang. PhD Theses, Spain, 2005]

Jonitinėje membranoje elektros krūvis atsiranda fiksuotose vietose dėl polimero grandinėje (P-) esančių jonogeninių grupių elektrolitinės disociacijos vandenyje į nejudrų polijoną ir judrius priešjonus - katijonus arba anijonus, pvz.,



ir jos tampa pralaidžiomis atitinkamai arba katijonams, arba anijonams. Tačiau, jei jonitinėje membranoje funkcinių grupių sukuriama elektros krūviai pasiskirsto netvarkingai, tai sukelia ir netvarkingą erdvinį elektrinių krūvių pasiskirstymą. Todėl tokios membranos tampa pralaidžiomis kai kuriems jonams, kurių krūvis yra toks pat, kaip ir polimero jonogeninių grupių krūvis, pvz., kai kurios anijoninės membranos gali būti pralaidžiomis ne tik anijonams, bet ir H^+ jonams.

Pagal susidarančio priešjono krūvio ženklą jonitinės membranos skirstomos į dvi pagrindines klases:

- katijoninės, fiksuotose vietose turinčios anijonines funkcines grupes ($-SO_3^-$, $-COO^-$; $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$) ir yra laidžios tik katijonams;
- anijoninės, kurios fiksuotose vietose turi bazines katijonines grupes (ketvirtinių amonio bazių pagrindu $-NR^{3+}$, kuriose R yra arba vandenilis arba alkilo radikalas) ir yra laidžios tik anijonams.

Tam tikru būdu sujungus kartu šių dviejų tipų membranas (pvz., presuojant, klijuojant, ekstruzijos būdu ir pan.) gaunamos bipoliarinės membranos, turinčios abiejų tipų funkcines grupes. Jos nepasižymi atskyrimo ar pralaidumo savybėmis, tačiau yra H^+ ir OH^- jonų šaltinis.

Jonų judėjimas pro membraną priklauso nuo jonų koncentracijų santykio abiejose membranos pusėse; potencialų skirtumo išilgai membranos; membranų skvarbos.

Jonitines membranas apibūdina jų talpa (funkcinių grupių skaičius tūrio arba masės vienetu), pralaidumas ir selektyvumas (atrankamas) – t.y. jų gebėjimas praleisti tam tikras daleles. Svarbios pralaidumo ir selektyvumo charakteristikos: kokios dalelės praeina pro membraną, tirpiklis ar tirpinys, tam tikro dydžio dalelės ar tam tikros rūšies jonai, jonai ar neutralios molekulės.

Kad jonitines membranas galima būtų panaudoti praktikoje, jos turi pasižymėti tokiomis savybėmis: (1) maža elektrine varža; (2) dideliu jonų pralaidumu, kai kuriais atvejais – vienvalenčių jonams jonitinės membranos turi būti daug pralaidesnės nei daugiavalenčiams;

(3) mechaniniu tvirtumu ir kietumu; (4) cheminės sudėties stabilumu ir ilgaamžiškumu; (5) geometrinį matmenų pastovumu; (5) lygumu ir vienodumu.

Pagal savo struktūrą ir skirtingus gamybos būdus jonitinės membranos skirstomos į homogenines (sudarytas iš 55-70% jonogeninių polimerų), heterogenines (sudarytas iš jonogeninių polimerų ir plėvelę sudarančio polimero-nešėjo, mišinio) ir interpolimerines (sudarytas iš 15-30% jonogeninio polimero ir polimero-nešėjo mišinio).

Homogeninės jonitinės membranos gaminamos į polimero plėvelę įvairiais būdais įvedant funkcines grupes:

- kondensacinė polimerizacija, kai bent vienas iš reagentų turi jonogeninę funkcinę grupę;
- anijoninių ar katijoninių dalių įskiepijimas į polimerą;
- išgarinant tirpiklį iš tiesinių polimero ir polielektrolito mišinio.

Dažniausiai tokios membranos gaminamos stireno (kitas pavadinimas feniletano) arba vinilpirolidono, sujungto su divinilbenzenu, pagrindu. Tokiose plėvelėse nėra inertinio polimero-nešėjo. Tokių membranų talpa yra palyginti nedidelė, o jonai pro jas juda dėl abiejose membranos pusėse esančio koncentracijų skirtumo.

Heterogeninės jonitinės membranos gaminamos įvairiais būdais jonogenines medžiagas įterpiant į inertinį polimerą-nešėją (pvz., polietileną, polipropileną, polivinilchloridą ir kt.) arba atvirkščiai:

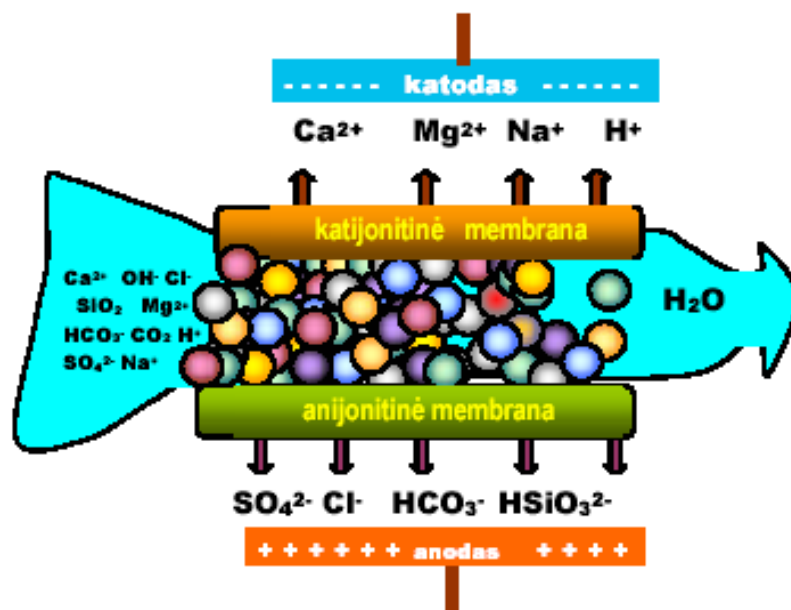
- valcuojant jonogeninę medžiagą į inertinio plastiko plėvelę ar foliją veikiant slėgiui, ir jei reikia – kaitinant;
- sumaišant termoplastinio polimero miltelius su jonogenine medžiaga, o po to membranos gaunamos suslegiant gautą mišinį arba išvalcuojant;
- ištirpinus rišiklį tirpiklyje ir gautame klampiam tirpale suspenduojant koloidinę jonogeninę medžiagą. Po to tirpiklis išgarinamas, ir membranos gaunamos suslegiant likusį mišinį;
- iš koloidinių jonogeno dalelių slegiant pagaminamas porėtas diskas, po to įmerkiamas vakuume į pvz., stireną. Vakuumas pašalinamas, dėl atmosferinio slėgio stirenas įspaudžiamas į diską, kur vėliau polimerizuojasi.

Priklausomai nuo gamybos sąlygų galima labai keisti membranų savybes. Heterogeninių jonogeninių membranų efektyvumas labiausiai priklauso nuo to, kiek tolygiai pasiskirsto jonogeninės dalelės inertiniame polimere-nešiklyje. Be to, didėjant jonogeninės medžiagos kiekiui membranoje, blogėja jų mechaninės savybės.

Interpolimerinės jonogeninės membranos gaminamos chemiškai inicijuojant mono- ir divinilo monomerų (stireno, 2-metil-5-vinilpiridino, divinilbenzeno ir kt.) kopolimerizaciją esant tiesiniams plėvelės sudarantiems polimerams. Pastarųjų molekulės imobilizuojasi į tinklinę struktūrą turintį kopolimerą. Susidaro patvari sistema, nors ir neturinti cheminių ryšių tarp tiesinio polimero ir šakoto kopolimero, tačiau fizikiniais metodais neperskiriama.

