

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ

СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ

# СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ  
академика П. А. РЕБИНДЕРА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА—ЛЕНИНГРАД

1948

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Седиментометрический (или, как его чаще называют, седиментационный) анализ возник в качестве наиболее общего и доступного вида дисперсионного анализа около 100 лет назад в почвоведческих лабораториях. Уже во второй половине прошлого века он приобрел большое значение в качестве одного из основных приемов для оценки так называемого «гранулометрического состава» почв и грунтов. По мере возникновения и развития технологии обогащения полезных ископаемых, а также различных отраслей промышленности дисперсных материалов седиментационный анализ оказался одним из главных методов контроля всех этих многочисленных и разнообразных производств и вместе с тем приобрел большое научное значение для исследования физико-химических свойств дисперсных систем в связи с размерами их частиц. В настоящее время седиментационный анализ широко применяется для исследования и характеристики строительных материалов, в частности, вяжущих, пылевидного топлива, графита и электроуглей, пигментов и наполнителей (особенно в технологии резины и пластических масс, а также в бумажной промышленности), абразивных материалов, в керамике, порошковой металлургии (металлокерамике). Таким образом, седиментационный анализ прочно вошел в обиход научных и производственных лабораторий и в настоящее время является основным контрольно-аналитическим методом исследования дисперсных систем.

В истории развития седиментометрии следует особо отметить выдающееся значение работ русских и советских ученых, предложивших многочисленные новые и оригинальные методы измерения размеров частиц по скорости их оседания в вязких средах. Многие из этих работ положили начало новым более совершенным методам исследования и послужили толчком для развития весьма важных отраслей науки. Так, воронка профессора Петровско-Разумовской (ныне Тимирязевской) сельскохозяйственной академии Э. Шене, предложенная еще в 60-х годах прошлого столетия, послужила прототипом современных приборов для размучивания суспензий в текущей струе. Прибор А. Н. Сабанина с сифоном для размучивания стал

классическим прибором этого типа. Предложенные В. Г. Глушковым остроумные принципы приборов и методов исследования не потеряли своего значения и до сих пор и несомненно получают свое развитие в дальнейшем. Необходимо особо отметить, что еще в 1902 г. Г. Нефедовым был предложен весовой принцип седиментометрии, занявший в дальнейшем ведущее место в известных работах шведской школы Сведберга и Одена. А. В. Думанский еще в 1913 г. впервые применил центрифугу для количественного исследования дисперсности коллоидных растворов. Впоследствии эта идея нашла свое выражение в многочисленных и технически совершенных приемах ультрацентрифугального и суперцентрифугального исследования высокодисперсных систем.

Монография Н. А. Фигуровского «Седиментометрический анализ» возникла в результате полной переработки его книги «Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий», вышедшей в 1939 г. в издании Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Менделеева, явившейся первой монографией на русском языке по дисперсионному анализу.

Данная монография излагает на современном научном уровне теорию седиментометрического анализа и описывает важнейшие методы и приемы исследования дисперсности порошков, суспензий и эмульсий по скорости их оседания в вязкой среде.

Книгу Н. А. Фигуровского можно считать единственной специализированной монографией по этому вопросу не только в нашей, но и в мировой литературе. Посвященные этой области немногочисленные книги и обзоры в данное время уже устарели, предлагаемая же книга содержит не только изложение теории седиментационного анализа и критическое рассмотрение применяемых методов и приборов, но и подробно описывает приборы и приемы проведения анализа, предложенные и разработанные самим Н. А. Фигуровским и являющиеся в настоящее время наиболее совершенными.

Уже в предисловии к первой книге Н. А. Фигуровского в 1939 г. я указывал, что разработанные им седиментометры, основанные на принципе упругих микровесов, получили широкое распространение в советских лабораториях и научно-исследовательских учреждениях. С тех пор эти приборы и разработанные автором книги приемы анализа, отличающиеся предельной простотой и в то же время надежностью и точностью получаемых результатов, получили еще большее распространение. Достаточно указать, что оригинальная идея конструкции



приборов Фигуровского оказалась настолько плодотворной, что всем, серьезно занимающимся дисперсионным анализом, основанным на принципе седиментации, — свободного оседания частиц в вязкой среде, пришлось признать нецелесообразным применение ранее известных седиментометров. Стали ненужными и простейшие манометрические седиментометры, основанные на измерении убывающего со временем гидростатического давления, т. е. средней плотности столба суспензии. Сделался излишним и наиболее сложный и вместе с тем наиболее дорогостоящий из известных приборов для точного седиментационного анализа, так называемые автоматические весы Одена. Н. А. Фигуровский показал, что именно микровесы могут и должны быть использованы для осуществления седиментационного анализа в единственно правильных условиях его проведения, т. е. в предельно разбавленных дисперсных системах — суспензиях и эмульсиях с концентрацией дисперсной фазы по объему около 0.1—0.01%. Соблюдение этих условий дает единственно надежный путь для устранения агрегирования, коагуляции частиц дисперсной фазы и для обеспечения вполне свободного оседания этих частиц в вязкой среде, что позволяет определять размеры первичных частиц и картину распределения массы или числа этих частиц по размерам в полидисперсных системах. С другой стороны, вследствие возможности изменять в широких пределах высоту столба суспензии, вязкость и плотность дисперсионной среды, чувствительность весов и точность отсчетов седиментационный анализ для свободно оседающих частиц следует считать основным методом определения полной картины дисперсности, т. е., как правило, в области размеров частиц от 100 до 1  $\mu$ . Для более крупных частиц рационально применять ситовой анализ с промывкой на ситах, а для более мелких — методы седиментационного анализа, в которых свободное оседание заменено оседанием в поле центробежной силы при центрифугировании, и, наконец, методы, основанные на изменении скорости диффузии.

Преимущества седиментационного анализа перед ситовым и микроскопическим в области его применимости состоят не только в простоте и доступности самого определения и возможности изучения при его помощи самых разнообразных по свойствам дисперсных систем, но и в полноте, а также точности получаемых результатов.

Н. А. Фигуровский в предлагаемой книге впервые описывает и новый прибор для анализа более тонкодисперсных систем — центробежные весы или весовую ультрацентрифугу. Этот прибор позволяет непрерывно регистрировать во времени накопление осадка дисперсной фазы по его весу, т. е. непосредственно

снимать кривые накопления для более высокодисперсных систем с частицами от 1 до 0.01  $\mu$ .

Нельзя не отметить также остроумное видоизменение седиментометра Фигуровского (с «колокольчиком» вместо чашечки), уже давно и весьма успешно применяемое для исследования эмульсий, в которых обычно дисперсная фаза обладает меньшей плотностью, чем дисперсионная среда, а потому седиментация является «обратной».

Здесь необходимо указать, что приборы Н. А. Фигуровского обладают в их принципе, повидимому, только теми, далее уже неустранимыми недостатками, которые свойственны самому существу седиментационного анализа, а потому и должны быть признаны наиболее совершенными. Применение этих приборов может быть успешным, конечно, только для тех систем, для которых седиментационный анализ вообще является применимым.

Седиментометрические весы Н. А. Фигуровского получили самую высокую оценку; они проверены многолетней практикой многочисленных учебных и научных лабораторий, т. е. одобрены самой жизнью. В ряде высших учебных заведений они введены в студенческие практикумы по коллоидной и физической химии. Ими широко пользуются в физико-химических и технологических лабораториях, а также в институтах и лабораториях, работающих в области почвоведения и грунтоведения, керамики, строительных материалов. Надо указать, что наиболее передовые лаборатории в области почво- и грунтоведения за последние годы уже перешли к этим приборам и приемам анализа, несмотря на то, что именно эти области отличаются известным консерватизмом вследствие большого числа специально разработанных и стандартизированных методов, используемых для дисперсионного анализа почв.

Книге Н. А. Фигуровского надо пожелать широкого распространения среди работников науки и практики, имеющих дело с определениями дисперсности. Всем им эта книга несомненно будет служить полезным пособием в их повседневной работе.

Москва.

*П. Ребиндер*

Отдел дисперсных систем  
Института физической химии  
Академии Наук СССР.  
Кафедра коллоидной химии МГУ.  
Июнь 1948 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Седиментометрический анализ суспензий и эмульсий является одним из наиболее распространенных методов дисперсионного анализа. В практике лабораторных исследований строительных материалов, почв и грунтов, горных пород, разнообразных технических порошков, флотационных пульп, красителей и других многочисленных дисперсных материалов седиментометрический анализ занимает видное место и дает широкие возможности для научного исследования и производственного контроля механических и физико-химических процессов, связанных с получением и переработкой дисперсных систем.

Область грубодисперсных систем, т. е. суспензий, эмульсий и порошков с размерами частиц дисперсной фазы от 0.1  $\mu$  до 0.1 мм, приобрела за последнее время большое научное значение и привлекла к себе внимание многих выдающихся ученых. Изучение поведения и свойств грубодисперсных систем позволило глубже проникнуть в область коллоидных и молекулярно-дисперсных образований, выяснить природу различных явлений, наблюдаемых в таких образованиях, и установить ряд существенных фактов, касающихся молекулярно-кинетических свойств материи. Достаточно вспомнить опыты Перрена<sup>1</sup> и Милликена,<sup>2</sup> чтобы понять, какую огромную роль для науки играет изучение грубодисперсных систем, служащих в известном смысле моделью коллоидного и молекулярного состояний материи.

Однако помимо значения, которое грубодисперсные системы приобрели в качестве моделей, они сами по себе явились интереснейшими объектами исследований как с теоретической, так и с практической точек зрения. В настоящее время «физическая химия дисперсных систем» сформировалась в особую, самостоятельную, научную область, имеющую целью всестороннее изучение свойств дисперсных систем и располагающую собственными многочисленными объектами и специфическими методами исследования.

Широкое распространение грубодисперсных систем в природе, чрезвычайное разнообразие их свойств, большое значение их в биологических процессах с давних пор привлекали к ним

внимание и представителей различных областей техники, использующей дисперсные системы для многих практических целей. В настоящее время специальные отрасли промышленности заняты производством различных порошков, суспензий и эмульсий в огромных масштабах (строительные материалы, мука, абразивы, пылевидное топливо, красители, фармацевтические препараты и т. д.). Другие отрасли промышленности перерабатывают природные или специально полученные дисперсные материалы, изготавливая из них весьма важные для современной техники продукты (строительные материалы, стекло, силикаты, фарфор, электроды, металлокерамика, смазочные препараты, графиты в карандашном производстве и пр.). В целом ряде случаев дисперсные системы являются важными вспомогательными материалами, как, например, в производстве пластических масс и резиновых изделий, при обработке металлов и т. д. И, наконец, в большом числе производств дисперсные системы являются нежелательными побочными продуктами (вредные пыли, суспензии и пр.), с которыми приходится вести борьбу.

За последние десятилетия список дисперсных систем, применяемых для практических целей, все более и более расширяется. Достаточно указать на такие производства, как металлокерамика, пластмассы и каучукоподобные вещества, возникшие сравнительно недавно и в значительной степени основанные на рациональном использовании порошков, чтобы убедиться в широких возможностях, которые предоставляет технике применение разнообразных дисперсных систем.

Масштабы современного производства требуют переработки огромных количеств порошков, суспензий и эмульсий. Так, по данным Мадель и Наске,<sup>3</sup> мировое производство портландцемента уже в 1928 г. составляло 90 млн. т. Для получения этого количества цемента потребовалось измельчить до состояния пыли 250 млн. т. сырья, на что было затрачено около 10 млрд. квт-ч энергии.

Начиная с середины прошлого столетия, технологами было приложено не мало усилий к изобретению и использованию в технике новых эффективных приемов получения дисперсных систем как путем диспергирования твердых и жидких тел и гомогенизации естественных дисперсных материалов, так и конденсационными методами. В связи с этим потребовалось резко улучшить методы исследования и контроля производства дисперсных систем. Следует, однако, отметить, что, несмотря на серьезные успехи в этих областях, до сих пор как технология получения, так и методы исследования дисперсных систем значительно отстают от запросов техники, обусловленных крайним

разнообразием и широкими масштабами производства дисперсных материалов.

Одним из самых существенных признаков, определяющих основные свойства дисперсных систем, безразлично, являются ли они ценными товарными продуктами или же нежелательными отбросами производства, служат размеры частиц дисперсной фазы. В ряде случаев размеры частиц определяют возможность длительного устойчивого существования технических суспензий и эмульсий. Размерами частиц данной системы обусловлены технологические приемы ее обработки, например, отделение дисперсной фазы, улавливание пыли, обогащение полезных ископаемых, концентрирование и т. д.

В большинстве производств, перерабатывающих дисперсные системы, целью технологических процессов являются размол исходного продукта до определенного значения размеров частиц и дальнейшее его применение уже в высокодисперсном состоянии. Поэтому очевидно, что методы исследования дисперсных систем с точки зрения размеров и распределения частиц по размерам являются основными для характеристики таких систем как в соответствующих областях науки, так и в производстве.

Человечество с давних пор оценило значение дисперсности как основного признака дисперсных систем. Изобретение сита для отделения грубых продуктов помола относится к глубокой древности. Методы отмывания и отмучивания порошков для обогащения руд (например отмывка золота) существовали еще на заре культурного человечества. Конечно, подобные приемы обработки и дисперсионной характеристики дисперсных систем носили в древности весьма примитивный характер и имеют лишь отдаленное сходство с соответствующими современными устройствами. На протяжении столетий такие примитивные приспособления усовершенствовались крайне медленно вплоть до середины XIX в., когда развитие техники поставило перед инженерами, конструкторами и учеными задачу получения и переработки огромных количеств дисперсных систем.

Особенно большое влияние на развитие техники дисперсионного анализа оказали потребности сельского хозяйства. Проблема повышения урожайности почв, возникшая еще в начале XIX в. в центральной Европе и России, в связи, с одной стороны, с увеличением населения, с другой стороны, со стремлением к повышению доходности крупных помещичьих хозяйств, применявших малопродуктивный крепостнический труд, поставила перед сельскохозяйственной наукой задачу всестороннего изучения физико-химических свойств почв и методов их улучшения.



Одним из важнейших направлений в этой области явилась дисперсионная характеристика почв, привлекавшая к себе внимание значительной части крупнейших исследователей и работников сельского хозяйства и отпочковавшаяся в самостоятельный раздел почвоведения, так называемый механический анализ.

Уже к середине прошлого столетия в практику почвоведческих лабораторий прочно вошли многочисленные методы дисперсионного анализа почв, основанные на отмучивании суспендированной пробы почвы в спокойной жидкости и особенно в текущей струе <sup>4</sup> (механический анализ). Многие из распространенных уже в то время приборов для отмучивания сохранили свое значение до наших дней и применяются без особых конструктивных изменений. К числу их надо прежде всего отнести воронку Шене, <sup>5</sup> предложенную в 1867 г. (Московская сельскохозяйственная академия).

Применение в почвоведении методов дисперсионного анализа связано с особыми практическими затруднениями. Дело в том, что почвы, как правило, представляют собой сложный минералогический комплекс. Поэтому задачей механического анализа является не только разделение почвы на классы по крупности зерна, но и отделение друг от друга минералогически разнородных составных частей. Методы отмучивания дают возможность такого (хотя и неполного) разделения. Не случайно, поэтому, особое внимание почвоведов в течение длительного времени именно к этой группе методов дисперсионного анализа.

Успехи коллоидной химии в начале текущего столетия оказали серьезное влияние на дальнейшие направления развития почвоведения и, в частности, на методы исследования почв. Потребность в дисперсионной характеристике наиболее тонких, коллоидных фракций почв заставила почвоведов обратить особое внимание на методы седиментометрического анализа взмученных в спокойной жидкости частиц. В 1902 г. Сабанин <sup>6</sup> предложил весьма удачную форму сифона для слива суспензии, содержащей неосевшие фракции, из цилиндра для отмучивания. В 1903 г. Шлезинг-старший <sup>7</sup> сконструировал оригинальный седиментометр, не получивший, правда, особого практического значения, но явившийся по своей физической идее основой и прототипом нового направления в методике механического анализа (метод накопления осадка). Одновременно Шлезинг впервые дал теорию количественного расчета функции распределения по скорости накопления осадка.

Однако все эти новые методы, дающие неполную и не особенно точную характеристику распределения частиц по размерам, не могли удовлетворить возросших потребностей аналитической

практики как в области почвоведения и геологии, так и в технике. Дальнейшее усложнение задач исследования дисперсных систем требовало быстрых и точных приемов дисперсионного анализа. Метод отмучивания в его старых формах не давал возможности изучения тонких фракций дисперсных систем, имеющих наиболее существенное значение при оценке почв и других дисперсных материалов. Помимо этого, он обладал рядом неудобств, в частности, требовал длительного времени для своего выполнения и расхода больших количеств воды. Поэтому уже перед войной 1914—1918 гг. многие почвоведческие и аналитические лаборатории занялись интенсивными поисками новых, более совершенных методов седиментометрического анализа.