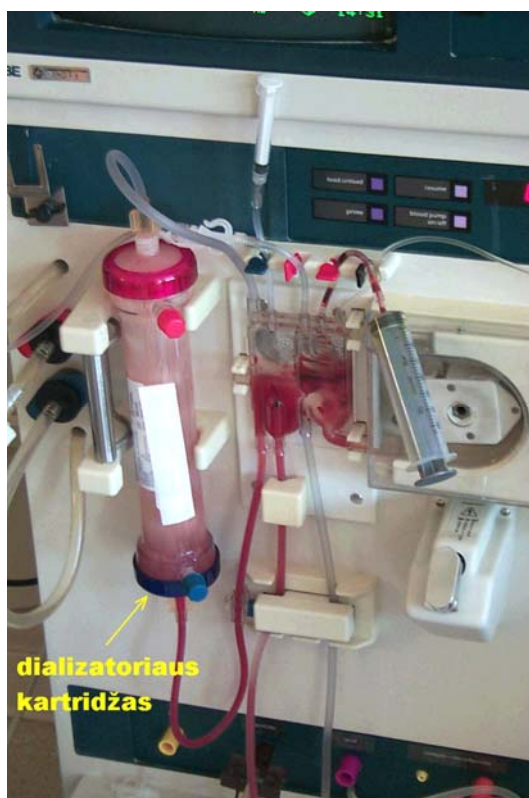
Jonitinių membranų taikymas praktikoje remiasi skirtinga dalelių skvarba pro membranas. Taikymo sritys:

- elektrodializė
- elektrodejonizavimas. Labai gryno vandens gamyboje. Vandens dejonizavimo schema parodyta 7 pav. Šiuo atveju aparate yra dviejų tipų membranos – katijonitinė ir anijonitinė. Esant pastoviai įtampai, katijonai pro katijonitinę membraną juda link katodo, o anijonai juda pro anijonitinę membraną link anodo. Iš aparato išteka labai grynas vanduo (laidumas $\sim 0,055 \mu\text{S/cm}$). Dejonizavimo aparatuose yra keletas sekcijų, kuriose pakaitomis išdėstomos katijonitinės ir anijonitinės membranos.

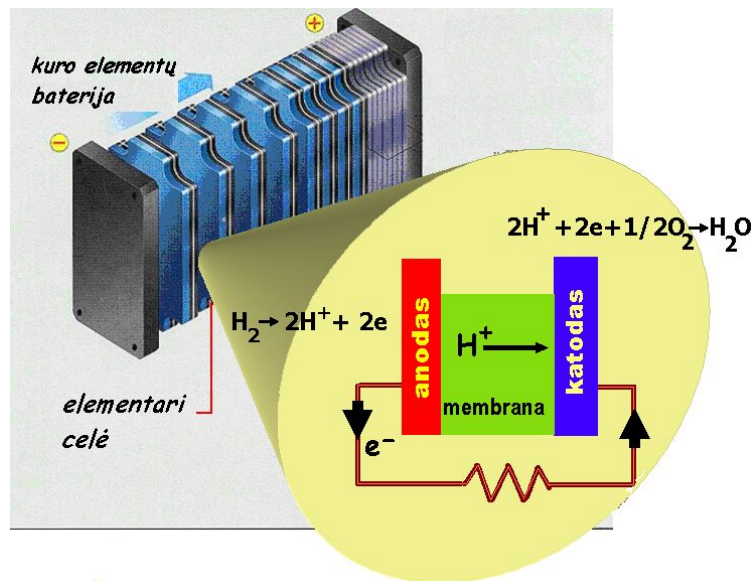


7 pav. Jonitinės membranos. Vandens elektrodejonizavimo schema naudojant katijonitinę ir anijonitinę membranas.

- elektrodializė naudojant bipoliarines membranas. Naudojama neorganinių rūgščių ir šarmų gamybai iš atitinkamų druskų; dujotakiuose atskiriant SO_2 kartu regeneruojant NaOH; organinių rūgščių gamyboje fermentacijos metodu; pH reguliavimui fermentinėse ir cheminėse reakcijose, nevandeninių tirpalų elektrodializėje.
- difuzinė dializė. Jonai pro membraną juda dėl koncentracijų skirtumo skirtingose membranos pusėse. Šiuo būdu efektyviai išskiriamos,utilizuojamos arba regeneruojamos azoto (nitrato) HNO_3 , druskos (HCl), fluoro (HF), metansolfoninė, sulfato (sieros H_2SO_4) rūgštys ir jų mišiniai iš koncentruotų marinavimo tirpalų, galvaninių elementų ar elektrolizerių. Šiuo atveju, vienoje membranos pusėje yra apdorojamas tirpalas, o kitoje membranos pusėje – dejonizuotas vanduo. Būdas plačiai naudojamas medicinoje - inkstų dializėje (8 pav.).



8 pav. Jonitinės membranos. Dializės aparatas. Dializatoriaus kartridže esanti pusiaulaidi membrana sudaryta iš daugybės plonų cilindru. Paciento kraujas praleidžiamas pro dializatoriaus kartridžą, kuriame metabolizmo atliekos, tame tarpe ir urea, pro membraną iš kraujo pasišalina į dializatoriaus tirpalą.

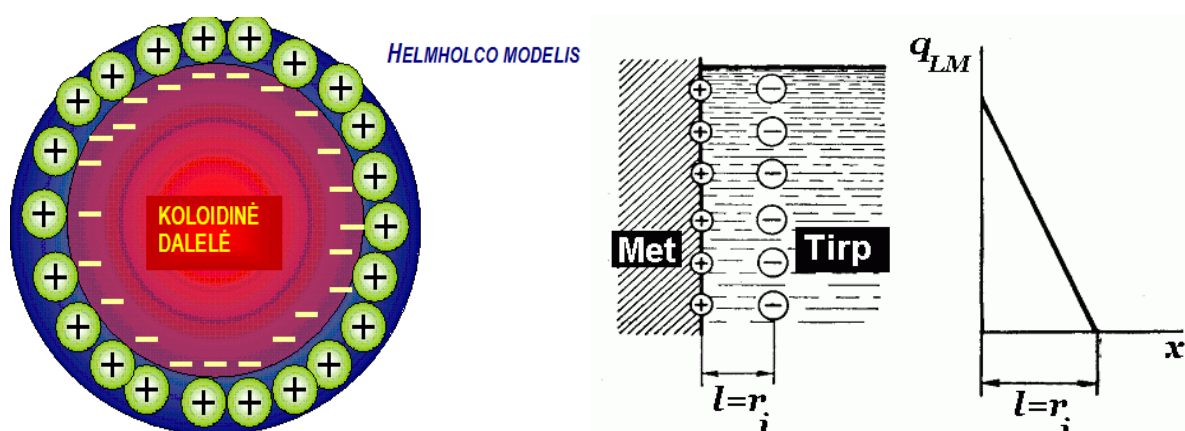


9 pav. Jonitinės membranos. Katijonitinės membranos panaudojimas kuro elemente.

- jonitinės membranos - elektrolitai. Katijonitinės membranos (pvz., polimerai turintys fluorintų sulfonrūgščių) yra labai pralaidžios protonams (vandenilio jonams), todėl atlieka elektrolito vaidmenį kuro elementuose, pernešant susidariusius prie anodo vandenilio jonus link katodo (9 pav.). Tokių elementų darbinė temperatūra yra iki 120 °C.
- jonitinių membranų panaudojimas elektroorganinėje sintezėje. Pvz., anijonitinės membranos panaudojamos anodiškai oksiduojant karboksilo jonus (Kolbe sintezė): prie katodo susidarę karboksilo jonai migruoja pro anijonitinę membraną, ir po to, ant anodo vykstant jų oksidacijai susidaro atitinkamų angliavandenilių laisvieji radikalai.
- jonitinės membranos – katalizatoriai. Jonitinės membranos, kuriose yra implantuotų katalitiškai aktyvių metalo dalelių (Pt, Ir, Pd ar Cu), gali būti panaudojamos naftos produktų katalitinėje sintezėje, vandens dezinfekavimui ir nitratų pašalinimui iš jo, ozono gamybai.

Dvigubojų elektrinio sluoksnio susidarymas ir struktūra

Koloidinės dalelės paviršiuje esantys krūviai iš tirpalo pritraukia priešingo ženklo krūvius, ir susidaro dvigubasis elektrinis sluoksnis (DES). Paprasčiausią dvigubojų elektrinio sluoksnio modelį pasiūlė H. Helmholtz (Helmholtz) ir G. Pero. Pagal jų pasiūlytą modelį elektros krūvis q tolygiai išsidėsto paviršiaus plokštumoje, o nuotolyje δ , panašioje plokštumoje, išsidėsto priešingo ženklo krūvininkai (jonai) $-q$. Elektrodo ir elektrolito sąlyčio plokštuma, einanti per jonų, esančių tirpale, centrus, vadinama išorine Helmholtz plokštuma. Tokio DES schema ir potencialo priklausomybė nuo atstumo parodyta 10 pav.



10 pav. Helmholtz DES modelis, krūvio ir potencialo pasiskirstymas

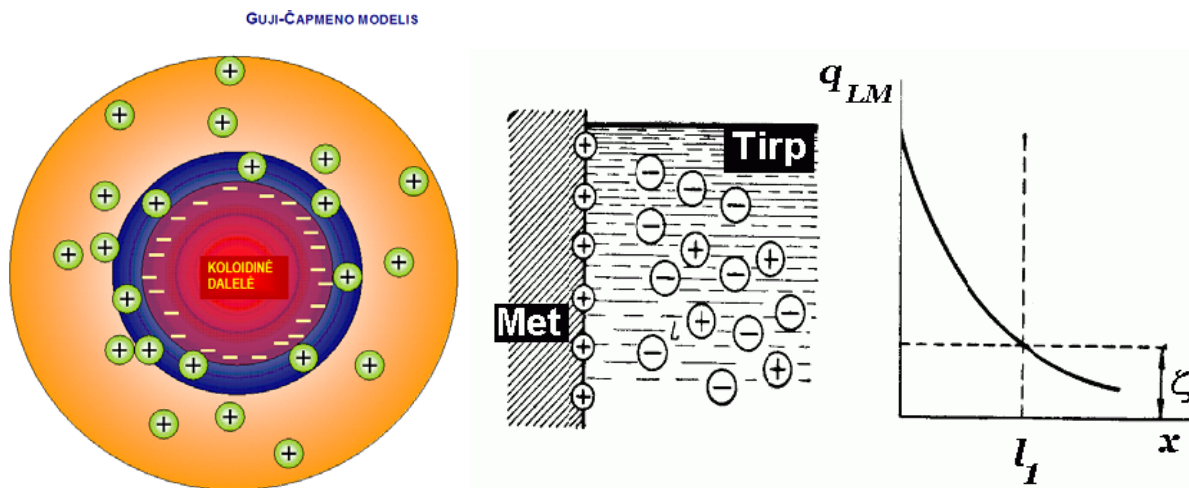
Potencialų skirtumą dvigubajame elektriniame sluoksnyje galima išreikšti plokščiojo kondensatoriaus lygtimi:

$$\Psi = \frac{\sigma l}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (24)$$

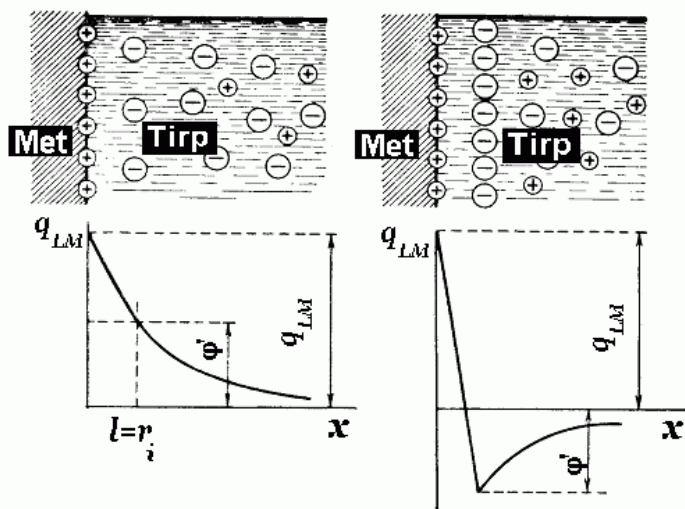
čia σ – elektros krūvio tankis paviršiuje, l – dvigubojų elektrinio sluoksnio storis, ϵ_0, ϵ – vakuumo ir terpės santykinė dielektrinė skvarba atitinkamai.

Giujė (Gouy) atkreipė dėmesį į tai, kad Helmholtz dvigubojų elektrinio sluoksnio modelis negali realiai egzistuoti, kadangi vieną sluoksnio dalį sudaro jonai, kurie yra dėl šiluminio judėjimo tolsta nuo paviršiaus. Pusiausvyrai nusistojus, pagal Giujė modelį, arti paviršiaus bus didžiausias priešingo krūvio jonų kiekis, o didėjant atstumui jų kiekis mažės ir susidarys dar vienas sluoksnis – difuzinis sluoksnis. Tokio DES schema ir potencialo priklausomybė nuo atstumo parodyta 11 pav.

1924 m. Šternas (Stern) pateikė apibendrinantį modelį. Pagal šį modelį dalis krūvių iš tirpalo pritraukiami prie paviršiaus (Helmholco sluoksnis), kur dielektrinė skvarba daug mažesnė nei tirpalo tūryje. Kita dalis jonų išsidėsto difuziniame sluoksnyje (12 pav.). Visa sistema (elektrodas–dvigubasis elektrinis sluoksnis) turi būti elektriškai neutrali. Elektrodo krūvį q turi kompensuoti Helmholco sluoksnio ir difuzinio sluoksnio jonų krūviai.



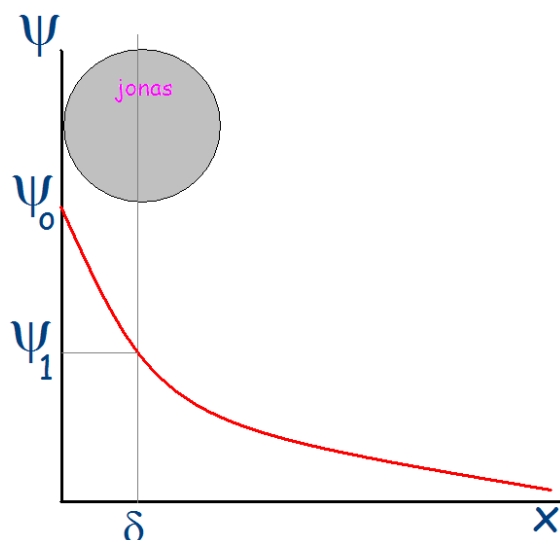
11 pav. Giuji-Čapmeno DES modelis, krūvio ir potencialo pasiskirstymas



12 pav. Dvigubojų elektrinio sluoksnio struktūra ir potencialo pasiskirstymas pagal Šterno modelį: a – esant nejoninėms paviršiuje aktyvioms medžiagoms, b – esant paviršinio aktyvumo anijonams.

Potencialo priklausomybė nuo atstumo dvigubajame elektros sluoksnyje

Nagrinėjamas Giuji modelis su Šterno modelio elementais (13 pav.):



13 pav. Potencialo Ψ priklausomybė nuo atstumo

Naudojantis 13 pav. parodyta potencialo priklausomybe nuo atstumo galima suformuluoti pradines ir ribines sąlygas:

$$x=0, \quad \Psi=\Psi_0; \quad (25)$$

$$x=\delta, \quad \Psi=\Psi_1; \quad (26)$$

$$x=\infty, \quad \Psi=0; \quad d\Psi/dx=0 \quad (27)$$

Visam dvigubajam elektriniam sluoksniui galioja elektroneutralumo sąlyga:

$$\eta_0 = -\int_{\delta}^{\infty} \rho dx \quad (28)$$

čia: η_0 – vidinio sluoksnio paviršinio krūvio tankis; ρ - išorinio sluoksnio krūvio tankis

Jonų koncentracijų pasiskirstymas DES aprašomas Bocmano pasiskirstymu:

$$c_i = c_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (29)$$

čia: c_i , $c_{0,i}$ – atitinkamai i -tojo jono koncentracija dvigubame sluoksnyje ir tirpalo tūryje; $z_i F \Psi$ - darbas, kurį reikia atlikti perkeltant 1 molį jonų iš be galo nutolusio nuo dalelės paviršiaus taško į DES tašką, kuriame potencialas lygus Ψ .

Krūvio tankis tam tikroje DES erdvės vietoje išreiškiamas:

$$\rho = \sum_i z_i F c_i = \sum_i z_i F c_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (30)$$

Krūvio tankis ir potencialas DES siejami Puasono lygtimi:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (31)$$

arba

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i z_i F c_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (32)$$

Nagrinėjimą suprastinsime, jei apsiribosime simetrinio elektrolito atveju:

$c_{0,+}=c_{0,-}=c_0$; $z_+=-z_-=z$. Tuomet (32) užrašoma¹:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} z F c_0 \left[\exp\left(-\frac{z F \Psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{z F \Psi}{RT}\right) \right] = \frac{2 z F c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sinh\left(\frac{z F \Psi}{RT}\right) \quad (33)$$

Šią lygtį galima integruoti abi jos puses padauginus iš $2(d\Psi/dx)$:

$$2 \frac{d\Psi}{dx} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{4 z F c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sinh\left(\frac{z F \Psi}{RT}\right) \frac{d\Psi}{dx} \quad (34)$$

Kairė šios lygties pusė pertvarkoma ir integruojama nuo tam tikro taško tirpalo tūryje iki taško dvigubame elektros sluoksnyje d . Kairė (34) lygties pusė išreiškia pilną diferencialą, todėl integralas:

$$2 \int_{\infty}^d \frac{d\Psi}{dx} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right) = \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 \quad (35)$$