Результаты этих поисков не замедлили сказаться. В 1915 г. появляется описание автоматических седиментационных весов Одена.<sup>8</sup> Тремя годами позднее Вигнер<sup>9</sup> сконструировал свой манометрический седиментометр, получивший весьма широкое распространение, и, наконец, в 1922 г. Робинзон<sup>10</sup> предложил пипеточный прибор очень простого устройства. Метод Робинзона был принят на Международном конгрессе почвоведов в 1927 г. в качестве стандартного метода гранулометрической оценки тонких фракций почв.

Период между первой и второй мировыми войнами (1920—1940 гг.) характеризуется появлением огромного количества модификаций перечисленных методов и одновременно широким внедрением седиментометрического анализа как в область научного исследования дисперсных систем, так и в заводскую практику. Предложенный Оденем<sup>11</sup> аналитический и графический методы расчета кривых распределения и математическое обоснование им же главных принципов конструирования приборов для седиментометрического анализа сильно упростили выполнение и обработку анализов. Таким образом, в этот период наука и практика получили в свои руки строго обоснованные и вместе с тем простые и достаточно надежные методы, при помощи которых оказалось возможным характеризовать дисперсность большого круга грубодисперсных систем в широком интервале размеров частиц.

Развитие методов седиментометрического анализа пошло в общем по двум направлениям: с одной стороны, были сконструированы сложные автоматические приборы, позволяющие объективно и удобно производить нужные определения, с другой стороны, широкое распространение получили методы с применением простейшей аппаратуры, легко воспроизводимой в любой лаборатории. Сложность аппаратуры, связанная главным образом со стремлением к автоматизации работы некоторых

приборов (например, фотоэлектрические устройства, фотографические приспособления, автоматические весы Одена и других авторов и пр.), послужила в известной мере препятствием к широкому распространению этих приборов в промышленности и сельском хозяйстве. Наоборот, приборы простейшего устройства быстро завоевали себе широкое применение в практике. С введением таких приборов удалось резко улучшить технологию получения и обработки многих технических дисперсных материалов, выработать в некоторых случаях новые приемы механического и физико-химического диспергирования и решить другие вопросы, связанные с использованием дисперсных систем для различных технических целей.

Однако до сих пор, отчасти по традиции, отчасти по иным причинам, некоторые исследовательские и заводские лаборатории применяют для дисперсионной характеристики тех или иных материалов не всегда удачные методы. Это дискредитирует современные приемы дисперсионного анализа и благоприятствует консервативному использованию старых, иногда безнадежно устаревших, методов исследования.

Очевидно, что выбор методики определения степени и характера дисперсности является первой задачей, возникающей перед исследователем в области дисперсных систем. Правильное решение этой задачи зависит не только от степени дисперсности изучаемого продукта, но и от его физико-химических свойств (лиофильности или лиофобности, плотности, растворимости и т. д.).

Второй задачей исследователя является целесообразное применение избранного метода в той или иной его модификации. При этом надо иметь в виду, что кажущаяся простота метода часто создает ложное представление о его надежности вне зависимости от ряда внешних условий. Дисперсионный анализ вообще, и в особенности седиментометрический анализ, принадлежит к числу весьма тонких физико-химических методов исследования, требующих принятия ряда предосторожностей и выполнения многих условий, необходимых для устранения влияния на результаты опытов различных источников ошибок.

Игнорированием различного рода источников ошибок в целом ряде исследований можно объяснить появление в литературе<sup>12,13</sup> сомнений в тех возможностях, которые предоставляет седиментометрический анализ для науки и практики. Многие исследователи, которых увлекала внешняя простота седиментометрических измерений, в результате недостаточной критической оценки всех условий опытов терпели серьезные неудачи при попытках воспроизвести полученные ими данные или сравнить результаты седиментометрических анализов с результа-

тами, полученными иным путем. Такие неудачи служили часто поводом для неправильных заключений о недостаточной точности и надежности седиментометрического анализа или о его непригодности для исследования тех или иных объектов.

На первых порах применения новых методов седиментометрического анализа для многих практиков было неясно, насколько влияют на точность определения такие факторы, как концентрация дисперсной фазы, колебания температуры во время опыта, неравномерность распределения дисперсной фазы по высоте цилиндра для оседания, влияния случайных и специально вводимых в суспензию примесей, стандартность перемешивания суспензии перед опытом, пузырьки воздуха, попадающие в суспензию при энергичном размешивании, и т. д. По мере выяснения чрезвычайно сильного влияния всех этих и многих других факторов, а также ошибок, связанных с конструктивными недостатками приборов, оказалось необходимым выработать целый ряд правил, ввести значительное количество ограничений и поправок, которые устранили бы или по крайней мере уменьшили бы влияние на результаты измерений всех этих источников ошибок. Вместе с этим практика постепенно отсеяла многие методы, применение которых связано с возникновением ошибок, вызываемых конструктивными недостатками аппаратуры.

Значительные успехи в области теории и практики седиментометрического анализа не дали, однако, возможности устранить наиболее существенный, органический недостаток этого метода: невозможность исследования при его помощи высокодисперсных систем с размерами частиц, приблизительно меньшими 0.5  $\mu$ . Как известно, порошки и суспензии, содержащие частицы с размерами порядка десятых и сотых долей микрона, имеют чрезвычайно важное значение. В большинстве полидисперсных систем естественного происхождения, так же, как и систем, полученных путем диспергирования или конденсации, почти всегда содержится некоторое количество высокодисперсных фракций, частицы которых оседают весьма медленно (недели и месяцы), а иногда и совершенно не оседают, так как находятся в броуновском движении. При седиментометрических измерениях обычными способами суммарное содержание таких частиц в испытуемой суспензии определяется различными путями с большей или меньшей степенью точности. При этом характер распределения высокодисперсных частиц остается неизвестным, и ценность всего анализа значительно снижается.

Некоторые возможности для расширения границ применимости седиментометрического анализа в области высокодисперсных систем дает предложенный автором этих строк <sup>14</sup> микро-



метод нахождения функции распределения при помощи визуального измерения скорости оседания отдельных частиц через микроскоп. Этот метод позволяет ограничить эффективную высоту оседания 0.1—1 мм и таким образом устраняет трудности, связанные с весьма длительным наблюдением за скоростью оседания частиц суспензий в обычных высоких цилиндрах для оседания.

Однако радикальное решение задачи седиментометрического анализа высокодисперсных систем возможно лишь путем отказа от наблюдения за скоростью оседания частиц в поле земного тяготения и применения более интенсивных силовых полей. Одним из методов, основанных на этом принципе, является метод центрифуги, с давних пор применяющийся в лабораториях для отделения тонких частиц, взвешенных в жидкостях. В 1908 г., Перрен<sup>1</sup> произвел при помощи центрифуги фракционирование эмульсии мастики для получения монодисперсной системы. Начало применения центрифуги для количественных дисперсионно-аналитических измерений положено Думанским в 1913 г., который вместе с сотрудниками<sup>15</sup> применил обычную лабораторную центрифугу для установления наличия сольватносвязанной воды в коллоидных золях.

Определение скорости седиментации высокодисперсных систем при помощи центрифуги производилось прежде по перемещению границы осветления суспензии в процессе центрифугирования. Такой прием позволяет рассчитать размеры частиц максимальной степени дисперсности, содержащихся в изучаемой суспензии, однако он не может дать полной характеристики распределения всех частиц по размерам. За последние 25 лет разработаны методы получения полных кривых распределения суспензий при помощи центрифуг различных типов. Наибольшей известностью пользуется метод Сведберга,<sup>16,17</sup> получившего кривые распределения путем фотографирования вращающейся в центробежном поле кюветы с суспензией через известное время после начала вращения и последующего фотометрирования фотографий. Другие приемы будут описаны нами в дальнейшем.

Однако до настоящего времени применение лабораторных (тихоходных) центрифуг для количественных седиментационных измерений еще весьма ограничено и сопряжено с рядом технических трудностей. Поэтому область дисперсности в интервале размеров частиц от 0.5  $\mu$  до 50  $\mu$  фактически остается малодоступной для седиментометрических измерений.

Большое научное значение приобрел новый, весьма многообещающий метод седиментометрического анализа высокодисперсных и коллоидных систем — метод ультрацентрифуги. Идея



ультрацентрифуги и первоначальная ее конструктивная разработка принадлежит Сведбергу.<sup>17</sup> Им же, его сотрудниками и учениками выполнено значительное количество дисперсионно-аналитических измерений этим методом. Ультрацентрифуга оказалась весьма ценным прибором при изучении структуры и молекулярных весов коллоидов, и в частности белков. Таким образом, границы приложимости седиментометрического анализа оказались значительно расширенными.

В заключение следует отметить, что различными методами седиментометрического анализа за последние 30 лет выполнено огромное число дисперсионных анализов различных объектов. Седиментометрические методы оказались весьма ценными не только для контроля многих технологических процессов, но и нашли широкое применение в различных областях науки. Значение седиментометрического анализа для науки и практики может быть иллюстрировано чрезвычайно большим числом работ, опубликованных за эти годы в самых различных изданиях. Потребности практики седиментометрического анализа вызвали появление ряда обзоров, монографий и диссертаций, посвященных теории методов седиментометрического анализа и экспериментальным исследованиям, выполненным при его помощи. Отметим здесь работы Сведберга,<sup>18</sup> Одена,<sup>19</sup> Ринде,<sup>16</sup> Гана,<sup>20</sup> Думанского,<sup>21</sup> Глушкова,<sup>22</sup> Гесснера,<sup>23</sup> Ребиндера,<sup>24</sup> Ромашова<sup>25</sup> и автора этих строк.<sup>26</sup> В 1940 г. вышла монография, специально посвященная ультрацентрифуге и ее применению.<sup>27</sup>

Наряду с этим опубликовано большое число работ, посвященных теории седиментометрического анализа, и в особенности вопросам, связанным с применением закона Стокса, и некоторым другим вопросам, непосредственно касающимся седиментометрических измерений. Надо, однако, заметить, что многие из этих работ не представляют значительного интереса для широких кругов практиков, многие же в значительной степени устарели.

Нам представляется, поэтому, сомнительной необходимость полного обзора и обобщения всего огромного материала, посвященного седиментометрическому анализу. Во всяком случае, постановка такой задачи не соответствовала бы целям предлагаемого практического руководства. Очевидно, что здесь более уместно ограничиться основными теоретическими и практическими сведениями, необходимыми для обоснования метода и для выполнения с его помощью вполне надежных определений. Рассматривая свою задачу с этой точки зрения, мы считали полезным дать в этой работе краткий критический обзор наиболее распространенных методов седиментометрического анализа, применяющихся в различных лабораториях.

## Л и т е р а т у р а

1. Ж. Перрен. Атомы. ГИЗ, М., 1923.
2. Р. Милликен. Электроны (+ и -), протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи. ГОНТИ, М., 1939, с. 72 и далее.
3. П. Мадель и К. Наске. Механическое разделение материалов. ДНТВУ, Харьков, 1940, с. 8.
4. А. Я. Щербанов. Физический и химический анализ почвы. СПб, 1882, с. 299 и далее.
5. Э. Шене (E. Schöne). Bulletin de la Soc. de naturalistes de Moscou, XL, Part 1, p. 324, 1867.
6. А. Н. Сабанин. Различные способы механического анализа почвы и способ двойного отмучивания с малой навеской. Почвоведение № 1—2, 1903.
7. Schloesing-père. Compt. Rend., 136, 1608, 1903; 137, 369, 1903.
8. Sven Oden. Int. Mitt. f. Bodenkunde, 5, 257, 1915.
9. G. Wiegner u. M. G. Melo. Die landwirtschaftlichen Versuchstationen, B. XCI, Heft 1 u. 2, 1918; см. в книге Г. Вигнер. Избранные работы. Сельхозгиз, М., 1941, с. 240.
10. G. W. Robinson. J. agric. Science, 12, 306, 1922.
11. Sven Oden, Koll. Z., 18, 33, 1916.
12. E. A. Mitscherlich. Bodenkunde, 3 Aufl. Berlin, 1920.
13. J. R. H. Cutts a. E. M. Crowther. A source of error in the mechanical analysis of sediment by continuous weighing. Trans. Faraday Soc., 21, 374, 1925; см. в книге Б. А. Кина. Физические свойства почвы. Л. — М., 1933, с. 31.
14. Н. А. Фигуровский. Микрометод седиментометрического анализа. Заводск. лаб., № 4—5, 436, 1946.
15. А. Думанский, Е. Жаботинский и М. Евсеев. Koll. Z., 12, 6, 1913; 13, 222, 1913.
16. H. Rinde, The distribution of the sizes of particles in gold sols. Diss., Upsala, 1926.
17. Т. Сведберг. Ультрацентрифуга и область ее применения. Успехи химии, 4, в. 4, с. 711, 1935.
18. Т. Сведберг. Коллоидная химия, М., 1930.
19. S. Oden. The Sedimentation Analysis, Theory and Methods; см. J. Alexander. Colloid Chemistry, 1, 861, 1926.
20. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, М., 1940.
21. А. В. Думанский. Записки Воронежского СХИ, 11, с. 1—17, 1928.
22. В. Г. Глушков. Труды Почвенного ин-та АН СССР им. Докучаева, в. 3—4, с. 330, 1927.
23. H. Gessner. Die Schlammanalyse, Leipzig, 1931.
24. П. А. Ребиндер. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий, М., 1933.
25. Г. И. Ромашов. Основные принципы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей. Л., 1938.
26. Н. А. Фигуровский. Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий. М., 1939.
27. T. Svedberg u. K. O. Pedersen. Die Ultrazentrifuge. Dresden und Leipzig, 1940.

КРАТКИЙ ОБЗОР ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ  
ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ГРУБОДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМ

---

В настоящее время известно большое число разнообразных методов дисперсионного анализа. Широко распространенными в научной и производственной практике являются следующие методы: микроскопический, ситовой и седиментометрический анализы (включая пламмовый и центрифугальный), методы электрокинетические, диффузионные, фильтрационные, вискозиметрические, метод скорости растворения и т. д.

Рассмотрим здесь кратко лишь наиболее важные с практической точки зрения методы микроскопического и ситового анализа, позволяющие в комбинации с седиментометрическими определениями характеризовать дисперсность разнообразных материалов в широком интервале размеров частиц. Здесь же укажем на основные направления развития методов седиментометрического анализа и на возможности, предоставляемые этими методами для практики.

### Микроскопический метод

При помощи микроскопа можно довольно точно определить размеры отдельных частиц дисперсных систем.<sup>1,2,3</sup> Грубые определения можно осуществить, зная увеличение микроскопа и оценивая на-глаз или по микрофотографиям (рисункам) кажущиеся размеры отдельных частиц. Точные определения величины частиц достигаются применением специальных измерительных приспособлений.

Наиболее распространенным измерительным приспособлением такого рода является окулярный микрометр. Он представляет собой окуляр микроскопа со вставленной в него измерительной шкалой, разделенной на несколько десятков делений.

Цена деления шкалы может быть произвольной. У наиболее тонких окулярных микрометров расстояние между штрихами составляет около 50  $\mu$ .

Во всех случаях, даже и тогда, когда в паспорте прибора указано значение цены деления окулярной шкалы, предварительно производится градуировка этой шкалы. Для этой цели применяется второе приспособление — так называемый предметный микрометр, или объектмикрометр. Этот прибор состоит из толстого предметного стекла, на которое вместо препарата наклеена прозрачная шкала (получаемая обычно фотографическим путем) длиной 1 мм, разделенная на 100 частей (рис. 1). Таким образом, цена одного деления этой шкалы составляет 0.1 мм или 10  $\mu$ . Для удобства пользования шкала имеет удлиненные штрихи через каждые 5 и 10 делений (50 и 100  $\mu$ ).

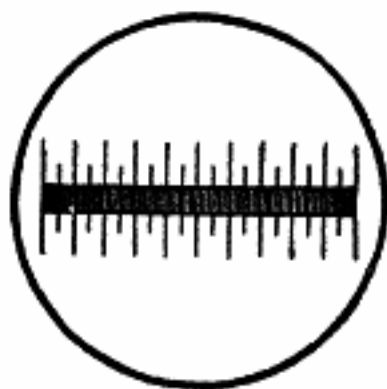


Рис. 1. Шкала объектмикрометра (увелич.  $\sim 40$ )

Градуировка окулярной шкалы осуществляется путем ее сравнения (компарирования) с объектмикрометром. Для этой цели объектмикрометр помещается на предметном столике микроскопа, в тубус которого вставлен окулярный микрометр. Сфокусировав микроскоп на шкалу объектмикрометра, совмещают какое-либо расстояние между штрихами обеих шкал и отмечают числа делений шкал, укладывающихся на этом расстоянии. Например, при компарировании оказалось, что

50 делений объектмикрометра (равные  $50 \cdot 10 = 500 \mu$ ) соответствуют при данном увеличении 32 делениям окулярной шкалы. Тогда, очевидно, цена одного деления окулярной шкалы будет равна

$$X = \frac{50 \cdot 10}{32} = 15.62 \mu.$$

Градуировку окулярной шкалы надлежит производить при различных увеличениях, т. е. с различными объективами.