Dešinė lygybės pusė integruojama atitinkamai nuo 0 iki Ψ . Kaip seka iš (27), esant be galo dideliame atstumui, tiek Ψ , tiek ir jo išvestinė lygūs 0. Ir dešinės (34) lygties pusės

¹ Matematiškai aprašant reiškinius, susijusius su DES patogu naudotis hiperbolinėmis funkcijomis – sinusu, kosinusu, tangentu, kurie atitinkamai išreiškiami: $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$; $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$;

$\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$.

integravimą pagal $\frac{d\Psi}{dx}$ galima pakeisti integravimu pagal $d\Psi$. Tokiu būdu galutinis (34)

lygties integravimo rezultatas yra:

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTc_0}{\varepsilon_0\varepsilon} \left[\cosh\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right) - 1 \right] \quad (36)$$

Turint turint omenyje, kad $\cosh p = 2\sinh^2(p/2) + 1$, bei faktą, kad $d\Psi/dx$ visuomet neigiamas (potencialo absoliuti skaitinė vertė tolstant nuo dalelės mažėja) gauname:

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8RTc_0}{\varepsilon_0\varepsilon}} \sinh\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right) = -\frac{2\kappa RT}{zF} \sinh\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right) \quad (37)$$

čia κ - atvirkščias dydis Debajaus spinduliui (nurodo, kokių atstumu potencialas sumažėja e kartų) ir išreiškiamas:

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{z_i^2 F^2 c_{0,i}}{\varepsilon_0 \varepsilon RT} \quad (38)$$

(37) lygtį integruojant nuo begalybės iki koloidinės dalelės paviršiaus ($x=0$), gaunamas bendrasis sprendinys, nusakantis Ψ potencialo priklausomybę nuo atstumo:

$$\tanh\left(\frac{zF\Psi}{4RT}\right) = \tanh\left(\frac{zF\Psi_0}{4RT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (39)$$

Lygtis supaprastėja šiais svarbiais atvejais:

1. **Ψ_0 mažas (praskiesti tirpalai).** Tuomet mažas ir Ψ , ir $\tanh(p) \approx p$, ir (39):

$$\frac{zF\Psi}{4RT} = \frac{zF\Psi_0}{4RT} \exp(-\kappa x) \quad (40)$$

arba

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (41)$$

2. **Ψ_0 didelis, bet kai atstumas x yra didelis.** Tuomet Ψ yra mažas, ir (39):

$$\frac{zF\Psi}{4RT} = \tanh\left(\frac{zF\Psi_0}{4RT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (42)$$

Tačiau kai Ψ_0 didelis, kaip seka iš hiperbolinio tangento savybių, $\tanh(p) \rightarrow 1$, ir

$$\Psi = \frac{4RT}{zF} \exp(-\kappa x) \quad (43)$$

Šios lygties pagrindu aprašomas koloidinių sistemų stabilumas.

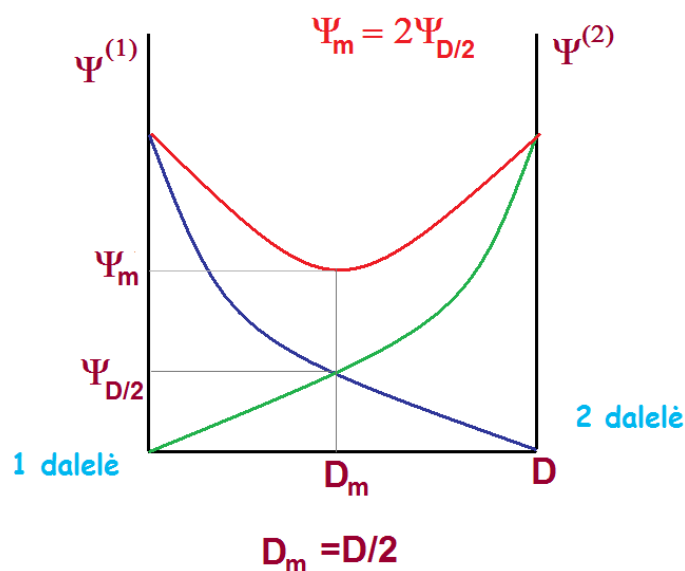
Jei (37) lygtį integruoti ne iki 0, o iki atstumo δ , tuomet gautose lygtyse potencialas Ψ_0 keičiamas potencialu Ψ_1 , kuris artimas koloidinės dalelės elektrokinetiniam potencialui.

Kaip seka iš (38) ir (41-43) lygčių, esant didelei elektrolito koncentracijai dvigubojo elektrinio sluoksnio struktūra artima Helmholtz modeliu, praskiestuose tirpaluose – artimesnė Gouy modeliui.

DLVO koloidinių sistemų stabilumo ir koaguliacijos teorija

Teorijos pavadinimas sudarytas iš pirmųjų autorių pavardžių raidžių: *Deriagino-Landau-Verwey-Overbeek* teorija.

Teorijos pradinis taškas – dviejų dalelių suartinimas ir dvigubųjų elektros sluoksnių persiklojimas. Taip pat galioja potencialų superpozicijos principas, t.y. erdvėje tarp dviejų dalelių atskiros dalelės potencialo priklausomybė nuo atstumo išlieka tokia pati, kaip ir izoliuotos (žr. 14 pav., atitinkamas mėlyną ir žalią kreives), tačiau potencialų vertės kiekviename erdvės taške susisumuoja (raudona kreivė).



14 pav. Dvigubųjų elektrinių sluoksnių persiklojimas ir potencialo superpozicija

Kai koloidinių dalelių dvigubieji elektros sluoksniai persikloja, erdvėje tarp jų padidėja jonų koncentracija, o tai sąlygoja osmosinio slėgio padidėjimą erdvėje tarp dalelių, ir jis stengiasi atstumti dvi daleles vieną nuo kitos. Osmosinio slėgio pokytį suartėjant dalelėms ir persiklojant dvigubiesiems elektriniams sluoksniams galima išreikšti:

$$\Delta\pi = \pi_{DES} - \pi_{tur} \quad (44)$$

Čia $\Delta\pi$ - osmosinio slėgio pokytis; π_{DES} – osmosinis slėgis erdvėje tarp dviejų koloidinių dalelių, π_{tur} – osmosinis slėgis tirpalo tūryje.

Atminkite, kad osmosinis slėgis tirpalo tūryje priklauso nuo kinetinės dalelių koncentracijos. Turint omenyje, kad koloidinių dalelių skaičius praskiestuose tirpaluose yra nepalyginamai mažesnis už jonų arba molekulių skaičių. Todėl osmosinio slėgio įvertinimui tirpalo tūryje galima priimti dėmesin tik jonų ir molekulių koncentraciją (c):

$$\pi = RTc \quad (45)$$

Nagrinėsime simetrinį elektrolitą: $c_{0,+}=c_{0,-}=c_0$; $z_+=-z_-=z$. Tuomet

$$\pi_{tur} = RT(c_{0,+} + c_{0,-}) = 2RTc_0 \quad (46)$$

Jonų koncentracija DES priklauso nuo elektrinio potencialo ir aprašoma Bocmano pasiskirstymu:

$$c_+ = c_0 \exp\left(-\frac{zF\Psi}{RT}\right) \quad \text{ir} \quad c_- = c_0 \exp\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right) \quad (47)$$

Tuomet osmosinis slėgis erdvėje tarp dalelių bus išreiškiamas:

$$\pi_{DES} = RTc_0 \left[\exp\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{zF\Psi}{RT}\right) \right] \quad (48)$$

Ir osmosinio slėgių skirtumas persiklojant dviejų koloidinių dalelių DES:

$$\Delta\pi = RTc_0 \left[\exp\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{zF\Psi}{RT}\right) \right] - 2RTc_0 = RTc_0 \left[\exp\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right) - 2 + \exp\left(-\frac{zF\Psi}{RT}\right) \right] \quad (49)$$

$$\Delta\pi = RTc_0 \left[\exp\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\Psi}{2RT}\right) \right]^2 \quad (50)$$

(50) lygtyje eksponentes skleidžiame eilutėmis ir apsiribojame pirmais trimis nariais²:

$$\Delta\pi = RTc_0 \left[1 + \frac{zF\Psi}{2RT} + \left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right)^2 - 1 + \frac{zF\Psi}{2RT} - \left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right)^2 \right]^2 \quad (51)$$

ir suprastinę narius galime užrašyti:

$$\Delta\pi = RTc_0 \left[\frac{zF\Psi}{RT} \right]^2 = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT} \Psi^2 \quad (52)$$

² $e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots$; $e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \dots$

Kaip matyti iš 14 pav., viduriniajame taške $x=D/2$, $\Psi_m=2\Psi$, ir iš (43) lygties gauname potencialo priklausomybę nuo atstumo erdvėje tarp dviejų koloidinių dalelių:

$$\Psi = \frac{8RT}{zF} \exp\left(-\kappa \frac{D}{2}\right) \quad (53)$$

čia D – atstumas tarp dalelių.