Для определения размеров частиц объектмикрометр убирается с предметного столика микроскопа и на его место помещается предметное стекло, на которое нанесено небольшое количество изучаемой суспензии или порошка, обычно смоченного жидкостью. Поверх пробы помещается покровное стекло. Следует иметь в виду, что очень многие жидкости (растворы электролитов и др.) вызывают коагуляцию дисперсной фазы, вследствие чего в проходящем свете легко принять агрегат частиц за отдельную частицу. Во всех случаях, поэтому, желат-

тельно применять среды, которые исключают явления коагуляции (дистиллированная вода, вазелиновое масло и пр.) и вместе с тем не растворяют исследуемые частицы и не являются летучими. В ряде случаев рекомендуется добавлять к смачивающей жидкости пептизирующие вещества. Концентрация дисперсной фазы в пробе не должна быть слишком большой — такой, чтобы частицы не накладывались друг на друга.

Определение размеров отдельных частиц производится путем отсчета числа делений окулярной шкалы на расстоянии, в котором укладывается изображение частицы, и умножения этого числа на цену деления шкалы при данном увеличении. В случаях необходимости отдельно производится измерение длины и ширины частиц.

Для получения количественных данных о характере распределения частиц изучаемой дисперсной системы по размерам производится подсчет числа частиц различных размеров в поле зрения. При этом часто ограничиваются лишь определениями размеров одного измерения (например длины), и только в случае частиц палочкообразной или удлиненной формы измеряют длину и ширину частиц. При относительно большом числе измеренных частиц (1000—2000) можно получить достаточно точную характеристику распределения. Подсчеты следует проводить на возможно большом числе проб (препаратов) исследуемой дисперсной системы при различных увеличениях.

С целью облегчения измерений отдельных частиц полидисперсных систем и быстрого подсчета частиц, близких друг к другу по своим размерам, Таггарт<sup>4</sup> рекомендует комбинировать микроскопические определения с мокрой, или воздушной, классификацией дисперсной системы. При этом способе микроскопическому исследованию подвергаются отдельные фракции дисперсной системы, полученные в результате классификации, причем числа частиц различных размеров подсчитываются обычным путем или же при помощи специальных сеток.

Результат микроскопического подсчета удобнее всего представить в виде таблицы, содержащей относительные числа частиц различных размеров в процентах к общему числу частиц. Если через  $N_0$  обозначить общее число измеренных частиц,  $\Delta N$  — число частиц в определенном интервале дисперсности  $\Delta a = (a_2 - a_1)$ , то  $\frac{\Delta N}{N_0} \cdot 100\%$  и составит содержание фракции в избранных границах размеров.

В целях большей наглядности при изображении результатов анализа в виде кривой применяется и другой способ выражения результатов подсчета. В этом способе число  $\Delta N$  относят к вели-



чине  $\Delta a = a_2 - a_1$ , т. е. к интервалу размеров частиц. Отношение  $\frac{\Delta N}{\Delta a}$  при  $\Delta a \rightarrow 0$  переходит в  $\frac{dN}{da}$ , а выражение  $\frac{100}{N_0} \frac{dN}{da} = F(a)$  образует так называемую функцию распределения в %  $\mu^{-1}$ .\*

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты микроскопического дисперсионного анализа порошка кальцита.

Таблица 1

*Распределение частиц порошка кальцита, найденное микроскопическим методом*

Пределы размеров частиц ( $a_2 - a_1 = \Delta a$ в $\mu$ )	Число частиц $\Delta N$ в интервале размеров $a_1 - a_2 = \Delta a$	$\frac{\Delta N}{N_0} \cdot 100\%$	$\frac{\Delta N \cdot 100}{\Delta a \cdot N_0}$
2—5 ( $a_{\min} = 2\mu$ )	295	11.7	3.9
5—10	491	19.4	3.9
10—15	732	32.9	6.6
15—20	540	21.3	4.3
20—30	213	8.5	0.85
30—50	105	4.2	0.21
50—100 ( $a_{\max}$ )	51	1.9	0.03
Всего . . . . .	2526	99.9%	

На рис. 2а и 2б данные табл. 1 представлены в виде кривых распределения. Рис. 2а дает так называемую интегральную кривую (иногда ее называют суммарной кривой), выражающую суммарное число частиц в процентах, по своим размерам больших или меньших любой величины.

Рис. 2б дает кривую распределения, построенную по второму способу. Здесь по ординатам отложены величины  $\frac{\Delta N \cdot 100}{\Delta a \cdot N_0}$ , по абсциссам — размеры частиц в  $\mu$ . Очевидно, что в этом случае содержание каждой фракции (первый столбец таблицы) можно выразить площадью прямоугольника, основанием которого являются границы размеров частиц фракции в избранном масштабе, а высотой — величина  $\frac{\Delta N \cdot 100}{\Delta a \cdot N_0}$  (последний столбец таблицы). Более реальная картина получится, если ступенчатый график обвести плавной кривой, как показано на рис. 2б.

\* Подробнее см. ч. II.

Таггарт<sup>4</sup> описывает один из способов изображения результатов микроскопического анализа, распространенный у нас

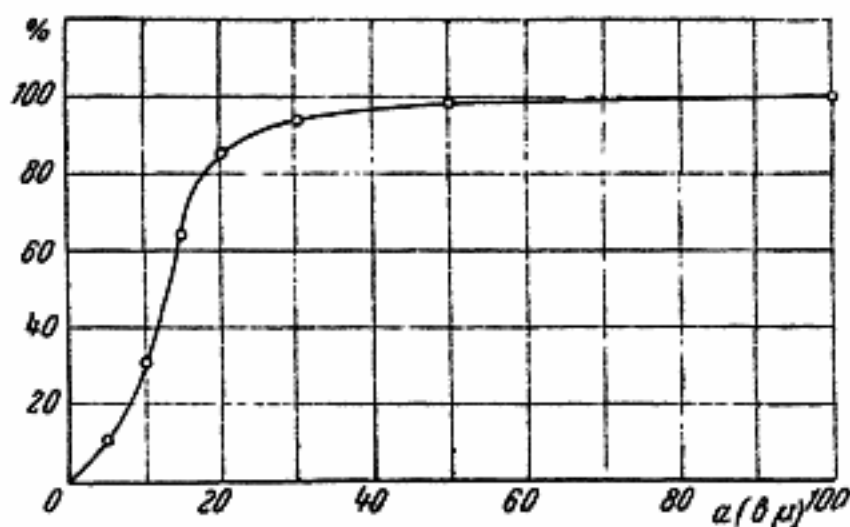


Рис. 2а. Интегральная (суммарная) кривая распределения частиц кальцита, полученная микроскопическим путем

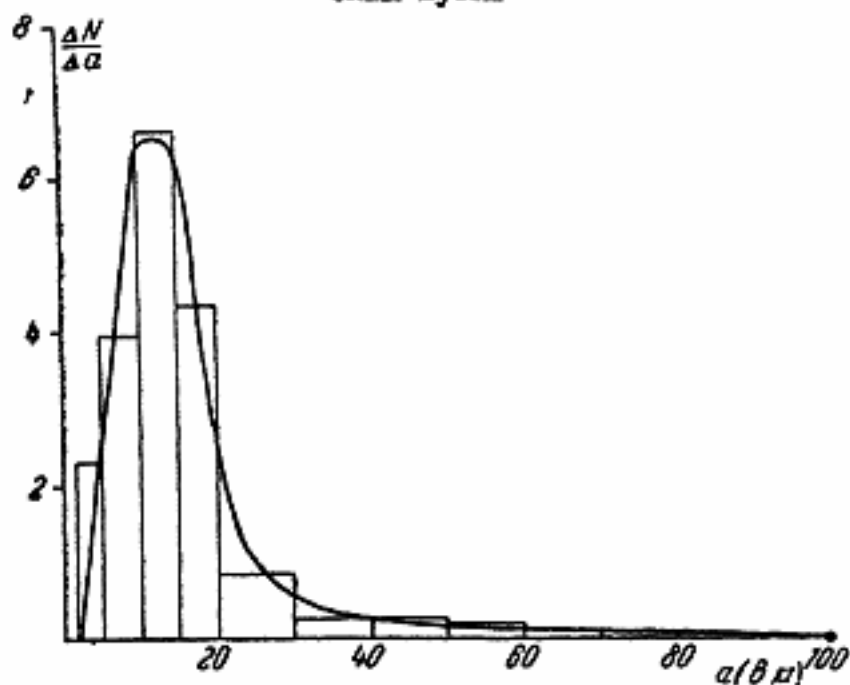


Рис. 2б. Кривая распределения порошка кальцита, построенная на основании микроскопических подсчетов

в лабораториях обогащения полезных ископаемых. В табл. 2 представлены данные подсчета частиц окиси цинка по увеличенной микрофотографии (общее увеличение 20 000 раз). В графе 1

дается шкала размеров частиц в мм в масштабе микрофотографии при данном увеличении. В графе 2 даны результаты подсчета чисел частиц различных размеров. Сами по себе эти результаты в том виде, как они изображены в графе 2 таблицы, дают наглядную картину распределения частиц по размерам. Цифры графы 3 дают частоту (вероятность нахождения) в системе частиц соответствующих размеров. В графе 4 даны произведения частоты на размеры частиц, видимые на микрофотографии. Величина  $v$  графы 5 представляет разность (расхождение) в мм данного размера частиц с средним размером  $D$ .

Средний размер частиц системы определяется из соотношения

$$D_{(20000)} = \frac{\sum n_i a_i}{\sum n_i} = \frac{2881}{276} = 10.44 \mu,$$

где  $\sum n_i a_i$  — сумма всех чисел графы 4 таблицы, а  $\sum n_i$  — сумма всех чисел графы 3, т. е. общее количество промеренных частиц.

Расхождение  $v$ , очевидно, будет выражаться

$$v = D - a,$$

т. е. в случае частиц видимого размера в 6 мм

$$10.44 - 6 = 4.44 \text{ и т. д.}$$

В графе 6 даны квадраты расхождений ( $v^2$ ) и, наконец, в графе 7 — величины  $n_i v^2$ , т. е. произведения частоты частиц данного размера на квадрат расхождения.

Данные табл. 2 позволяют характеризовать так называемую однородность системы, которая, согласно Грину,<sup>4</sup> выражается следующим образом:

$$U = \Delta a \sqrt{\frac{\sum n_i}{2 \sum n_i v^2}}.$$

Здесь  $U$  — коэффициент однородности;  $\Delta a$  — разница между двумя последовательными значениями размеров частиц, избранная при подсчете;  $\sum n_i v^2$  — сумма чисел графы 7. Вычисляя коэффициент однородности системы на основании данных табл. 2, получаем

$$U = 1 \sqrt{\frac{276}{2 \cdot 1449}} = 0.309.$$

Как указывает Таггарт, коэффициент однородности может колебаться от 0 до  $\infty$ . Значение коэффициента однородности, равное 0, указывает на полное отсутствие однородности в системе, т. е. отсутствие в системе одинаковых по размерам частиц. Коэффициент однородности, равный  $\infty$ , наоборот, показывает, что все частицы в системе имеют одинаковые размеры.

Таблица 2

1	2												3	4	5	6	7	
$d$ мм	О к с и д ц и н к а												$n_i$	$n_i a_i$	$v$	$v^2$	$n v^2$	
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6	III													8	48	4.44	19.71	157.68
7	I													6	42	3.44	11.83	70.98
8	III	III												19	152	2.44	5.59	113.05
9	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	53	477	1.44	2.07	109.71
10	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	82	820	0.44	0.19	15.58
11	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	I	46	506	0.56	0.31	14.28
12	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III		34	408	1.56	2.43	82.62
13	III	III	II											12	156	2.56	6.55	78.60
14	III													5	70	3.56	12.67	63.35
15	II													2	30	4.56	20.79	41.58
16	II													2	32	5.56	30.91	30.90
17	I													1	17	6.56	43.03	43.03
18	I													1	18	7.56	57.15	57.15
19	I													1	19	8.56	73.27	73.27
20	I													1	20	9.56	91.39	91.39
21	I													1	21	10.56	112.40	112.40
22	I													1	22	11.56	134.6	134.6
23	I													1	23	12.56	158.8	158.8
														276	2881			1449

На рис. 3 приведена кривая распределения, иллюстрирующая полученные результаты. По оси ординат графика отложены частоты  $n$ , по оси абсцисс — видимые размеры частиц в мм. График рис. 3 имеет только внешнюю аналогию с графиком рис. 2б, на котором относительное содержание частиц выражено площадью.

Приведенный способ изображения и интерпретации результатов микроскопического анализа имеет значение для оценки

технических дисперсных систем. В практике научных исследований он не применяется.

В настоящее время в практику микроскопических измерений введено много различных приспособлений, облегчающих кропотливую технику подсчета частиц с одновременным определением их размеров. Среди таких приспособлений надо прежде всего упомянуть окулярные микрометры, снабженные нитью, передвигающейся вдоль окулярной шкалы при помощи микрометри-

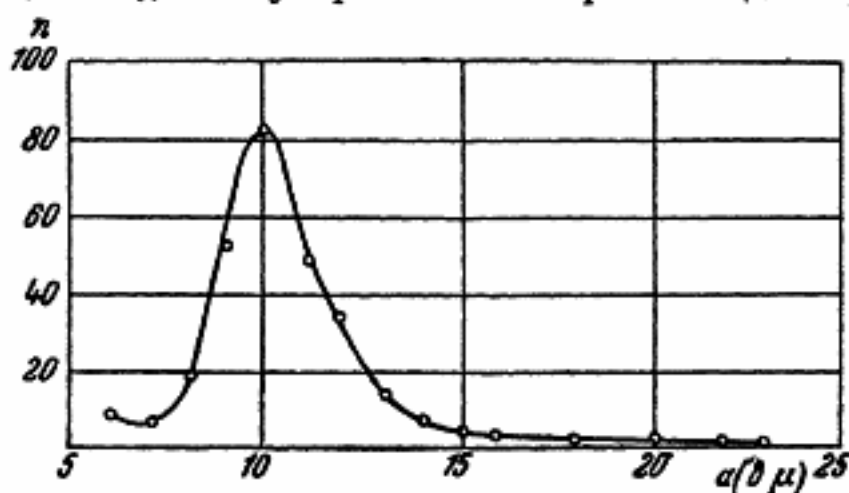


Рис. 3. График распределения окиси цинка на основании данных табл. 2 (по Таггарту)

ческого винта. Благодаря этому оказывается возможным определить размеры частиц с точностью до десятых, а иногда и до сотых долей одного деления окулярной шкалы. Существуют также различные системы подвижных предметных столиков и приспособлений для передвижки препарата, снабженных микрометрическими механизмами, позволяющими производить точные определения размеров частиц.

В практике встречаются также приспособления, до известной степени автоматизирующие подсчет частиц и отчасти устраняющие влияние на точность работы факторов субъективного характера. Одним из приборов такого рода является предложенный Глаголевым<sup>5</sup> так называемый пушинтегратор, снабженный полуавтоматическим счетчиком частиц. Другие приемы и приспособления, облегчающие выполнение микроскопического анализа, описаны в работах Гана,<sup>6</sup> Ромашова<sup>7</sup> и др.

Основным преимуществом микроскопического метода является возможность непосредственного наблюдения и измерения частиц изучаемой дисперсной системы. При исследовании достаточно крупных частиц микроскоп позволяет в ряде случаев определить форму частиц, что недостижимо другими путями.



Микроскопические измерения применимы в достаточно широком интервале дисперсности. Верхней границей применимости микроскопического анализа Ган<sup>8</sup> считает размеры частиц около 0,5 мкм. Это, однако, совершенно условная величина, связанная лишь с удобствами микроскопического исследования. Что касается нижней границы применимости микроскопического анализа, то она зависит от так называемой разрешающей способности микроскопа<sup>8</sup>.

Если  $d$  — размеры рассматриваемой частицы,  $\lambda$  — длина волны лучей, освещающих частицу, и  $a$  — так называемая апертура, то, согласно Аббе,<sup>8</sup>

$$d = \frac{\lambda}{2a} \quad (1)$$

Апертура определяется из выражения

$$a = n \sin \varphi, \quad (2)$$

где  $n$  — коэффициент преломления среды и  $\varphi$  — угол, образуемый осью входящего конуса лучей с образующей поверхностью конуса.

Так как для воздуха  $n = 1$ , то очевидно, что апертура в воздушной среде не может быть больше 1. Если рассматриваемую частицу поместить в жидкость, обладающую коэффициентом преломления, большим 1, то и  $n$ , очевидно, будет больше 1. Пользуясь иммерсионной средой, можно значительно увеличить апертуру, например, в случае применения в качестве среды кедрового масла ( $n = 1,515$ ) до  $a = 1,6$ , достигая таким путем увеличения разрешающей способности микроскопа.

С другой стороны, увеличение предельной видимости может быть достигнуто применением света с малой длиной волны. При обычных микроскопических измерениях в белом свете без иммерсии предельная видимость не превышает 0,3 мкм. Применяя для освещения объекта зеленый свет с длиной волны  $\lambda = 5,2 \cdot 10^{-5}$  см и иммерсию (кедровое масло), получаем предельную видимость

$$d = \frac{5,2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 1,6} = 1,6 \cdot 10^{-5} \approx 0,16 \mu$$

Микрофотографированием<sup>9</sup> в ультрафиолетовом свете можно снизить предельные размеры наблюдаемых частиц до 0,075 мкм.

Недостатком микроскопического метода является невысокая точность результатов измерения, в особенности в случаях характеристики распределения частиц по размерам. Ошибки при микроскопических определениях связаны а) с ограниченной

точностью измерения отдельных частиц; б) с трудностями определения размеров частиц неправильной формы; в) с невозможностью исследования микроскопическим путем проб достаточно большого объема, точно отражающих дисперсионный состав исследуемого объекта; г) с неправильным отбором малых проб из большого объема исследуемой дисперсной системы; д) с факторами субъективного характера, зависящими от наблюдателя; е) с различными свойствами изучаемого объекта (коагуляция, растворение дисперсной фазы и другие явления); ж) с загрязнениями предметного стекла, особенно при работах с высокодисперсными объектами, и т. д.

Точность измерения отдельной частицы зависит от увеличения микроскопа, от цены деления окулярной шкалы и от размеров частиц. Ошибки, вносимые всеми этими факторами, могут быть довольно значительными и достигают иногда 20% и более. С целью уменьшения этих ошибок можно рекомендовать измерение частиц при различных увеличениях, пользование микрометрами с передвижным отсчетным штрихом и повторение измерений другим наблюдателем.

Труднее избежать ошибок, возникающих при массовых измерениях частиц неправильной формы. Условность результатов в этих случаях определяется невозможностью промера частиц препарата в различных измерениях. На практике обычно ограничиваются определениями размеров только в одном направлении, независимо от положения частиц в препарате. Препарат при этом разбивается на ряд «строк», причем все частицы в строке измеряются подряд. Если частицы не обладают чешуйчатой формой, то при достаточно большом числе промеров полученные данные будут приблизительно отражать реальный характер распределения частиц. В случае недостаточно большого числа промеров возможны грубые ошибки.

Вопрос о числе промеров частиц, обеспечивающем достаточную точность микроскопического дисперсионного анализа, может быть решен лишь путем эксперимента для каждого отдельного объекта. Практика указывает, что с увеличением числа промеров кривые распределения перемещают свой максимум чаще всего в область мелких частиц. Такое перемещение особенно заметно при малых числах промеров и замедляется с возрастанием их количества, подходя к пределу лишь вблизи 2000 промеров. Естественно, что при исследовании полидисперсных систем с широким интервалом размеров частиц неправильной формы число промеров должно увеличиваться, с одной стороны, в зависимости от широты интервала полидисперсности, с другой стороны, от различия в форме отдельных частиц.

Ромашов<sup>7</sup> предлагает для определения необходимого числа промеров при микроскопическом анализе пользоваться формулами, полученными им из статистических соображений. По нашему мнению, такие формулы мало надежны, поскольку они не могут учесть вышеупомянутых факторов. Поэтому мы рекомендуем сопоставление кривых распределения при постепенном увеличении числа промеров. Число исследуемых препаратов (отдельных проб) суспензии или порошка во всех случаях следует брать по возможности достаточно большим.

Это последнее требование при микроскопическом анализе суспензий, эмульсий и порошков особенно важно. Если косвенное нахождение функции распределения частиц осуществимо с применением достаточно больших количеств дисперсной системы (седиментометрический анализ), то при микроскопических измерениях приходится довольствоваться весьма малыми пробами.

Естественно, что чем меньше отбираемая проба, тем больше вероятность того, что дисперсный состав этой пробы не будет в точности соответствовать дисперсному составу исследуемой системы. Поэтому при каждом микроскопическом анализе полидисперсной системы необходимо изготовление и исследование по крайней мере 20—30 препаратов, т. е. отбор 20—30 проб исследуемого порошка, суспензии или эмульсии.

Субъективные факторы, влияющие на точность результатов, полученных микроскопическим путем, оказываются весьма существенными. У очень многих счетчиков, например, наблюдается склонность к измерению лишь наиболее рельефно очерченных частиц, у некоторых — лишь достаточно крупных, хорошо заметных частиц и т. д. Поэтому для обеспечения максимально точных результатов анализа желательно выполнение независимых друг от друга определений двумя различными счетчиками.

Следует указать также на возможность ошибок, вызываемых недостаточной чистотой предметного стекла, особенно в случае высокодисперсных объектов. Ган<sup>6</sup> рекомендует пользоваться при подобных измерениях стеклами, предварительно покрытыми коллоидной пленкой (1%-ный раствор коллодия). Эта пленка сдирается со стекла перед нанесением на него пробы исследуемой дисперсной системы.

Микроскопические измерения частиц и подсчеты являются чрезвычайно утомительной и кропотливой операцией. Это обстоятельство, как и значительная затрата времени на отдельное определение, в сильной степени обесценивает микроскопический метод дисперсионного анализа.

Учитывая все эти недостатки, можно сказать, что в большинстве случаев микроскопический анализ может применяться лишь как вспомогательно-проверочный метод дисперсионного анализа, дающий возможность непосредственного наблюдения частиц исследуемого объекта. При седиментометрических определениях микроскоп применяется для контроля максимальных, а иногда и минимальных размеров частиц, а также для получения предварительных данных о наиболее вероятных размерах частиц исследуемой системы. В этом отношении микроскопический метод является весьма ценным для дисперсионно-аналитической практики, и, несмотря на все перечисленные недостатки, микроскоп оказывается одним из важнейших инструментов для исследования грубодисперсных систем.

### Ситовой анализ

Для дисперсионной характеристики грубодисперсных материалов и грубых порошков, а также для отделения и особого исследования грубодисперсной части полидисперсных систем, например, при подготовке их к седиментометрическому анализу применяется ситовой анализ.

Сито как орудие для разделения полидисперсных порошков известно с глубокой древности. Тем не менее, метод ситового анализа благодаря своей простоте, доступности и достаточной надежности сохранил свое значение до настоящего времени и широко используется в заводской и лабораторной практике.

Принцип ситового анализа в его современном виде весьма несложен и состоит в применении наборов сит с различными размерами отверстий. В технике для разделения грубых порошков используются наборы сит с размерами отверстий в пределах от 0.1 до 10 мм, а иногда и выше, до 100 мм. В лабораторной практике применяются различные типы сит с размерами отверстий в более узком интервале от нескольких мм до 70  $\mu$  (реже до 40  $\mu$ ). Возможность применения более тонких сит весьма сомнительна.

Существуют так называемые пробивные и плетеные сита. Последние в свою очередь делятся на собственно плетеные и тканые. Пробивные сита изготавливаются из металлических листов (железных, оцинкованных, цинковых, жестяных) путем штамповки в них отверстий различной величины и формы в зависимости от целей применения. Наибольшее значение имеют пробивные сита с круглыми отверстиями. Для лабораторных целей они изготавливаются из тонких листов оцинкованного железа и имеют размеры отверстий от 5 до 0.5 мм (иногда и в дру-

гих пределах). Для точности ситового анализа имеет значение толщина металлических листов, из которых штампуются сита. Изготовленные из тонких листов сита пропускают более грубые частицы, по сравнению с ситами из толстого листового материала.

Плетеные сита изготавливаются обычно лишь для технических целей и имеют сравнительно большие размеры отверстий. Для лабораторных целей применяются преимущественно тканые проволочные (бронзовые, медные и др.) и шелковые сита. В зависимости от толщины исходной проволоки (нити) размеры ячеек таких сит могут колебаться в широких пределах при одном и том же количестве ниток на одном погонном дюйме или сантиметре.

В различных странах приняты те или иные шкалы, а иногда и несколько шкал, характеризующих наборы аналитических сит. Обычно тканые сита характеризуются числом отверстий на  $1 \text{ см}^2$  или  $1 \text{ дм}^2$ , а также числом отверстий (петель, меш) на  $1$  линейный дюйм или  $1 \text{ см}$ .

В соответствующих руководствах и справочниках 4, 6, 10, 11 приводятся следующие характеристики наборов сит: а) по так называемому «модулю» набора сит, т. е. по отношению размеров отверстий двух смежных сит в наборе; б) по основанию набора сит, т. е. по размеру отверстий сита, принятого за основное в наборе. Путем умножения или деления основания на модуль получается размер отверстий смежного с основным сита, от которого в свою очередь таким же путем можно перейти к следующим ситам; в) по толщине проволоки или нитки сит; г) по числу отверстий на  $1$  пог. дм (меш), или  $1$  пог. см; д) по числу отверстий на  $1 \text{ дм}^2$ ; или  $1 \text{ см}^2$ ; е) по числу нитей в  $1$  пог. дм, или  $1 \text{ см}$ ; е) по ширине отверстий в мм, или  $\mu$ .

Среди большого числа распространенных в различных лабораториях типичных шкал, характеризующих наборы сит, перечислим следующие.

1. Шкала Риттингера. Основанием является сито с размерами отверстий в  $1 \text{ мм}$ . Модулем шкалы является  $\sqrt{2} = 1.414$ . Таким образом, площади отверстий двух смежных сит (с квадратными отверстиями) относятся друг к другу, как  $2 : 1$ .

2. Шкала Ричардса. Основным является сито с размерами отверстий в  $1 \text{ мм}$ . Модуль набора  $\sqrt[4]{2} = 1.189$  называется часто двойным модулем Риттингера. Набор сит, изготовленных по шкале Ричардса, дает более полные и точные анализы, так как включает промежуточные сита между ситами по шкале Риттингера.



Шкала английского Института  
 о дела и металлургии (I. M. M.) не  
 еленного основания и модуля. Набор состоит из ряд  
 а которых характеризуются числом меш, т. е. ч  
 стий на 1 пог. дм. Особенность этой системы состоит  
 ольщина проволоки каждого сита равна просвету отвер  
 м образом, просвет сит (площадь живого сечения) с  
 всего лишь 25% площади сита, вследствие чего ско  
 ивания здесь меньше, чем в других системах. Недост  
 шкалы является также то, что грубые сита оказыв  
 ком тяжелыми, а тонкие малопрочными. преимуще  
 а, изготовленного по шкале I. M. M., является во  
 легкого пересчета размеров отверстий сита, выраже  
 н, в мм или дм. Величина отверстий  $a$  в мм равна

$$a = \frac{25.4}{2 \cdot m},$$

— номер сита (число меш).

Из этого соотношения следует, что произведение  $ma$  по  
 авно в случае, если  $a$  выражено в мм, 12.7 и если  $a$  вы  
 дюймах, 0.5.

Шкала Тайлера является одной из наи  
 остранных в практике. Основание шкалы — с  
 меш (0.0029 дм = 0.074 мм). Модуль шкалы  $\sqrt{2} =$   
 шкала отличается от шкалы Риттингера только основа

скаются также сита с модулем  $\sqrt[4]{2}$ , с тем же основа  
 меш. Как уже указывалось, такой набор дает более т  
 ьтаты, так как общее число сит в наборе вдвое бо  
 сит основного набора с модулем  $\sqrt{2}$ .

Помимо перечисленных типов наборов существует цел  
 х систем шкал как в Америке <sup>4,10,11</sup> (Бюро станд  
 Гувера, Де Кальба, I. S. A., т. е. Международной  
 и стандартов, Хальбруг и Фрезера и др.), так и в д  
 ах <sup>6</sup> (Высшая техническая школа в Цюрихе, Химич  
 атория промышленности глин в Берлине, «Космос», и  
 ги сита характеризуются совершенно различно, напр  
 мерам, т. е. по числу петель в 1 пог. дм (австрий  
 кий, английский, парижский дюймы), или отверс  
 так и по числу нитей на 1 пог. дм или 1 пог. см.

Р сит, число в 1 дм (мм)	Шкала Тайлера, модуль $\sqrt{2}$ и $\sqrt[4]{2}$ , основание 200 меш (0.074 мм)		Шкала Бюро стан- дартов США, модули $\sqrt{2}$ и $\sqrt[4]{2}$ , основание 1 мм		Шкала I. M. без постоянно- дуля, без осно	
	дм	мм	дм	мм	дм	
25	0.0017	0.043	0.0017	0.044	—	
30	0.0021	0.053	0.0021	0.053	—	
35	0.0024	0.061	—	—	—	
40	—	—	0.0024	0.062	—	
45	0.0029	0.074	0.0029	0.074	0.0025	0
50	0.0035	0.088	0.0035	0.088	—	
55	0.0041	0.104	—	—	0.0033	0
60	—	—	0.0041	0.105	—	
65	—	—	0.0049	0.125	0.0042	0
70	0.0049	0.124	—	—	—	
75	0.0058	0.147	0.0059	0.149	0.0050	0
80	—	—	—	—	0.0055	0
85	0.0069	0.175	0.0070	0.177	0.0062	0
90	—	—	0.0083	0.210	0.0071	0
95	0.0082	0.208	—	—	—	
100	0.0097	0.246	0.0098	0.250	0.0083	0
105	—	—	0.0117	0.297	0.0100	0
110	0.0116	0.295	—	—	—	
115	—	—	0.0138	0.35	—	
120	0.014	0.351	—	—	—	
125	—	—	0.0165	0.42	0.012	0
130	0.016	0.417	0.020	0.50	—	
135	0.020	0.495	—	—	—	
140	—	—	0.023	0.59	0.017	0
145	0.023	0.589	—	—	—	
150	—	—	0.028	0.71	—	
155	0.028	0.701	—	—	—	
160	0.033	0.833	0.033	0.84	0.025	0
165	—	—	0.039	1.00	—	
170	0.039	0.991	0.047	1.19	0.031	0
175	0.046	1.168	0.056	1.41	—	
180	0.055	1.397	0.066	1.68	0.042	0
185	0.065	1.651	0.079	2.00	0.050	0
190	0.078	1.981	—	—	—	
195	0.093	2.362	0.094	2.38	0.062	0
200	0.110	2.794	0.111	2.83	—	
205	0.131	3.327	0.132	3.36	—	
210	0.156	3.962	0.157	4.00	0.100	0
215	0.185	4.699	0.187	4.76	—	
220	0.221	5.613	0.223	5.66	—	
225	0.263	6.680	0.265	6.73	—	
230	0.312	7.925	0.315	8.00	—	
235	0.371	9.423	—	—	—	
240	0.441	11.20	—	—	—	
245	0.525	13.33	—	—	—	

на основании приведенных в табл. 3 данных нетрудно  
и другие признаки сит, например, число отверстий  
пог. см, и число отверстий на  $1 \text{ см}^2$ . Так, для сита  
ы Тайлера с размерами отверстий  $74 \mu$  число отве  
пог. см, очевидно, будет равно  $200 : 2.54 \approx 80$ . Возве  
в квадрат, получаем число отверстий на  $1 \text{ см}^2 \approx$

в вышеизложенного следует, что размеры отверстий  
ответствующие тому или иному номеру (числу меш),  
совершенно различными в зависимости от шкалы на  
к которой принадлежит данное сито. Кроме того, на пра  
встречаются совершенно случайные наборы сит и от  
ита, величина отверстий которых не стоит в какой  
с одной из распространенных шкал. Поэтому мы ре  
во всех случаях при работе с ситами предварите  
скопическое определение величины отверстий при не  
увеличениях при помощи окулярного микрометра.  
ление позволяет точно установить размеры отвер  
величины отклонения в размерах отдельных отвер  
нения в тонких ситах могут достигать иногда значи  
величин. Так, по Гану <sup>6</sup>, они доходят до 9%. Микрос  
е исследования дают возможность также установить  
ткани, особенно часто наблюдающиеся у сит с выс  
ами.