Tuomet (52) galima perrašyti:

$$\Delta\pi = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT} \frac{64R^2 T^2}{z^2 F^2} \exp(-\kappa D) = 64RTc_0 \exp(-\kappa D) \quad (54)$$

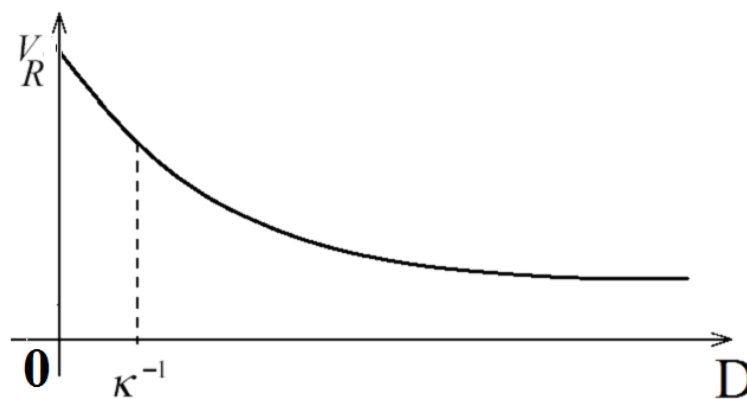
Kaip matyti iš (54) lygties, jėga, kuri stengiasi dvi koloidines daleles atstumti, t.y. padidinti koloidinės sistemos stabilumą, mažėja, kai didėja elektrolito koncentracija tirpale (narys κ mažėja).

Atostūmio potencinė energija ploto vienetui persiklojant DES (V_R) lygi darbui, kurį reikia atlikti sumažinant atstumą nuo begalybės iki D :

$$V_R = -\int_{\infty}^D \Delta\pi dD = -64RTc_0 \int_{\infty}^D \exp(-\kappa D) dD \quad (55)$$

ir

$$V_R = \frac{64RTc_0}{\kappa} \exp(-\kappa D) \quad (56)$$

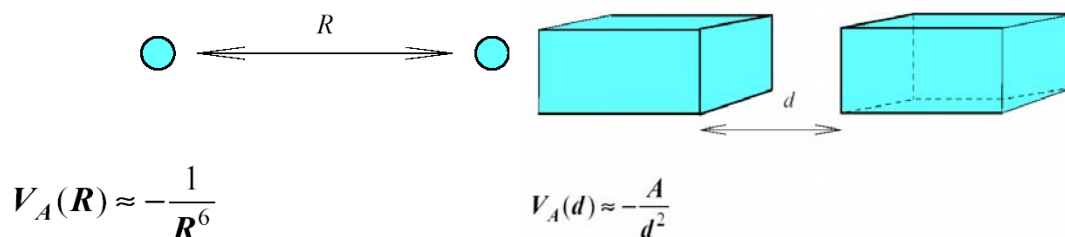


15 pav. Atostūmio potencialo priklausomybė nuo D .

Atostūmio potencialo priklausomybė nuo atstumo D pavaizduota 15 pav. Kaip matyti, kai $D=0$, $V_R \neq 0$. Šis rezultatas svarbus tolesniam nagrinėjimui. Be to, atostūmio potencialas

(koloidų stabilumas) mažėja, kai Debajaus spindulys (κ^{-1}) mažėja, t.y. kai didėja jonų koncentracija.

Iš kitos pusės, tarp koloidinių dalelių veikia ir trauka – Van der Vaalso jėgos (pagal visuotinės traukos dėsnį). Ši sąveika ir jos priklausomybė nuo atstumo priklauso nuo sąveikaujančių dalelių dydžio. Atomams ir molekulėms traukos potencialas mažėja nuo atstumo -6 laipsnyje, o makrokūnams -2 laipsnyje (16 pav.):



16 pav. Sąveikos potencialo funkcijos atomams ir molekulėms (kairėje) bei makrokūnams (dešinėje)

Tuo tarpu koloidų dydžio dalelėms galioja lygtis:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (57)$$

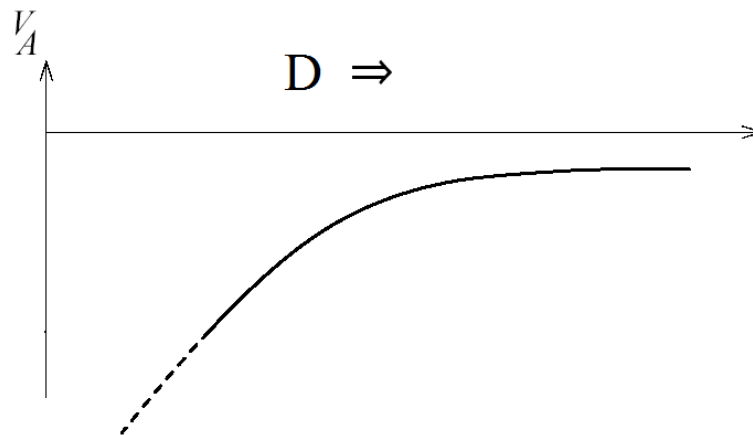
čia A – Hamakerio konstanta (priklauso nuo terpės, poliarizuojamumo ir kt.), $A \sim 10^{-21} - 10^{-20}$ J.

Kai kurių medžiagų Hamakerio konstantos pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Kai kurių medžiagų Hamakerio konstantos [Interparticle Forces and Dispersion Stability Colloidal Dispersions. 2005]

Substance	A_{11} (10^{-20} J)				
Graphite	47.0	Polyvinyl acetate	8.91	Methyl ethyl ketone	4.53
Gold	45.3, 45.5, 37.6	Polyvinyl alcohol	8.84	Water	4.35, 3.7, 4.38
Silicon carbide	44	Natural rubber	8.58	Hexane	4.32
Rutile (TiO ₂)	43	Polybutadiene	8.20	Diethyl ether	4.30
Silver	39.8, 40.0	Polybutene-1	8.03	Acetone	4.20, 4.1
Germanium	29.9, 30.0	Quartz	7.93	Ethanol	4.2
Chromium	29.2	Polyethylene oxide	7.51	Ethyl acetate	4.17
Copper	28.4	Polyvinyl chloride	7.5	Polypropylene oxide	3.95
Diamond	28.4	Hydrocarbon (crystal)	7.1	Pentane	3.94, 3.8
Zirconia (n-ZrO ₂)	27	CaF ₂	7	PTFE	3.8
Silicon	25.5, 25.6	Potassium bromide	6.7	Liquid He	0.057
Metals (Au, Ag, Cu)	25 – 40	Hexadecane	6.31		
Iron oxide (Fe ₃ O ₄)	21	Fused quartz	6.3		
Selenium	16.2, 16.2	Polymethylmethacrylate	6.3		
Aluminum	15.4, 14, 15.5	Polydimethylsiloxane	6.27		
Cadmium sulfide	15.3	Potassium chloride	6.2		
Tellurium	14.0	Chlorobenzene	5.89		
Polyvinyl chloride	10.82	Dodecane	5.84, 5.0		
Magnesia	10.5, 10.6	Decane	5.45		
Polyisobutylene	10.10	Toluene	5.40		
Mica	10, 10.8	1,4-Dioxane	5.26		
Polyethylene	10.0	n-Hexadecane	5.1		
Polystyrene	9.80, 6.57, 6.5, 6.4, 7.81	Octane	5.02, 4.5		
		Benzene	5.0		
		n-Tetradecane	5.0		
		Cyclohexane	4.82, 5.2		
		Carbon tetrachloride	4.78, 5.5		

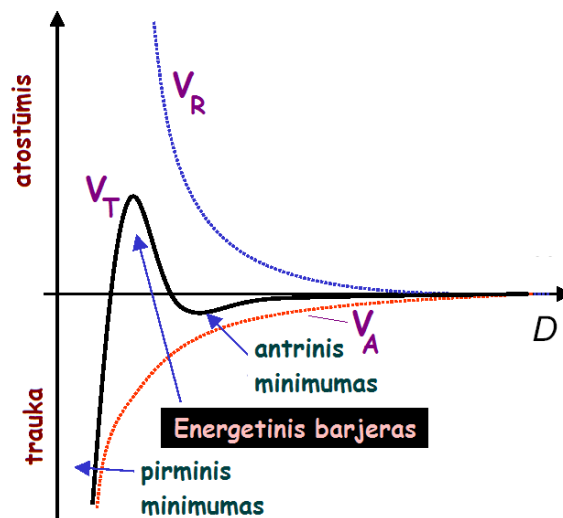
Traukos potencialo priklausomybė nuo atstumo D pavaizduota 17 pav. Kaip matyti, $V_A < 0$, ir absoliutus dydis mažėja didėjant atstumui tarp dalelių. Svarbu pažymėti, kad atstumui artėjant į 0, traukos potencialas artėja į $-\infty$.