исполнение ситового анализа при помощи того или ино  
сит производится путем помещения взвешенной сухой  
еще всего около 200 г) в верхнее, наиболее грубое  
а и встряхивания всего набора вручную или же при  
различных механических приспособлений в течение о  
го времени. Характеристики и описания распростр  
механических встряхивателей, а также правила с  
в зависимости от размеров частиц проб приводятся в  
зующих руководствах.<sup>10</sup>

полученные в результате рассеивания классы (фра  
ика взвешиваются, и на основании полученных ре  
составляется гранулометрическая характеристика  
а. В производственных лабораториях принято обозн  
щийся на сите данного номера материал знаком плю  
шедший через сито порошок знаком минус (—), напр

результат анализа обычно изображается графически в виде кривых, характеризующих содержание отдельных классов. Типичная кривая ситового анализа изображена на рис. 4, заимствованном из работы Ортина.<sup>12</sup> В правой части рис. 4 приведены данные так называемого влажного разделения. Этот способ применяется лишь при анализе наиболее тонких фракций и состоит в том, что частицы

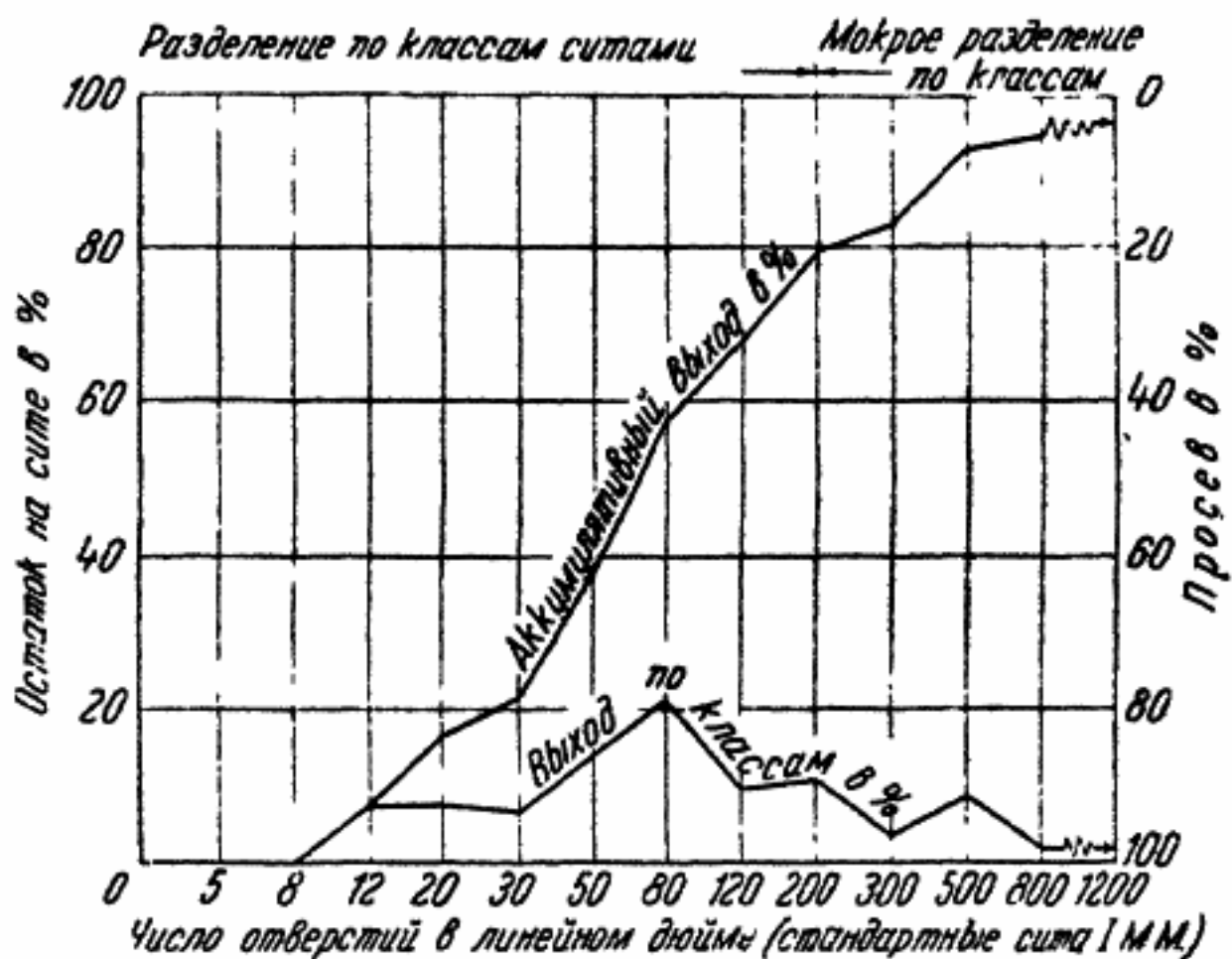


Рис. 4. Суммарная кривая ситового анализа (по Ортину)

задерживаемую на сито, смывают водой, содержащей иногда моющее средство. При этом вместе с водой через сито проходят тонкие частицы.

Графики, подобные приведенной на рис. 4, строятся следующим образом: по оси ординат откладывается процент содержания в исследуемом материале, по оси абсцисс — размер частиц. Каждый отрезок ломаной суммарной линии дает содержание в системе частиц данного класса в процентах от содержания во всех частицах системы. Легко видеть, что диаграмма позволяет определить суммарное содержание в системе частиц, больших или меньших по размерам частиц определенного размера.

В нижней части диаграммы приведена вторая ломаная кривая, облегчающая возможность быстрого установления содержания любого класса частиц. Недостатком такого изображения результатов анализа (рис. 4) является



мер в мм), а в мешах. К сожалению, до сих пор методисты предпочитают такое выражение результатов анализа, пользуясь иногда мало распространенными ситами. В силу этого сравнение результатов различных методов чрезвычайно затруднено и связано с кропотливой работой по определению значений размеров отверстий сит разных шкал. Кроме того, следует добавить, что в некоторых аналитических наладках сита являются пробивными, в то время как тонкие сита плетеные. Это обстоятельство усугубляет трудности расчетов, так как размеры частиц, проходящие через одинаковые сита, различаются друг от друга. Поэтому мы рекомендуем во всех случаях выражать результаты ситовых анализов в общепринятых размерах частиц.

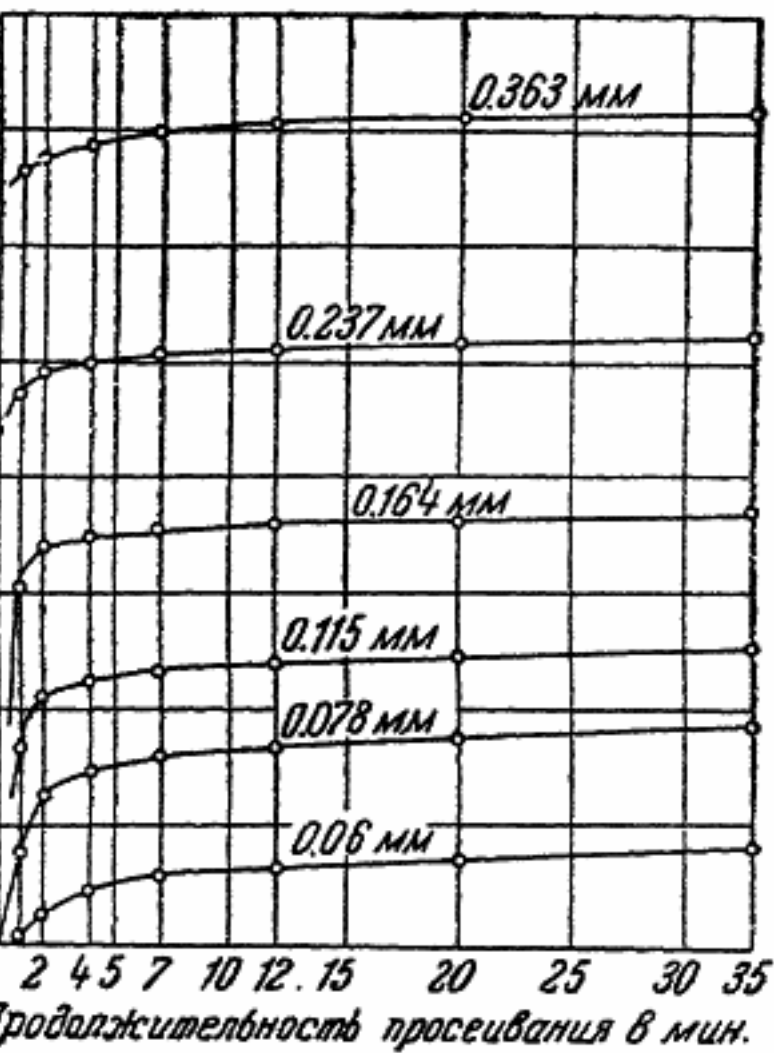


Рис. 5. Кинетика рассеивания по шкале Андреазена. Диаграмма, полученная по данным Андреазена<sup>13</sup> и выражающая зависимость количества прошедших фракций от времени рассеивания. Из диаграммы видно, что во всех случаях необходимо минимум 12-минутное просеивание. Относительные ошибки, возникающие при коротком просеивании, примерно одинаковы для различных сит.

Следует отметить, что в случаях, когда исследуемый материал не просушен, данные, полученные при анализе, мало надежны.

Время рассеивания имеет существенное значение при анализе. На рис. 5 приведена диаграмма, полученная по данным Андреазена<sup>13</sup> и выражающая зависимость количества прошедших фракций от времени рассеивания. Из диаграммы видно, что во всех случаях необходимо минимум 12-минутное просеивание. Относительные ошибки, возникающие при коротком просеивании, примерно одинаковы для различных сит.

Преимуществом ситового анализа являются простота и доступность делений. Следует, однако, отметить, что точность результатов ситового анализа зависит не только от качества сит, но и от других факторов. Особое влияние оказывает влажность исследуемого материала. Так же, как и в случае ситами, при анализе влажного материала результаты будут отличаться от результатов анализа сухого материала.

Преимуществом ситового анализа являются простота и доступность делений. Следует, однако, отметить, что точность результатов ситового анализа зависит не только от качества сит, но и от других факторов. Особое влияние оказывает влажность исследуемого материала. Так же, как и в случае ситами, при анализе влажного материала результаты будут отличаться от результатов анализа сухого материала.



вания материала при трении частиц друг о друга, что также отрицательно сказывается на результатах анализа, особенно при работе с мягкими минералами с твердостью меньше 3 по шкале Мооса.

Опытность экспериментатора также сказывается на результатах анализа. По данным Таггарта,<sup>4</sup> определения размеров частиц методом ситового анализа, производимые опытными экспериментаторами, редко отклоняются от среднего из нескольких определений более чем на 0.5%. При этом личный фактор в определениях, т. е. постоянные колебания в результатах, получаемых отдельными экспериментаторами, составляет от 0.1 до 0.2%. Расхождения, однако, оказываются значительно большими, если анализы проводятся с недостаточной тщательностью и без учета причин, вызывающих ошибки при производстве операций.

Ситовой анализ имеет весьма ограниченную область применения. Максимально тонкие сита в 325 меш дают возможность рассеивать продукты с размерами частиц от 45  $\mu$ . Однако практически сколько-нибудь надежные определения с такими тонкими ситами невозможны вследствие легкой слипаемости частиц, засорения сит во время определений и по другим причинам. Поэтому в большинстве случаев на практике ограничиваются предельным ситом в 200 меш, что соответствует минимальной крупности частиц 73  $\mu$ . Таким образом, ситовой анализ разрешает определения дисперсности лишь на незначительном участке широкого интервала размеров частиц, к которому относится большинство производственных объектов.

При всех этих недостатках ситовой анализ является одним из важнейших методов классификации и дисперсионного анализа грубодисперсных материалов. Этим и объясняется его широкое распространение в различных, и в особенности в производственных, лабораториях.

### Седиментометрический анализ

Принцип седиментометрического анализа состоит в экспериментальном определении скорости оседания частиц дисперсной фазы, суспендированных в какой-либо дисперсионной среде. Так как скорость оседания частиц в простейшем случае пропорциональна квадрату их размеров, то, измеряя ее, легко найти средние размеры частицы суспензии непосредственным наблюдением. Пользуясь же соответствующей аппаратурой, можно найти и так называемую функцию распределения системы. Седиментометрический анализ имеет ряд

несомненных преимуществ перед ситовым и микроскопическим методами, позволяя выполнение достаточно точных определений в широком интервале дисперсности при сравнительно небольших затратах времени. Поэтому седиментометрический анализ широко используется в настоящее время как в научной, так и в производственной практике.

Настоятельные потребности развития техники и сельского хозяйства, многолетний опыт и принципиальная простота определений, легкая воспроизводимость в любой лаборатории простейших типов аппаратуры исторически обусловила появление и распространение большого количества модификаций седиментометрических приборов, построенных на различных физических принципах. Подробное перечисление всех существующих методов и аппаратов составило бы нелегкую задачу. Мы ограничимся здесь рассмотрением элементарной систематики применяемых в настоящее время и мыслимых методов седиментометрического исследования дисперсных систем.

Все методы седиментометрического анализа можно разбить на две большие группы: 1. Методы анализа в силовом поле земного тяготения. 2. Методы анализа в центробежном и других (например электрическом) силовых полях. Основное значение при исследовании грубодисперсных систем имеют методы седиментометрического анализа в поле земного тяготения. В свою очередь, эти методы можно разделить на две большие группы: а) методы отмучивания, т. е. методы, связанные с разделением исследуемой дисперсной системы на классы (классификация) или фракции с определенными интервалами размеров частиц, и б) методы, основанные на определении скорости совместного оседания частиц различных размеров в данной дисперсионной среде, без разделения на классы (фракции) по размерам частиц.

Методы размучивания (пламмовый анализ) с давних пор получили широкое распространение. По своей сущности они являются воспроизведением в малом масштабе соответствующих производственных приемов обработки дисперсных систем, как, например, классификации абразивных порошков и других систем, отмучивания глин, гидравлического обогащения и пр. Главнейшими видами этих методов являются: 1) отмучивание в спокойной жидкости и 2) отмучивание в текущей струе жидкости (восходящем или горизонтальном потоке жидкости). К этой же группе методов следует отнести и аналогичный метод воздушной сепарации порошков.

Вторая подгруппа методов седиментометрического анализа в поле земного тяготения является еще более обширной как

по числу различных принципов, положенных в основу конструкции аппаратуры, так и по числу видоизменений самих приборов. Систематика этих приборов может быть произведена по различным признакам: так, можно различать микроскопические и макроскопические методы, или методы седиментации суспензий с равномерной по всему объему начальной концентрацией дисперсной фазы и седиментации в «пустой» дисперсионной среде (раздельное оседание частиц различных размеров в чистой дисперсионной среде).

Макрометоды (обычные методы) седиментометрического анализа основаны на использовании шести различных физических принципов: а) отбора проб осадка, выпавшего из исследуемой суспензии; б) определения объема осадка; в) определения изменения концентрации суспензии; г) определения плотности суспензии; д) определения гидростатического давления столба суспензии и, наконец, е) взвешивания выпавшего осадка. Известны приборы, построенные и на других физических принципах или с использованием одновременно двух из перечисленных принципов. В свою очередь, на основе каждого из этих принципов могут быть построены различные приборы в зависимости от того, каким путем будет определяться изменение того или иного свойства суспензии в процессе ее оседания. Так, например, изменение концентрации суспензии может быть констатировано при помощи отбора проб суспензии с определенной глубины и их последующего исследования при помощи нефелометрического или фотоэлектрического контроля и другими путями. Все эти методы одновременно могут быть осуществлены на практике как при исследовании оседания суспензий с одинаковой по всему объему начальной концентрацией, так и при исследовании оседания в «пустой» жидкости.

Что касается методов второй группы, основанных на исследовании оседания в центробежных полях, то и здесь также можно различать две группы: а) методы отмучивания, или шламмового анализа (сепарация), и б) методы анализа, не связанные с разделением исследуемой системы на классы. Дальнейшая классификация этих методов аналогична вышеприведенной классификации методов осаждения в поле земного тяготения. Некоторые ограничения в возможностях использования различных физических принципов вызываются здесь трудностями их практического осуществления в центробежных устройствах.

Ниже приводится систематизированный перечень наиболее важных групп и типов седиментометрической аппаратуры. Заметим, что этот перечень не претендует на полный охват существующих и мыслимых методов.

## I. Методы седиментометрического анализа в силовом поле земного тяготения

1. Методы отмучивания (пламмовый анализ), связанные с разделением дисперсной системы на классы (фракции) с различными интервалами размеров частиц.

А. Отмучивание в спокойной жидкости.

а) Сифонные приборы.

б) Сливные приборы.

Б. Отмучивание в потоке жидкости.

а) отмучивание в восходящем потоке.

Приборы с одним сосудом (воронкой).

Многоровоночные приборы.

б) Отмучивание в горизонтальном потоке жидкости.

В. Воздушная (газовая) сепарация пор. швов и пылей.

2. Методы, основанные на определении скорости совместного оседания частиц полидисперсной системы или раздельного оседания фракций, без выделения классов системы.

А. Микрометоды.

а) Статистические методы непосредственного определения скоростей оседания частиц.

б) Седиментационное равновесие.

в) Метод взвешивания отдельных частиц.

Б. Макрометоды.

а) Оседание суспензий с одинаковой по всему объему начальной концентрацией дисперсной фазы.

1) определение объема осадка,

2) отбор проб осадка,

3) определение концентрации суспензии:

отбор проб суспензии,

фотометрические методы,

нефелометрические методы,

4) определение плотности суспензии:

весовые методы (весы Мора),

ареометрический метод,

отбор проб с последующим пикнометрическим определением,

5) определение гидростатического давления столба суспензии:

манометрические двухколенные приборы,

одноколенные приборы,

двухколенные приборы с вакуумом,

6) весовые методы:

коромысловые весы,

автоматические электромагнитные весы,

весы с неравноплечными коромыслами,

весы с постоянным грузом,

пружинные весы,

стеклянные и кварцевые весы с использованием различных

видов деформаций (изгиб, кручение, растяжение, сжатие и пр.),

пелометры.