17 pav. Traukos potencialo (jėgos) priklausomybė nuo atstumo tarp dalelių.

Pagal DLFO teoriją koloidų stabilumą tirpale apsprendžia pilnosios energijos funkcija (V_T) – atostūmio ir traukos potencialų suma:

$$V_T = V_R + V_A = \frac{64RTc_0}{\kappa} \exp(-\kappa D) - \frac{A}{12\pi D^2} \quad (58)$$

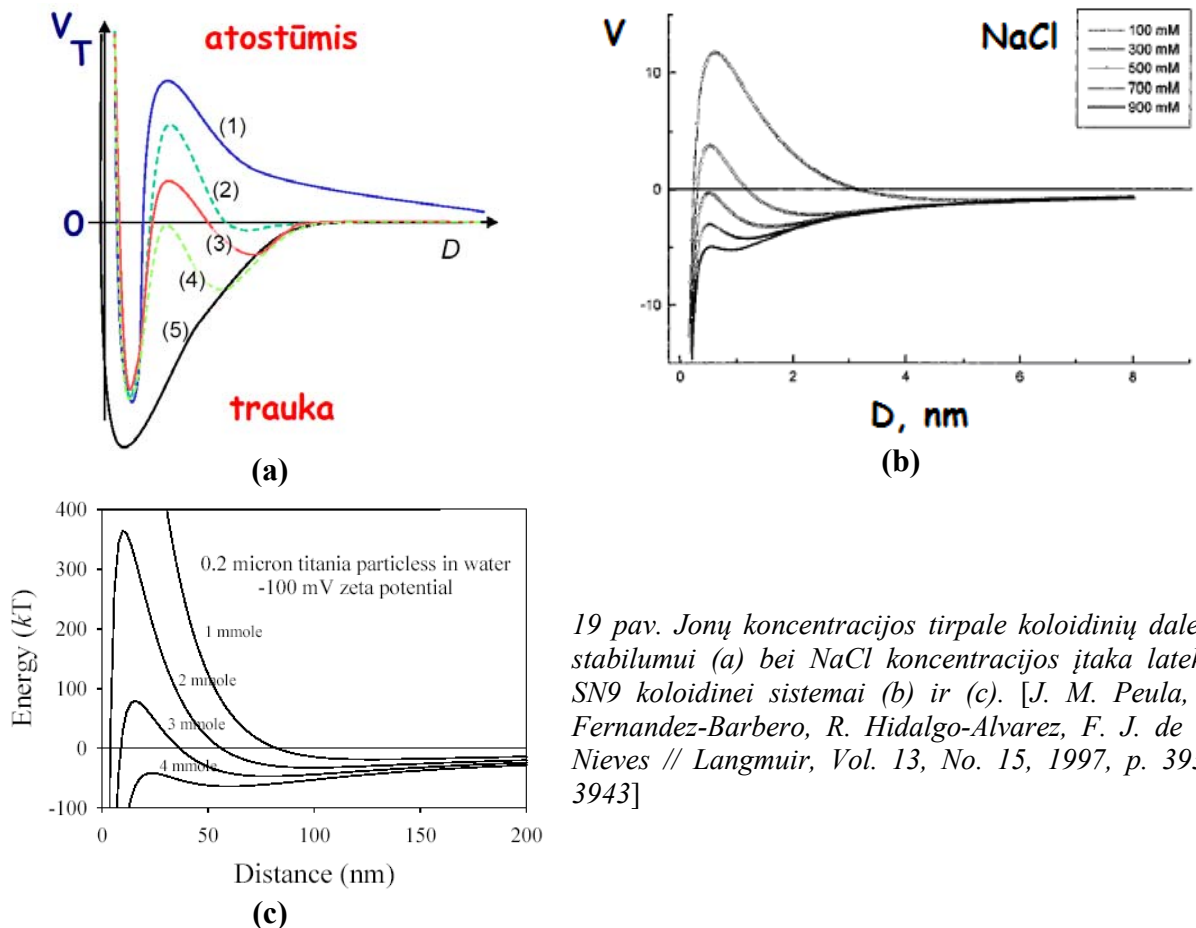


18 pav. Sąveikos tarp koloidinių dalelių priklausomybės nuo atstumo bendriausias atvejis. [J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface forces* (Academic Press), 1992]

Pačiu bendriausiu atveju, kai D mažas, dominuoja traukos jėgos, nes $V_A \rightarrow -\infty$, o kai atstumas didelis, dominuoja taip pat traukos jėgos, nes eksponentinė funkcija artėja į nulį greičiau nei laipsninė (žr. 18 pav.).

Išvados iš (58) lygties ir bendrojo atvejo gali būti tokios:

- 1) Praskiestame tirpale dalelės krūvis didelis. Koloidas stabilus, nes barjero aukštis $V_T \gg kT$, ir dalelės šiluminio judėjimo dėka jo negali nugalėti;
- 2) Stebimas antrinis minimumas (~3 nm). Energetinis barjeras per aukštas. Koloidas stabilus kinetiškai. Jei antrinio minimumo energija pakankamai didelė ($\gg kT$), tuomet nepriklausomai nuo barjero aukščio vyksta tolimoji sąveika. Šiuo metu susidaro lanksti jungtis – dvi dalelės negali nei priartėti, nei nutolti, egzistuoja poros, kurios kartu atlieka Brauno judesius;
- 3) Energetinis barjeras dar sumažėja; lėta koaguliacija
- 4) $V_T = 0$; koaguliacijos slenkstis; koloidas nestabilus;
- 5) Energetinio barjero nėra; koloidas nestabilus.



19 pav. Jonų koncentracijos tirpale koloidinių dalelių stabilumui (a) bei NaCl koncentracijos įtaka latekso SN9 koloidinei sistemai (b) ir (c). [J. M. Peula, A. Fernandez-Barbero, R. Hidalgo-Alvarez, F. J. de las Nieves // *Langmuir*, Vol. 13, No. 15, 1997, p. 3938-3943]

Didėjant elektrolito koncentracijai koloidinė sistema pereina iš stabilios į nestabilią. 19 pav. pavaizduota bendras dėsningumas bei latekso dalelių sąveikai NaCl daroma įtaka.

Koloidinių sistemų koaguliacija

Liofobinės (hidrofobinės) koloidinės sistemos yra metastabilioje būsenoje. Todėl kiekvienas faktorius, kuris sumažina koloidinės dalelės elektrokinetinį potencialą ir suardo energetinį barjerą, sukelia hidrofobinės koloidinės sistemos koaguliaciją: šiluma ir šaltis, elektromagnetiniai laukai, pH, maišymas, koagulianto prigimtis.

Minimali elektrolito koncentracija, kuriai esant koloidinė sistema ima koaguluoti, vadinama kritine koaguliacijos koncentracija ($c_{o,krit}$), o atvirkštinis dydis – **koaguliacijos slenksčiu** ($KS=1/c_{o,krit}$). Koloidinė sistema koaguluos, kai energetinio barjero V_T vertė artėjant dalelėms bus arba neigiama, arba jos teigiamas vertė bus tokia, kuri nebus didesnė už dalelių šiluminę energiją kT . Kitaip tariant, koloidinių dalelių šiluminės energijos turi pakakti, kad nugalėtų atostūmio jėgas ir sistema koaguluotų. Kadangi bendrojo sąveikos potencialo funkcija nuo atstumo turi maksimumą (žr. 18-19 pav.), tuomet koloidinės sistemos koaguliacijos sąlygą galima surasti iš maksimumo koordinatų, kai ir funkcijos vertė, ir jos pirmoji išvestinė lygios nuliui, t.y. sprendžiant (58) lygtį esant tokioms sąlygoms:

$$V_T = 0$$

ir

$$\frac{dV_T}{dD} = 0$$

Esant šioms sąlygoms, (58):

$$\frac{64RTc_0}{\kappa} \exp(-\kappa D) - \frac{A}{12\pi D^2} = 0 \quad (59)$$

$$\frac{dV_T}{dD} = \frac{2A}{12\pi D^3} - 64RTc_0 \exp(-\kappa D) = 0 \quad (60)$$

arba (60) perrašome taip:

$$\frac{A}{6\pi D^3} = 64RTc_0 \exp(-\kappa D) \quad (61)$$

Abi gautas lygtis (59) ir (61) padalinę vieną iš kitos ir gausime:

$$D = \frac{2}{\kappa} \quad (62)$$

Gautas rezultatas reiškia, kad koloidas koaguliuos, jei dalelės suartės atstumu $2/\kappa$, nepriklausomai nuo jonų krūvio. Gautą rezultatą įstatę į (61) išraišką gauname, kad koaguliacijos slenkstis:

$$c_{0,krit} = \frac{Ae^2}{48 \cdot 64\pi RT} \kappa_{krit}^3 = 0.0024 \frac{A}{RT} \kappa_{krit}^3 = const \cdot \kappa_{krit}^3 = const \cdot z^6 \quad (63)$$