б) Оседание дисперсной фазы в «пустой» жидкости (раздельное оседание частиц различных размеров).

1) определение объема осадка,

2) отбор проб осадка,

3) определение концентрации суспензии,

- 4) определение плотности суспензии,
- 5) определение гидростатического давления столба суспензии,
- 6) весовые методы.

Методы этой группы имеют свои видоизменения, так же как перечисленные в предыдущей группе.

## II. Методы седиментометрического анализа в центробежном поле

1. Методы центрифугальной классификации (сепарации).
  - А. Отмучивание в текущем потоке жидкости.
    - а) Центробежные сепараторы (волчки).
    - б) Суперцентрифуга типа Шарплеса.
  2. Методы центрифугального дисперсионного анализа
    - А. Полуколичественные методы.
      - а) Перемещение границы осветления суспензии.
      - б) Периодический отбор проб.
      - в) Периодическое взвешивание осадка.
      - г) Периодическое определение концентрации оптическими путями.
    - Б. Количественные методы.
      - а) Непрерывное определение концентрации оптическими путями.
      - б) Седиментационное равновесие.
      - в) Весовые методы (определение веса осадка):  
пружинные весы,  
коромысловые центробежные весы.
      - г) Изменение веса суспензии в центробежном поле по перемещению центра тяжести оседающей пробы.
  3. Ультрацентрифугальный анализ.
    - а) Определение концентрации суспензии оптическим путем.
    - б) Седиментационное равновесие.

## III. Методы осаждения в электрическом и других силовых полях

Методы уравнивания силы, вызывающей оседание частиц электрическим полем

Этот не претендующий на полноту список сам по себе указывает на весьма широкие возможности, предоставляемые экспериментатору седиментометрическим анализом. Необходимо, однако, заметить, что далеко не все из числа приведенных в списке принципов и методов анализа дают возможность с одинаковым успехом решать поставленные перед исследователем задачи по дисперсионной характеристике дисперсных систем. Напротив, как мы увидим ниже при разборе основных типов приборов и методов, многие из них обладают серьезными недостатками, в значительной степени обесценивающими положенный в основу их реализации физический принцип. Помимо этого, существует большое число методов, которые не дают возможности полностью решить задачу дисперсионной



характеристики системы, т. е. найти ее функцию распределения. Мы считаем поэтому целесообразным ввести для обозначения такого типа методов исследования название **седиментационный анализ** в отличие от названия **седиментометрический анализ**, которое мы будем применять для обозначения строго количественных методов исследования, дающих возможность найти функцию распределения систем.

Границы применимости различных методов седиментометрического анализа совершенно различны. В то время как обычные методы седиментометрирования дают возможность исследовать системы с размерами частиц от 0.1 мм до 0.5  $\mu$ , центрифугальный анализ разрешает определения в области от нескольких микрон до 1  $\mu$ . Ультрацентрифуга дает возможность определения молекулярных весов и нахождения функции распределения высокомолекулярных соединений и полимеров. Таким образом, различные типы седиментометрических методов как бы дополняют друг друга. В целом седиментометрический анализ в широком значении слова охватывает весьма обширную область дисперсности от 0.1 мм вплоть до молекулярных размеров.

### Другие методы дисперсионного анализа

Помимо описанных главнейших методов дисперсионного анализа — ситового, микроскопического и седиментометрического — в научной практике иногда применяются и другие методы дисперсионного исследования. Большинство этих методов имеет полуколичественный характер и дает возможность определения лишь средних размеров частиц исследуемых коллоидных и высокодисперсных систем.<sup>6</sup> Оставляя в стороне многочисленные второстепенные приемы определения дисперсности, ограничимся здесь перечислением и краткой характеристикой нескольких важнейших методов, получивших значение для современного научного исследования.

#### А. Методы определения размеров частиц

1) **Метод фильтрации и ультрафильтрации.** По своему принципу этот метод аналогичен ситовому анализу и отличается от него, во-первых, тем, что вместо сит с определенными размерами отверстий здесь используются различные пористые материалы (фильтровальная бумага, керамика, фарфор, ткани, полупроницаемые коллоидные мембраны и др.)<sup>6</sup> с размерами отверстий, лежащими в некотором интервале. Вторым отличием от ситового анализа является обязательное применение жидкой дисперсионной среды. Помимо этого, при фильтрации, в особенности при выполнении ультрафильтрационных определений, применяется вакуум

или, вообще говоря, создается разность давлений по обеим сторонам фильтра.

Фильтрационный анализ применяется в области размеров частиц, начиная приблизительно от 100 мк (фильтры Шотта) до 100 м (керамика); ультрафильтрационные методы (фарфор, коллоидные полупроницаемые мембраны) охватывают область до 1 мк.

Методы фильтрации и ультрафильтрация обычно описываются в учебниках коллоидной химии.<sup>14, 15, 16, 17</sup> Здесь нет надобности на них останавливаться. Важное их значение для изучения коллоидов и высокодисперсных суспензий и осадков значительно снижается в связи с большими трудностями, связанными с изготовлением фильтрующих материалов и мембран с одинаковыми по размерам порами (отверстиями). Получение при помощи фильтрационного анализа полной дисперсионной характеристики коллоидных систем и тонких порошков при современном состоянии экспериментальной техники невозможно.

2) Ультрамикроскопия. Принцип и техника ультрамикроскопических исследований хорошо известны из учебников коллоидной химии. Значение этого метода в развитии науки также хорошо известно.<sup>1, 2, 18</sup> Возможности применения ультрамикроскопии для количественного дисперсионного анализа весьма ограничены. В лучшем случае при его помощи удается с достаточной достоверностью установить средние размеры частиц коллоидных систем.

Границы применимости ультрамикроскопического анализа совпадают с границами области коллоидной дисперсности.

3) Нефелометрия.<sup>1, 18</sup> В некоторых случаях для определения дисперсности коллоидных и высокодисперсных систем удобно пользоваться измерением мутности исследуемых систем. Метод основан на допущении применимости к таким растворам и суспензиям законов рассеяния света (закон Рэлея). Нефелометрический метод является относительным, т. е. величина мутности растворов определяется путем сравнения с соответствующим эталоном.

Рассеяние света в растворах с одинаковыми весовыми концентрациями дисперсной фазы, но с различными размерами частиц, весьма различно, причем, как правило, зависимость мутности от дисперсности имеет максимум при определенных размерах частиц, характерный для каждого суспендированного продукта. Поэтому нахождение функции распределения дисперсных систем при помощи нефелометра чрезвычайно трудно. Метод применим почти исключительно в области коллоидных размеров.

4) Диффузионный метод<sup>14</sup> — основан на применении законов диффузии к частицам коллоидных растворов и высокомолекулярных соединений. В настоящее время известно значительное число приборов и приспособлений для диффузионных измерений в коллоидных растворах. Возможности этого метода еще нельзя считать исчерпанными. При современном состоянии экспериментальной техники диффузионный метод позволяет в ряде случаев установить средние размеры коллоидных частиц или найти среднее значение молекулярного веса высокомолекулярных веществ. Естественно, что этот метод применим с тем большим успехом, чем выше дисперсность исследуемой системы.

## Б. Методы определения удельной поверхности

1) Адсорбционный метод.<sup>6</sup> Определяя величину предельной адсорбции подходящего вещества на порошке, можно судить о величине удельной поверхности этого порошка, суспендированного в соответ-

ствующем растворе. Возможно использовать для этой же цели определения теплот адсорбции, каталитической активности поверхности исследуемого порошка и т. д. В отдельных случаях адсорбционные методы дают возможность составить суждение не только о размерах, но и о структуре частиц, а также о строении молекул сорбтива. Адсорбционные определения особенно удобно применять при сравнении дисперсности порошков одного и того же дисперсного материала, например, при контроле процессов диспергирования, и т. д. Преимуществом этих методов является возможность их применения в широких границах дисперсности. Несомненно, что в ближайшем будущем эти методы найдут более широкое применение в дисперсионно-аналитической практике.

2) Метод скорости растворения основан на уже давно известном принципе, согласно которому скорость растворения твердого тела пропорциональна величине его поверхности.

Точность получаемых при помощи этого метода результатов в сильной степени зависит от скорости и стандартности перемешивания растворителя или суспензии (в случае растворения порошков) и концентрации растворяющего агента (например кислоты). Метод скорости растворения в ряде случаев успешно применяется для контроля процессов диспергирования. В этом отношении следует особо отметить успехи ряда исследователей,<sup>19</sup> которым удалось этим путем доказать справедливость закона Риттингера.<sup>20</sup> Метод скорости растворения является одним из перспективных методов, хотя трудно ожидать, чтобы при его помощи удалось в дальнейшем получать количественные данные о характере распределения дисперсных систем.

Перечисленные методы имеют лишь специальное значение и применяются чаще всего для исследования коллоидных растворов. Только два последних метода — адсорбционный и скорости растворения — применимы к грубодисперсным системам. Несмотря на ограниченные возможности перечисленных методов, они, как и многие другие, приобрели известное научное значение и неизменно применяются многими видными экспериментаторами.

Чтобы дать читателю наглядное представление о границах применимости различных методов дисперсионного анализа, приводим здесь сводную таблицу (табл. 4), в которой дисперсность и некоторые другие свойства дисперсных систем сопоставлены с интервалами применимости различных методов. В дальнейшем нам придется еще неоднократно возвращаться к этой сводной таблице.

Приведенный краткий обзор главнейших методов дисперсионного анализа показывает, какое важное и даже исключительное значение занимает седиментометрический анализ среди других методов. Широкие возможности, предоставляемые седиментометрическим анализом для экспериментатора, его распространение и многообразное применение для исследования дисперсных систем побуждают нас подробно рассмотреть теоретические основы и практические приложения этого метода.

Дисперсность и дисперсионный анализ

Размеры частиц в см	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	
	1 см	1 мм	100 м	10 м	1 м	100 м	10 м	1 м	1 А°	
Шкала длин волн	Солнечный спектр Волны Герца Инфракрасный свет 420-0,8 м видимый ультрафиолетовый свет X-лучи									
Общая классификация	Макроскопические системы			Микроскопические или грубодисперсные системы			Коллоидные растворы		Молекулярные растворы	
Классификация аэрозолей по Гиббсу	Пыль, диаметр частиц свыше $10^{-3}$ см			Туман, диаметр частиц $10^{-3} - 10^{-5}$ см			Дым, диаметр частиц $10^{-5} - 10^{-7}$ см		Пары и газы	
Классификация почв и грунтов	Гравий	Песок		Пыль		Глина (ил)			Почвенные коллоиды	
Броуновское движение	Движение частиц незаметно				Частицы движутся: Медленно Оживленно Очень оживленно					
Пределы дисперсности различных дисперсных систем	Дождевые капли Туман		Тонкий туман Туман $H_2SO_4$ Туман $SO_2$ Цинковая пыль (конденсат)			Дым $NH_4Cl$ Лабораторный дым		Длина свободного пробега газовой молекулы		
	Промысловый песок	Дым металлургических заводов Цемент			Флотационная пыльца Пигменты		Золы золота		Размеры молекул	
	Флотационные, сульфидные руды хвосты	Кубовые красители			Термобитумные суспензии и порошки Порошки для металло-керамики		Осадки $BaSO_4$ и других солей Обычные эмульсии			
		Сухое молоко Цветочная пыльца			Искусственные споры Кровяные шарики бактерии		Гемоглобин Агглютинины			
Микрометрическая шкала	10000	8000	6000	4000	2000	1000	800	600	400	
Размеры стандартных сит (меш)	4	6	10	14	20	28	36	48	60	
Фильтры и сита	Грубые сита		Тонкие сита			Промысловые газовые фильтры Фильтры Шотта Бумажные фильтры		Керамические фильтры Ультрафильтры		
Микроскоп	Пределы микроскопических измерений						Электронный микроскоп Ультрамикроскопическая область			
Седиментометрический анализ	По Риттингеру		Седиментометрический анализ в цилиндрах По Озену			По Стоксу		С поправкой Куттиса-Ландау		
	Турбулентная область		Ламинарная область			Скорость броуновского движения превышает скорость оседания под действием силы тяжести		V - скорость оседания; r - радиус частиц D - плотность частиц; D' - плотность среды; $\eta$ - вязкость среды; g - ускорение силы тяжести; A - 0,605; l - длина пробега молекул среды		
Центрифугальный анализ					Центрифугальный анализ Ультрацентрифуга					
Диффузия					Диффузионные измерения					
Промысловые методы улавливания и обработки дисперсных систем	Отстойники		Циклоны обыкновенные			Циклоны специальные			Адсорберы	
	Простые приспособления для отмычивания руды			Механическое отмычивание с флюидизацией			Адсорбционные установки			
				Классификаторы			Электрофильтры			



## Л и т е р а т у р а

1. Ф. Вейгерт. Оптические методы химии. Л., 1934.
2. Л. И. Цукерман. Руководство по микрофотографии для минералогов и петрографов. М. — Л., 1936.
3. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 1, в. 2, с. 348, 1937.
4. Таггарт. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. 3, «Опробование и испытание», ГНТ, Горное изд-во, Л. — М. — Новосибирск, 1933, с. 78 и далее.
5. А. А. Глаголев. Заводск. лаб., 6, 232, 1937.
6. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, М., 1940.
7. Г. И. Ромашов. Основные принципы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей. Л., 1938.
8. О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. 2, Берлин, 1923, с. 441 и др.
9. Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, B. 6, 2. Teil, «Mikrophotographie», Wien, 1933, S. 293.
10. Г. А. Хан. Опробование и контроль на обогатительных фабриках, 1941, с. 125 и далее.
11. Справочник физических, химических и технологических величин Технической энциклопедии, т. 3, с. 481 («Сита»).
12. М. Ф. Ортин. Механическое обогащение руд, М. — Л., 1931, с. 148.
13. А. Н. М. Андреасен. Kolloidchem. Beih., 27, 387 и 397, 1928.
14. Т. Сведберг. Коллоидная химия, М., 1930.
15. Н. П. Песков. Физико-химические основы коллоидной науки. М. — Л., 1932, с. 40, 49, 232.
16. Н. Freundlich. Kapillarchemie, B. II, Leipzig, 1932.
17. В. Наумов. Химия коллоидов, 1932, с. 78 и далее.
18. Г. Иоу. Нефелометрия, Госхимиздат, 1936.
19. Г. Г. Егоров. Теория дробления и тонкого измельчения, Л., 1938, с. 10.
20. J. Gross a. S. Zimmerley. Rep. of Inv. № 2880, Bur. of Mines USA, 1928.



# Часть II

## ТЕОРИЯ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

---

---

### Глава I

#### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСЕДАНИЯ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИЙ И ЭМУЛЬСИЙ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

Зависимость между скоростью оседания частиц в жидкой среде и их размерами выражается рядом уравнений, выведенных из теоретических соображений и подтвержденных экспериментально. Для нахождения функции распределения полидисперсных систем существует несколько приемов, вытекающих из анализа процесса совместного оседания частиц различных размеров.

Наиболее важным для практики седиментометрических измерений является уравнение Стокса<sup>1</sup>, известное под названием закона Стокса. Это уравнение выражает зависимость между скоростью оседания микроскопических частиц, их размерами и плотностью, а также плотностью и вязкостью дисперсионной среды.

Уравнение Стокса получило большое значение в развитии науки. При его помощи были определены такие важнейшие физические константы, как элементарный заряд электрона<sup>24</sup> и коэффициент диффузии.<sup>2</sup> Помимо этого, уравнение Стокса легло в основу весьма существенных закономерностей, установленных Смолуховским,<sup>3, 4</sup> Сведбергом<sup>5</sup> и другими авторами.

В лабораторной практике закон Стокса находит широкое применение не только при седиментометрических определениях, но также и в других областях. Определение вязкости жидкостей методом падающего шарика целиком основано на законе Стокса.<sup>6</sup>

Значительно реже при расчете размеров частиц дисперсных систем используются другие уравнения для скорости оседания частиц в жидкой среде. Их отличия от закона Стокса обусловлены особым характером движения частиц, обычно свойственным грубодисперсной области, а также некоторыми особенностями объектов исследования и методики.

## 1. Закон Стокса

Наблюдения за скоростью оседания твердых или жидких частиц в вязкой среде показывают, что спустя короткое время после начала оседания частицы приобретают постоянную скорость, зависящую от их размеров, плотности и свойств среды.

Для выяснения этой зависимости рассмотрим случай оседания частицы шарообразной формы в поле земного тяготения.

Силой, вызывающей движение частиц в этом случае, будет ее вес  $F = Mg$ , где  $M$  — масса частицы;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Вес шарообразной частицы равен

$$Mg = \frac{4}{3} \pi r^3 Dg, \quad (3)$$

где  $r$  — радиус частицы и  $D$  — плотность материала частицы.