Tą pačią Dubajaus spindulio kritinę vertę (κ_{krit}), kuriai esant koaguliacija yra įmanoma, galima gauti esant skirtingoms jonų koncentracijoms, jei jų krūviai skiriasi. Todėl koaguliacijos slenksčiai KS koaguliacijai naudojant vienvalečius, divalenečius ir trivalenečius jonus turi skirtis santykiškai 1:64:729, o kritinės koaguliacijos koncentracijos santykiu $1:2^{-6}:3^{-6}$ (1:0,0156:0,0014). Tai yra Šulces-Hardi (Schulze-Hardy) taisyklės teorinis patvirtinimas. Kai kurie patvirtinimo pavyzdžiai pateikti 3 lentelėje. Pvz., As_2S_3 atveju eksperimentiškai gautas santykis (1:0,015:0,0018).

3 lentelė. Eksperimentinių duomenų palyginimas su Šulcės-Hardi taisykle. Zoliai: As_2S_3 (paviršiaus krūvis neigiamas), AgI (paviršiaus krūvis neigiamas), Al_2O_3 (paviršiaus krūvis teigiamas).

As_2S_3 (–ve sol)		AgI (–ve sol)		Al_2O_3 (+ve sol)	
LiCl	58	LiNO ₃	165	NaCl	43·5
NaCl	51	NaNO ₃	140	KCl	46
KCl	49·5	KNO ₃	136	KNO ₃	60
KNO ₃	50	RbNO ₃	126		
K acetate	110	(AgNO ₃	0·01)		
CaCl ₂	0·65	Ca(NO ₃) ₂	2·40	K ₂ SO ₄	0·30
MgCl ₂	0·72	Mg(NO ₃) ₂	2·60	K ₂ Cr ₂ O ₇	0·63
MgSO ₄	0·81	Pb(NO ₃) ₂	2·43	K ₂ oxalate	0·69
AlCl ₃	0·093	Al(NO ₃) ₃	0·067	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0·08
$\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$	0·096	La(NO ₃) ₃	0·069		
Al(NO ₃) ₃	0·095	Ce(NO ₃) ₃	0·069		

Koaguliantai

Praktiniams tikslams dažnai taikoma koaguliacija elektrolitais. Koaguliacija vyksta dėl elektrinės sąveikos tarp koloidinės dalelės ir jono-koagulianto. **Koaguliantas** – medžiaga, sukelianti arba spartinanti koaguliaciją. Koaguliantai gali būti neorganiniai ir organiniai

junginiai. Koaguliacijos slenkstis priklauso nuo koloidinės dalelės krūvio, temperatūros, disperijos terpės. Koaguliacijos efektyvumas auga didėjant jono-koagulianto krūviui

Jei koloidinę sistemą sudaro dalelės, kurių paviršiaus krūvis yra teigiamas, efektyvūs koagulantai yra druskos, kurių anijonas yra daugiavalentis - žr. (63) lygtį: Na_3PO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Jei koloidinę sistemą sudaro dalelės, kurių paviršiaus krūvis yra neigiamas, efektyviai veikia koagulantai - daugiavalenčių metalų druskos: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 .

Kai kurių neorganinių koagulantų santykinis efektyvumas pateiktas 4 lentelėje.

4 lentelė. Kai kurių neorganinių koagulantų santykinis efektyvumas

Elektrolitas	Santykinis koagulianto efektyvumas	
	Teigiamas koloidas	Neigiamas koloidas
NaCl	1	1
Na_2SO_4	30	1
Na_3PO_4	1000	1
BaCl_2	1	30
MgSO_4	30	30
AlCl_3	1	1000
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	30	>1000
FeCl_3^*	1	1000
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^*$	30	>1000

*Panaudojus tirpale lieka geležies.

Ypač efektyvūs koagulantai yra geležies ir aliuminio druskos, nes dėl nes dėl jų hidrolizės susidaro daugiavalenčiai neorganiniai polimerai, pvz., $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$; $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$; $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$; $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$; $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, kurie adsorbuodamiesi ant koloidinės dalelės efektyviai neutralizuoja jos paviršinį krūvį. Pvz.:

$$m \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{alum}) + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} + \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$$

Šie koagulantai plačiai taikomi vandens valymui.

Be to, koagulantais gali būti ir organiniai polielektrolitai:

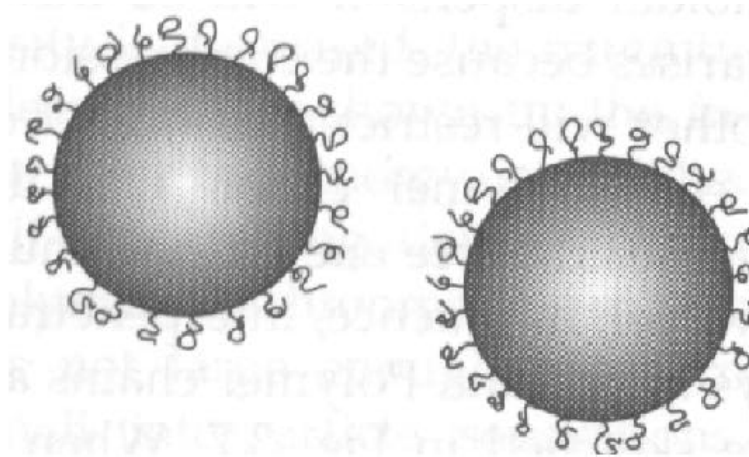
- katijoniniai polielektrolitai; paprastai taikomi biologinių sistemų koaguliavimui, efektyviai veikia, kai $\text{pH} < 9$; jų perdozavimas sukelia peptizaciją;
- nejonogeniniai polimerai; efektyviai veikia neutraliuose tirpaluose, sustiprina neorganinių koagulantų veikimą;

- anijoniniai polielektrolitai; efektyviai veikia žaliavų ar pluošto pramonėje, dažnai naudojamas prieš apdorojimą katijoninų polielektrolitu, sustiprina *flokuliantų* veikimą, efektyviai veikia, kai $\text{pH} > 6$.

Liofilinės (hidrofilinės) sistemos koaguliuoja dėl cheminės sąveikos tarp koagulianto molekulių (jonų) ir adsorbuotų hidroksilo, karboksilo ar fosfato grupių (↑ *koloidinės sistemos*), susidarant netirpiems, elektriškai neutraliems produktams.

Sterinis koloidinių sistemų stabilizavimas

Koloidinė sistema stabilizuojama absorbuojantis ilgoms (polimerų) molekulėms. Pvz., pieno riebalų stabilizavimas vandenyje adsorbuotais baltymais. Susidaro pakankamai patvarus mechaninis barjeras, kaip parodyta 20 pav.



20 pav. Koloidinių dalelių stabilizavimas absorbuotais polimerais.

Sterinio stabilizavimo ir stabilizavimo elektrolitais palyginimas pateikiamas 5 lentelėje.