Согласно закону Архимеда, потеря в весе частицы, находящейся внутри жидкости,  $M_1g$  составляет

$$M_1g = \frac{4}{3} \pi r^3 D'g, \quad (4)$$

где  $D'$  — плотность жидкости.

Таким образом, сила  $F$ , под действием которой будет происходить оседание частицы в жидкой среде, выразится

$$F = (M - M_1)g = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - D')g. \quad (5)$$

Однако, помимо этой силы, на частицу одновременно действует и сила сопротивления вязкой среды, возникающая в начале движения и возрастающая с увеличением скорости движения частицы.

Опыт показывает, что величина сопротивления среды определяется характером движения частицы. При малых скоростях движения между частицей и непосредственно прилегающей к ее поверхности жидкостью не происходит скольжения. Поэтому некоторый тонкий слой жидкости, окружающей частицу, движется вместе с нею. На известном расстоянии от поверхности частицы среда практически остается в состоянии покоя. Таким образом, на границе между поверхностью частицы и средой существует градиент скорости молекул жидкости, и трение жидкости в переходном слое будет определять величину сопротивления. Очевидно, что помимо трения жидкости

(вязкость) величина сопротивления будет зависеть от размеров частицы и от скорости ее движения.

Однако такое «вязкое» сопротивление будет определять скорость оседания частицы лишь при достаточно малых ее размерах. В случае больших частиц сила «вязкого» сопротивления будет оказывать лишь ничтожное влияние на скорость оседания. Зато здесь появится сила сопротивления, определяемая инерцией среды, так называемая сила динамического сопротивления.

Стокс в 1851 г. исследовал колебания маятника, состоящего из подвешенного на длинной нити шара, в вязкой жидкости. Им было установлено, что в случае, если движение маятника будет весьма медленным, т. е. шарик будет передвигаться в жидкости достаточно медленно и равномерно, поток вязкой жидкости вокруг него будет стационарным и ламинарным. Тогда сила вязкого сопротивления  $W_{ст}$  имеет следующее значение:

$$W_{ст} = 6 \pi \eta r V, \quad (6)$$

где  $r$  — радиус частицы в см;  $V = \frac{dH}{dt}$  — скорость движения частицы в см·сек<sup>-1</sup>;  $\eta$  — вязкость среды в пуазах (г·см<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>).

Скорость оседания частицы под действием силы тяжести, вообще говоря, является переменной величиной. Действительно, в самом начале оседания частица движется с некоторым ускорением, зависящим от ее плотности и плотности среды. Однако благодаря возрастанию силы сопротивления среды параллельно возрастанию скорости движения в соответствии с уравнением (6) величина ускорения быстро уменьшается и в некоторый момент времени становится равной нулю. В этот момент величина силы сопротивления, очевидно, достигает значения силы, сообщающей движение частице. После достижения этого равенства сил скорость движения частицы становится постоянной.

Таким образом, условие постоянства скорости движения частицы выполнено, если

$$F - W_{ст} = 0, \quad (7)$$

или

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g = 6 \pi \eta r V, \quad (7a)$$

откуда

$$V = \frac{2}{9} g \cdot \frac{D - D'}{\eta} r^2. \quad (8)$$

Если скорость оседания  $V$  определяется опытным путем, то очевидно, что можно вычислить радиус частицы по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta V}{2(D - D')g}}. \quad (8a)$$

Для данной дисперсной фазы и дисперсионной среды величины  $\eta$ ,  $D$  и  $D'$  будут постоянными, т. е.

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2(D - D')g}} = \text{const} = K.$$

Тогда

$$r = K\sqrt{V}, \quad (8б)$$

или

$$V = cr^2, \quad (8в)$$

где

$$c = \frac{1}{K^2}.$$

Так как при стационарном движении  $V = \text{const} = \frac{H}{t}$ , т. е. всему пройденному частицей расстоянию  $H$  по вертикали, деленному на время  $t$ , то расчетной формулой для определения размеров частиц по скорости их оседания будет

$$r = K\sqrt{\frac{H}{t}}. \quad (8г)$$

Применение уравнений (8) и (8а) для различных целей (определение скорости оседания, размеров частиц, вязкости среды и т. д.) оказывается возможным в довольно широких пределах размеров частиц. Точность определений на основании закона Стокса зависит, однако, от выполнения ряда условий, которым должен удовлетворять эксперимент, связанный с определением. Хотя, как мы увидим ниже, невыполнение некоторых условий практически не отражается на получаемых при опыте результатах, ниже мы дадим краткий анализ этих условий, имеющих большое значение для практики седиментометрических определений и для оценки влияния различных факторов на точность получаемых результатов.\*

\* Математический вывод закона Стокса см., например, Ф. Ф р а н к и Р. М и з е с. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, М.—Л., 1937, ч. 2, с. 452 и далее.

## 2. Уравнения Ньютона — Риттингера и Аллена

Выше указывалось, что величина сопротивления движущемуся в жидкости телу зависит от характера его движения. При достаточно больших размерах тела и, следовательно, большой скорости его оседания «вязкое» сопротивление не играет роли, зато в этом случае возникает динамическое сопротивление, величина которого не связана с внутренним трением жидкости.

Сила сопротивления этого вида была вычислена еще Ньютоном<sup>7</sup> для случая тонкой пластинки, расположенной неподвижно в стационарном потоке жидкости, направленном перпендикулярно к ее плоскости. Согласно Ньютону, динамическое сопротивление бесконечно тонкой пластинки равно

$$W_{\text{н}} = \frac{1}{2} S D' V^2, \quad (9)$$

где  $S$  — площадь пластинки;  $D'$  — плотность жидкости;  $V$  — скорость движения жидкости.

Вычисленные по этому уравнению величины сопротивления для частиц различной формы показали расхождение с опытом в тех случаях, когда при совершенно одинаковых очертаниях лобовой части поверхности движущихся частиц задние их стороны имели различную конфигурацию. Отсюда очевидно, что на величину динамического сопротивления оказывают влияние завихрения, возникающие позади движущейся частицы и обусловленные, в частности, ее внешними очертаниями.

Риттингер, а затем Финкей<sup>8</sup> вычислили на основании уравнения (9) величину динамического сопротивления  $W_{\text{р}}$  для шара, которая оказалась равной<sup>9</sup>

$$W_{\text{р}} = \frac{1}{3} \pi r^2 D' V^2. \quad (10)$$

Как видно из уравнения (10), величина динамического сопротивления жидкости зависит от размеров шара, плотности жидкости и пропорциональна квадрату скорости оседания шаровых частиц.

Рассуждая аналогично предыдущему, из условия стационарности движения частиц  $V = \text{const}$ , имеем

$$F = W_{\text{р}}, \quad (11)$$

или

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g = \frac{1}{3} \pi r^2 D' V^2, \quad (11a)$$

откуда

$$V = \sqrt{4g \frac{D - D'}{D'} r}. \quad (11b)$$

Это уравнение (11b) носит название уравнения Ньютона — Риттингера. Оно показывает, что при турбулентном движении частиц скорость их оседания зависит от размеров частиц, их плотности и плотности дисперсионной среды, но не зависит от вязкости среды.



Для удобства пользования уравнением (11б) постоянные величины объединяются, и тогда имеем

$$V = 62.64 \sqrt{\frac{D - D'}{D'} r}. \quad (11a)$$

или

$$r = 2.55 \cdot 10^{-4} \frac{D'}{D - D'} V^2. \quad (11г)$$

Уравнение Ньютона — Риттингера, полученное при допущении, что частицы движутся без трения, применимо лишь в интервале груб дисперсных частиц.

Экспериментальной проверке уравнений Стокса и Риттингера и установлению границ их применимости посвящено значительное число исследований. Наиболее важные результаты этих исследований мы рассмотрим ниже. Здесь же отметим лишь, что оба уравнения не охватывают всей гаммы дисперсности и дают значительные отклонения от экспериментальных величин в интервале средних размеров частиц.

Грубо приблизительно применимость закона Стокса ограничивается интервалом дисперсности от 100  $\mu$  и ниже при средних значениях плотностей материала частиц. Уравнение Ньютона — Риттингера в свою очередь применимо лишь в пределах размеров частиц от 2 мм и выше. Таким образом, область дисперсности от 0.1 до 2 мм, чрезвычайно важная в технологической практике (гидравлическая классификация, флотация и т. д.), не охватывается ни одним из рассмотренных уравнений.

Некоторые авторы пытались применить формулы Стокса и Риттингера для этой области дисперсности путем введения эмпирических коэффициентов. Однако этим путем не удалось решить задачи. Поэтому наряду с такими попытками были предприняты изыскания с целью получения закономерностей для скорости оседания частиц в этой промежуточной области дисперсности.

Среди ряда уравнений, полученных для этой цели, некоторое значение имеет уравнение Аллена.

Аллен<sup>10</sup> принял, что выражение для силы сопротивления жидкости движущейся частице в указанной области дисперсности должно учитывать одновременно как силы инерции жидкости, так и ее внутреннее трение. Предложенная им формула для величины силы сопротивления  $W_A$  имеет следующий вид:

$$W_A = \frac{5 \pi r^2 V^2 D'}{\sqrt{\frac{V \cdot 2r D'}{\eta}}}, \quad (12)$$

где все обозначения прежние.

Приравняв по предыдущему эту силу силе тяжести, действующей на частицу в среде (условие стационарности движения), мы получаем

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g = \frac{5 \pi r^2 V^2 D'}{\sqrt{\frac{V \cdot 2r D'}{\eta}}}, \quad (13)$$

или после преобразования

$$V = \sqrt[3]{\frac{32 g^2}{225} r^3 \left(\frac{D-D'}{D'}\right)^2 \frac{D'}{\eta} g^2} . \quad (13a)$$

Объединив постоянные величины, получаем

$$V = 51.53 r \sqrt[3]{\left(\frac{D-D'}{D'}\right)^2 \frac{D'}{\eta}} , \quad (13b)$$

или

$$r = \frac{V}{51.53 \sqrt[3]{\left(\frac{D-D'}{D'}\right)^2 \frac{D'}{\eta}}} . \quad (13в)$$

Полученное уравнение в общем заполняет разрыв в области между крупными и высокодисперсными частицами. Надо, однако, указать, что оно не нашло практического применения в седиментометрии (за исключением некоторых приемов пламмового анализа) и используется широко лишь в технологической практике для расчета аппаратуры и режима гидравлического обогащения.

Сопоставляя все три рассмотренных уравнения и принимая плотность частиц, плотность жидкости и вязкость за постоянные величины для данной дисперсной фазы и дисперсионной среды, мы имеем по Стоксу

$$V = \frac{2}{9} g \frac{D-D'}{\eta} r^2 = K_{C\tau} r^2 ; \quad (8)$$

по Аллену

$$V = 51.53 r \sqrt[3]{\left(\frac{D-D'}{D'}\right)^2 \frac{D'}{\eta}} = K_A r ; \quad (13)$$

по Риттингеру

$$V = 62.64 \sqrt{\frac{D-D'}{D'}} r = K_P \sqrt{r} . \quad (11)$$

### 3. Уравнение Озеена

Выше уже упоминалось, что неприменимость закона Стокса при дисперсности частиц приблизительно больше 100  $\mu$  связана с тем, что в формуле сопротивления Стокса (6) учтены только силы сопротивления, обусловленные внутренним трением дисперсионной среды. Силу инерции среды, величина которой возрастает параллельно возрастанию скорости движения частиц и их размеров, уравнение Стокса не учитывает.

Среди попыток распространить применимость закона Стокса на область грубодисперсных частиц следует особо отметить предложение Озеена, который, в отличие от Аллена, видоизменил уравнение Стокса таким образом.

что оно оказалось применимым в широких пределах размеров частиц, включая стоксовский, и отчасти алленовский интервалы. Озен <sup>11</sup> ввел в формулу Стокса дополнительный член, учитывающий динамическое (инерционное) сопротивление жидкости. Сила сопротивления по Озену выражается уравнением

$$W_0 = 6\pi\eta rV \left( 1 + \frac{3}{8} \frac{D' r}{\eta} V \right). \quad (14)$$

При условии равенства сил тяжести и сопротивления мы имеем

$$\frac{4}{3} (D - D') g \cdot r^2 = \frac{9}{4} D' V^2 r + 6\eta V, \quad (15)$$

откуда находим для  $V$

$$V = \frac{-\frac{3\eta}{r} \pm \sqrt{\frac{9\eta^2}{r^2} + 3D'(D-D')gr}}{\frac{9}{4} D'} \quad (16)$$

и для  $r$

$$r = \frac{\frac{9}{8} D' V^2 \pm \sqrt{\frac{81}{64} D'^2 V^4 + 8\eta(D-D')gV}}{\frac{4}{3} (D-D')g}. \quad (16a)$$

В практике седиментометрических определений уравнение Озена применяется, однако, лишь при достаточно высоких скоростях движения частиц. При малых скоростях величина  $V^2$ , фигурирующая в уравнении, настолько мала по сравнению с  $\sqrt{V}$ , что ею можно пренебречь. Тогда уравнение (16a) переходит в уравнение Стокса

$$r = \frac{V \sqrt{8\eta(D-D')gV}}{\frac{4}{3} (D-D')g}, \quad (17)$$

или

$$r^2 = \frac{9\eta V}{2(D-D')g}, \quad (17a)$$

откуда

$$V = \frac{2r^2(D-D')g}{9\eta}. \quad (8)$$

Для иллюстрации высказанных соображений приведем следующие примеры. Скорость оседания сферических частиц кварца с размерами

$20 \mu$  ( $r=10 \mu$ ) в воде равна  $0.0367$  см/сек. В этом случае  $V^2 = 0.001347$ , а  $V\bar{V} = 0.192$ , т. е. обе величины разнятся в 143 раза. Совершенно иные соотношения мы получаем в случаях больших скоростей оседания. Так, при скорости оседания частиц кварца  $4$  см/сек ( $r \cong 100 \mu$ ),  $V^2 = 16$ , а  $V\bar{V} = 2$ , т. е. здесь уже квадрат скорости превышает величину  $V\bar{V}$  всего лишь в 8 раз.

Уравнение Озена дает заметные отклонения от закона Стокса уже при размерах частиц, превышающих  $50 \mu$  ( $r=25 \mu$ ). Для случая частиц кварца размером  $100 \mu$  ( $r=50 \mu$ ) величина отклонения достигает  $15\%$  (в сторону уменьшения скорости по сравнению со стоксовской).

#### 4. Скорость движения частиц и критерий Рейнольдса

Если мы рассмотрим стационарное движение шарообразной частицы внутри жидкости с точки зрения нарушения состояния жидкости, вызываемого этим движением, то, очевидно,

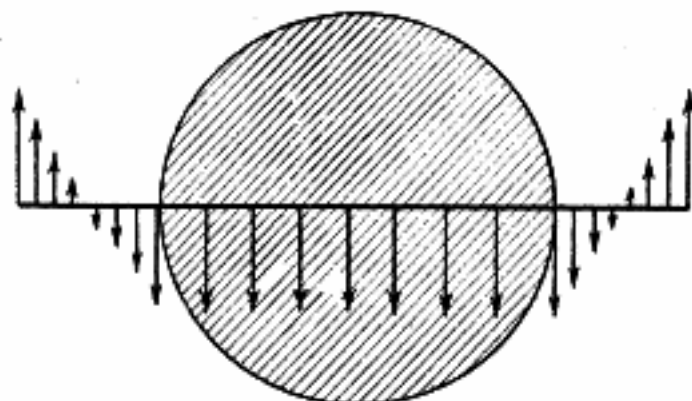


Рис. 6. Распределение скоростей молекул дисперсионной среды вблизи движущегося шара

мы можем представить себе, в соответствии с вышеизложенным, несколько различных случаев.

§ Самый стоксовский ламинарный случай является наиболее простым. Представим себе шар достаточно малых размеров, передвигающийся в жидкости с постоянной скоростью без вращения (рис. 6). Очевидно, что каждая точка снаружи и внутри шара будет обладать постоянной скоростью, символически обозначенной на рисунке стрелкой соответствующей длины. Что же происходит при таком движении с жидкостью, окружающей шар?

Если бы между шаром и жидкостью имело место идеальное скольжение, то мы не могли бы допустить какого-либо перемещения жидкости относительно шара, помимо перемещений, связанных с раздвиганием в стороны лобового слоя жидкости и обратного смыкания жидкости вслед за шаром.

(В действительности же при ламинарном движении шар увлекает за собой некоторый, весьма тонкий слой жидкости, непосредственно соприкасающийся с его поверхностью (гидродинамический слой). Следовательно, слой жидкости, непосредственно граничащий с поверхностью шара, должны обладать той же скоростью движения, какой обладает и сам шар. Однако по мере удаления от поверхности шара частицы жидкости будут двигаться вслед за шаром все медленнее и медленнее, пока, наконец, на некотором удалении от поверхности скорость движения жидкости не окажется равной нулю.

Далее за этой границей (рис. 6) имеет место движение молекул жидкости, вытесненных двигающимся шаром, в противоположном направлении, так что полный профиль скоростей движения жидкости вблизи шара изобразится некоторой кривой.