5 lentelė. Įvairiais būdais koloidinės sistemos stabilizavimo įvairiais būdais palyginimas

Sterinis stabilizavimas	Stabilizavimas elektrolitais
Koloidinė sistema nejautri elektrolitų buvimui	Koloidai jautrūs elektrolitams, koaguluota pridendant elektrolitų
Efektyviai stabilizuoja vandeninėje ir nevandeninėje terpėje	Efektyvūs tik vandeninėje terpėje
Efektyviai veikia esant aukštomis ir žemoms koloidų koncentracijoms	Kai koncentracija aukšta - nestabilizuoja
Galima grįžtamoji flokuliacija	Koaguluota paprastai negrįžtamai

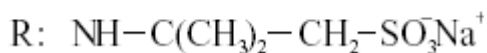
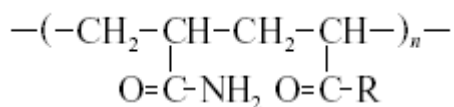
Flokuliacija

Jei koaguluojant koloidinei sistemai esant polimeriniam koagulantui susidaro dribsnių pavidalo nuosėdos, tai tokia koaguliacijos rūšis vadinama *flokuliacija*. Flokuliaciją sukelia vandenyje tirpūs polimerai-flokuliantai, pvz., poliakrilamidai. Šios klasės junginiai naudojami plačiausiai:

- nejonogeninis poliakrilamidai
- $$\text{--}(\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{O=C-NH}_2}{\text{CH}}\text{--})_n\text{--}$$
- Efektyviausiai veikia valant gamtinius ir nutekamuosius vandenius, vandens šalinimui iš nuosėdų;

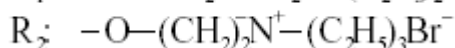
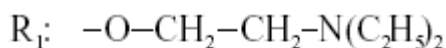
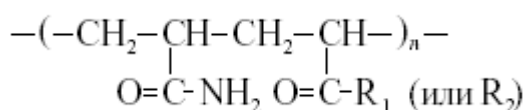
- aninjoniai: pvz., akrilamido ir natrio akrilato kopolimeras
- $$\text{--}(\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{O=C-NH}_2}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{O=C-O}^-\text{Na}^+}{\text{CH}}\text{--})_n\text{--}$$

akrilamido ir natrio 2-akrilamid-2-metilpropansulfonato kopolimeras



Efektyviausiai nusodina teigiamo paviršinio krūvio dispersijas rūdų apdirbimo ir naftos pramonėje

- katijoniniai: akrilamido ir N,N-dietilaminetilmetakrilato (R₁) arba jo ketvirtinės druskos (R₂) kopolimeras

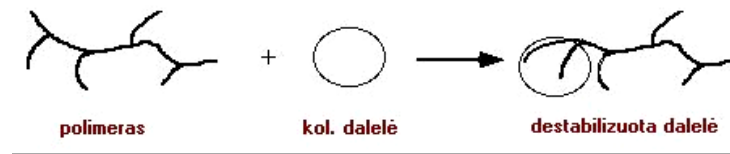


Efektyviausiai nusodina neigiamo paviršinio krūvio dispersijas, pvz., valant vandenį nuo organinių priemaišų, nuosėdų koncentravimui.

Pagal La Mero modelį flokuliantai adsorbuojasi ant koloidinės dalelės taip, kad dalis polimero molekulės išsikištų į tirpalą (žr. 21 pav.). Kai kelios destabilizuotos dalelės suartėja, polimero

molekulių fragmentai persipina, ir susiformuoja dribsniai, kurie gali nusėsti, arba juos galima atskirti nuo tirpalo filtruojant.

1. POLIMERO ADSORBCIJA ANT KOL. DALELĖS



2. DRIBSNIŲ SUSIDARYMAS



21 pav. Flokuliacijos polimerais schema.

Flokuliacijos efektą apibūdina “fokuliacijos” rodiklis D . Kuo jis didesnis, tuo didesnis flokuliacijos efektyvumas:

$$D = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad (64)$$

Čia: V ir V_0 – sedimentacijos greitis su flokuliantu ir be jo.

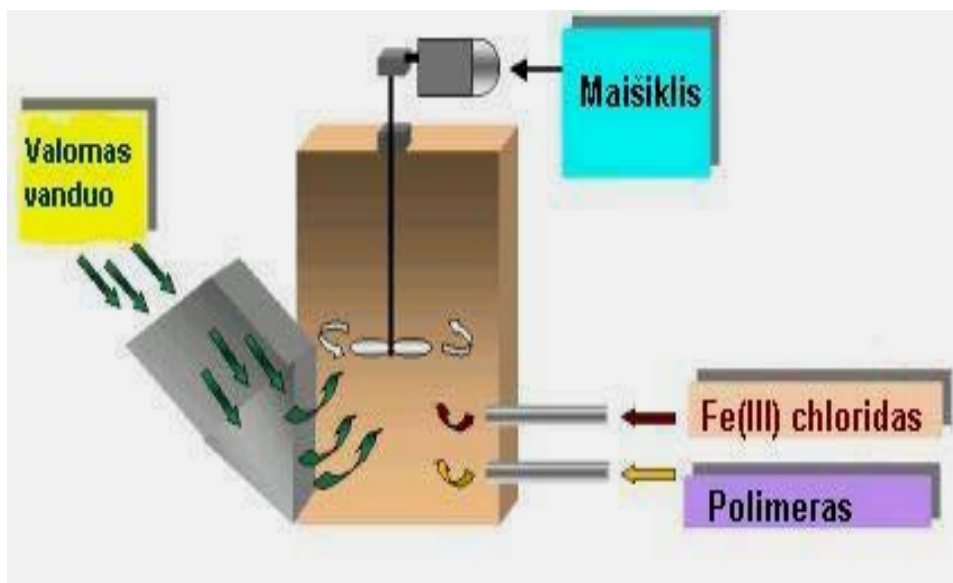
Priklausomai nuo flokulianto koncentracijos, jis gali veikti ir kaip koloidinės sistemos flokuliantas, ir kaip koloidinės sistemos stabilizatorius. Daugeliu atveju didėjant koncentracijai koloidinės sistemos stabilumas iš pradžių mažėja, po to pasiekia minimumą, ir ima galiausiai didėti. Kai į sistemą pridedama mažai flokulianto, koloido agregavimosi su polimeru pakanka, kad susidarytų palyginus didelio tankio junginiai, o toliau padidėjus flokulianto koncentracijai, pasireiškia apsauginis veikimas, nes santykinis tankis sumažėja.

Paprastai flokulianto efektyvumas padidėja didėjant polimero molekuliniai masei. Nustatyta, kad flokulizcija vyksta sėkmingai, jei polimero ilgis yra 100 nm. Jei yra žymus polimero molekulinio svorio pasiskirstymas, jo efektyvumą lems didesnio molekulinio svorio dalis polimero mišinyje.

Flokuliacijos efektyvumas priklauso nuo jonogeninių grandinių dalies (α) polimero molekulėje.

Dauguma natūralių dispersijų sudėtis nėra vienalytė, todėl dažnai taikomi flokuliantų mišiniai.

Flokuliacija taikoma daugelyje pramonės šakų, pvz., popieriaus ar rišamųjų medžiagų gamyboje. Svarbus koaguliacijos vaidmuo vandens valyme. Valomame vandenyje dominuoja dalelės, turinčios paviršinį neigiamą krūvį: dumblas, bakterijos, virusai, mikroorganizmai, neorganinės ir organinės kilmės dalelės. Todėl koaguliavimui dažniausiai naudojamos daugiavalenčių katijonų Fe^{3+} arba Al^{3+} druskos. Kad koaguliacija vyktų efektyviau, kartu naudojami ir polimerai-flokuliantai. Tokia vandens valymo schema pavaizduota 22 pav.



22 pav. Vandens valymo schema kartu naudojant geležies(III) chloridą ir polimerus-flokuliantus.

Naudotos literatūros sąrašas

1. Introduction to modern colloid science by R.J. Hunter, 2003.
2. R.J. Hunter. Foundations of Colloid Science. – Oxford, University press, 2001.
3. Handbook of Microscopy for Nanotechnology by Nan Yao (Editor), Zhong L. Wang (Editor), 2005.
4. Micromanufacturing and Nanotechnology by N.P. Mahalik 2005.
5. Molecular Nanomagnets (Mesoscopic Physics and Nanotechnology by D. Gatteschi, et al 2006.
6. Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials, Cantor, Brian (Hardcover – October 2004
7. Nanostructure Science and Technology Watarai, Hitoshi; Teramae, Norio; Sawada, Tsugo (Eds.) 2005,
8. G. Ali Mansoori. Principles of Nanotechnology. - World Scientific (2005), 360 pp.
9. B.D. Summ, N.I. Ivanova. Objects and methods of colloidal chemistry in nanochemistry. // Usp. Khim., 2000, v. 69, No 11, p. 995-1008.
10. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa, Vol. 1-10, 7 2004
11. Concise Encyclopedia of Materials Characterization: 2nd Edition / Ed. E. Cahn, Elsevier Science, 2005.
12. C.P. Polle, F.J. Owens. Introduction to Nanotechnology, Wiley-Interscience, 2003.
13. Elimelech et al., 1995. Particle Deposition and Aggregation.
14. Interparticle Forces and Dispersion Stability Colloidal Dispersions. 2005
15. Interfacial Nanochemistry Molecular Science and Engineering at Liquid-Liquid Interfaces Series: Nanostructure Science and Technology Watarai, Hitoshi; Teramae, Norio; Sawada, Tsugo (Eds.) 2005, XIV