Не трудно понять, что толщина гидродинамического слоя, т. е. слоя жидкости, двигающегося вместе с шаром и в одном направлении с ним, будет зависеть от скорости движения. Распределение скоростей, так же как и величина градиента скоростей, будет, очевидно, также связана со скоростью движения шара.

Рассмотрим схему, представленную на рис. 6, в плане (рис. 7). Вокруг двигающегося шара мы можем вообразить себе ряд concentрических кругов, соответствующих одинаковым скоростям движения жидкости на данном удалении от поверхности шара. Такие круги, так называемые изотакхи, наблюдаются на опыте, например, в случае движения подкрашенной жидкости в круглой трубе.

Форма и размеры изотакх, очевидно, зависят от избранного масштаба скоростей и длины. Однако, если в качестве масштаба скоростей принять максимальную скорость движения (скорость шара), а длины измерять радиусом шара, то профиль скоростей может быть определен однозначно в безразмерных переменных. В этом случае мы можем сравнивать профили движения различных по физическим свойствам шаров, используя этот

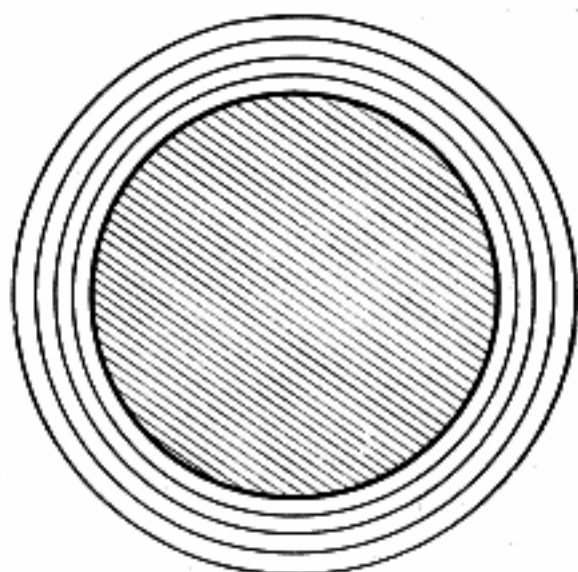


Рис. 7. Изотакхи



метод, так называемый метод подобия,<sup>12</sup> для суждения о характере движения различных частиц.

Факторами, которые определяют распределение скоростей молекул жидкости вокруг двигающегося в ней шара, могут быть: радиус шара, средняя и максимальные скорости перемещения жидкости, вязкость и плотность \* жидкости. Сжимаемостью жидкости при малых скоростях движения можно вполне пренебречь.

Вернемся к рис. 7. Пусть  $V_a$  — скорость движения жидкости;  $\bar{V}_a$  — средняя скорость жидкости в каком-то сечении (например, показанном на рисунке);  $r$  — радиус шара;  $y$  — расстояние от его поверхности;  $\eta$  — коэффициент вязкости;  $D'$  — плотность жидкости.

Скорость  $V_a$  будет функцией всех этих величин

$$V_a = f(y, r, \bar{V}_a, \eta, D'). \quad (18)$$

или, если перейти к безразмерным величинам,

$$\frac{V_a}{\bar{V}_a} = f\left(\frac{y}{r}, r, \bar{V}_a, \eta, D'\right). \quad (19)$$

Выражение (19) обозначает, что для произвольного расстояния  $\frac{y}{r}$  безразмерная скорость  $\frac{V_a}{\bar{V}_a}$  есть функция от  $r$ ,  $\bar{V}_a$ ,  $\eta$  и  $D'$ .

$$\frac{V_a}{\bar{V}_a} = f(r, \bar{V}_a, \eta, D'). \quad (19a)$$

Очевидно, что поскольку  $\frac{V_a}{\bar{V}_a}$  — безразмерная величина, выражение для правой части уравнения (19) также должно быть безразмерным. Но все величины правой части уравнения обладают размерностью. Для получения единственно возможной безразмерной комбинации этих величин воспользуемся часто применяемым в методе подобия способом.

Пусть размерность искомой величины будет произведением вида

$$[r^\alpha \cdot \bar{V}_a^\beta \cdot \eta^\gamma \cdot D'^\delta],$$

\* Возможно для случая движения тела в жидкости под действием силы тяжести взять не плотность жидкости, а разность плотностей тела и жидкости.

которое должно быть равно 1 (условие безразмерности).

$$[r^\alpha \cdot \bar{V}_a^\beta \cdot \eta^\gamma \cdot D'^\delta] = 1. \quad (20)$$

Тогда мы можем написать

$$[L^\alpha] \cdot \frac{[L^\beta]}{[T^\delta]} \cdot \frac{[M^\gamma]}{[L^\gamma T^\gamma]} \cdot \frac{[M^\delta]}{[L^\delta]} = 1. \quad (21)$$

или

$$[L^{\alpha+\beta-\gamma-\delta}] \cdot [M^{\gamma+\delta}] \cdot [T^{-\gamma-\delta}] = 1. \quad (21a)$$

Равенство будет удовлетворено, если показатели степеней при  $L$ ,  $M$  и  $T$  будут в отдельности равны нулю, т. е.

$$\begin{aligned} \alpha + \beta - \gamma - \delta &= 0, \\ \gamma + \delta &= 0, \\ \beta + \gamma &= 0. \end{aligned}$$

Решая совместно эти уравнения, получаем

$$\beta = \delta; \quad \alpha = \delta; \quad \gamma = -\delta.$$

Отсюда следует, что искомое безразмерное выражение должно иметь вид

$$\frac{r^\delta \bar{V}_a^\delta D'^\delta}{\eta^\delta} = \left( \frac{r \bar{V}_a D'}{\eta} \right)^\delta,$$

где  $\delta$  — произвольная степень.

Возвращаясь к выражению (19), получаем

$$\frac{V_a}{\bar{V}_a} = f \left( \frac{r \bar{V}_a D'}{\eta} \right) = f(\text{Re}). \quad (22)$$

Полученный безразмерный аргумент  $\text{Re} = \frac{r V_a D}{\eta}$ , функцией от которого оказывается величина  $\frac{V_a}{\bar{V}_a}$ , носит название «числа», или «критерия» Рейнольдса.

Уравнение (22) показывает, что профиль скоростей молекул жидкости вокруг движущегося внутри ее шара, построенный в безразмерных координатах, является функцией только

числа Рейнольдса. Поэтому условием подобия двух профилей скоростей будет равенство чисел Рейнольдса

$$\frac{\bar{v}_1 r_1 D'_1}{\eta_1} = \frac{\bar{v} r D'}{\eta} = \text{Re} = \text{const.} \quad (23)$$

Это и есть так называемый закон подобия Рейнольдса.

Как мы увидим несколько ниже, числовое значение критерия Рейнольдса определяет характер и режим движения шара внутри жидкости и, следовательно, возможность применения к каждому данному случаю движения того или иного уравнения для скорости движения.

Необходимо заметить, что числа Рейнольдса, приводимые в литературе, часто включают в себя не значения радиуса шара (или трубы), а значения их диаметра, т. е. являются вдвое большими по сравнению с приводимыми здесь величинами.

Воспользуемся законом подобия Рейнольдса для определения границ применимости полученных выше уравнений для скоростей движения сферических частиц в жидкой среде.

Сила сопротивления по Риттингеру  $W_P$  равна

$$W_P = \frac{1}{3} \pi r^2 D' V^2. \quad (10)$$

Сила сопротивления по Стоксу

$$W_{Ст} = 6\pi\eta rV. \quad (6)$$

Взяв отношение этих двух сил, получаем

$$\frac{W_P}{W_{Ст}} = \frac{\pi r^2 D' V^2}{18\pi\eta rV} = \frac{r D' V}{18\eta} = \frac{1}{18} \text{Re}. \quad (24)$$

Если обе силы были равны, т. е.

$$W_P = W_{Ст},$$

то

$$\frac{1}{18} \text{Re} = 1, \quad \text{или} \quad \text{Re} = 18.$$

В случае, если  $W_P > W_{Ст}$ , то

$$\text{Re} > 18.$$

В противном случае, т. е. если  $W_{Ст} > W_P$ ,

$$Re < 18.$$

Иными словами, если сопротивление жидкости движущемуся шару является «вязким»,  $Re$  должно быть меньше 18, при инерционном же сопротивлении  $Re$  должно быть больше 18.

Из полученного результата, однако, нельзя делать вывода о применимости закона Стокса к режимам движения во всем интервале чисел Рейнольдса, меньших 18. Граница применимости закона Стокса лежит в области чисел Рейнольдса, меньших 0.5. Таким образом, полученный результат указывает лишь на то, что при  $Re = 18$  и ниже будет преобладать вязкое сопротивление, но одновременно с ним на режиме движения будет еще сильно сказываться инерционное сопротивление жидкости, которое практически полностью исчезает лишь при значениях  $Re$ , меньших 0.5.

Аналогичное сопоставление  $W_A$  и  $W_{Ст}$  дает в качестве предела применимости уравнения Аллена

$$Re > 3$$

и для закона Стокса

$$Re < 3.$$

Что касается величины  $Re$ , характеризующей границу применимости уравнений Озеена и Стокса, то здесь мы находим приблизительно ту же цифру, что и для уравнения Аллена.

Сила сопротивления по Озееву равна

$$W_0 = 6\pi\eta rV \left(1 + \frac{3}{8} \frac{VrD'}{\eta}\right), \quad (14)$$

или

$$W_0 = 6\pi\eta rV \left(1 + \frac{3}{8} Re\right). \quad (25)$$

Сравнивая  $W_0$  и стоксову силу  $W_{Ст}$  (6), мы находим, что  $W_0$  превышает  $W_{Ст}$  на некоторую величину.

$$\begin{aligned} W_0 - W_{Ст} &= 6\pi\eta rV \left(1 + \frac{3}{8} Re\right) - 6\pi\eta rV = \\ &= 6\pi\eta rV \frac{3}{8} Re. \end{aligned} \quad (26)$$

В том случае, если это превышение увеличивает стоксову силу сопротивления вдвое, т. е. если

$$6\pi\eta rV' = 6\pi\eta rV \frac{3}{8} \text{Re}, \quad (27)$$

мы получаем условие

$$1 = \frac{3}{8} \text{Re}, \quad \text{или } \text{Re} = \frac{8}{3} = 2.66. \quad (28)$$

Очевидно, что найденное условие в общем виде следует записать так:

$$\text{Re} \leq 2.66. \quad (28a)$$

Из изложенного следует, что границы приложимости всех рассмотренных четырех уравнений расплывчаты, а иногда и неопределенны. Поэтому решение вопроса о выборе подходящего уравнения для каждой области дисперсности производится на основе дополнительных соображений.

### 5. Коэффициент сопротивления. Диаграмма Рэлея

Введем еще одну безразмерную величину, предложенную Рэлеем,<sup>13</sup> так называемый коэффициент сопротивления  $\Psi$ , при помощи которого также можно установить связь между силой сопротивления и режимом движения шара.

Согласно Рэлею,

$$\Psi = \frac{W}{V^2 4r^2 D'}, \quad (29)$$

или

$$W = \Psi V^2 4r^2 D'. \quad (29a)$$

Если в качестве  $W$  возьмем риттингеровскую силу сопротивления  $W_p$ , то

$$\Psi V^2 4r^2 D' = \frac{1}{3} \pi r^2 D' V^2, \quad (30)$$

откуда

$$\Psi = \frac{\pi}{12} = \text{const.} \quad (31)$$



При введении в формулу (29) силы сопротивления Аллена имеем

$$\Psi V^2 4r^2 D' = \frac{5\pi r^2 V^2 D'}{V^2 \text{Re}}, \quad (32)$$

или

$$\Psi = \frac{5\pi}{V \text{Re}}, \quad (33)$$

где в знаменателе имеется переменная величина Re.

Для стоксовской силы получаем аналогично

$$\Psi V^2 4r^2 D' = 6\pi\eta r V', \quad (34)$$

или

$$\Psi = \frac{6\pi\eta}{4VrD'}. \quad (34a)$$

Но так как

$$\text{Re} = \frac{VrD'}{\eta}, \quad (23)$$

мы получаем

$$\Psi = \frac{3\pi}{2\text{Re}}. \quad (35)$$

Наконец, подставляя в формулу (29) значение силы сопротивления Озеена (14), имеем

$$\Psi V^2 4r^2 D' = 6\pi\eta r V' \left( 1 + \frac{3}{8} \frac{VrD'}{\eta} \right), \quad (36)$$

откуда

$$\Psi = \frac{3\pi}{2\text{Re}} + \frac{9\pi}{16}. \quad (37)$$

На рис. 8 представлена зависимость между  $\Psi$  и Re, нанесенная в виде кривой на логарифмической сетке. Эта кривая Радея, полученная на основе экспериментальных материалов, имеет непрерывный характер, что указывает на отсутствие резких скачков между областями ламинарного и турбулентного режимов. Общий ход кривой дает возрастание коэффициента сопротивления с уменьшением числа Рейнольдса.

Найденные выражения для величины коэффициентов сопротивления при стоксовском, озееновском, алленовском и риттингеровском режимах могут быть теперь сопоставлены с

ходом кривой Рэлея. Они нанесены на рис. 8 штриховыми линиями с надписями: Стокс, Озеен, Аллен, Риттингер. Эти прямые дают возможность более точно установить границы применимости всех трех уравнений в зависимости от значений  $\Psi$  и  $Re$ .

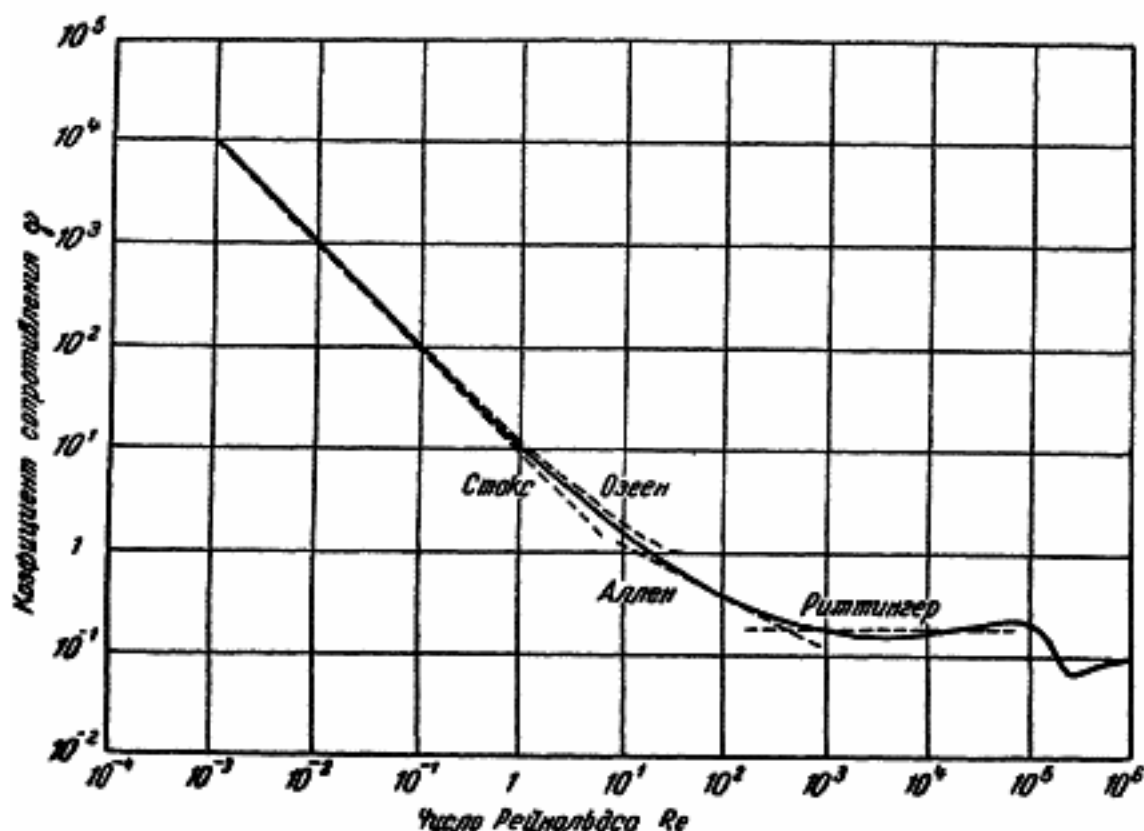


Рис. 8. Диаграмма Рэлея

На основании диаграммы мы можем сказать, в частности, что уравнение Стокса строго применимо приблизительно в пределах

$$Re \text{ от } 0.001 \text{ до } 0.2$$

и  $\Psi$  от 50 до 10 000.

При этом следует отметить, что ход кривой Рэлея подтверждает ранее высказанное предположение, что верхней границы применимости уравнения Стокса, собственно говоря, не существует.

Из рис. 8 следует также, что поправка Озеена дает возможность расширить применимость уравнения Стокса на область значительно более высоких величин  $Re$ , а именно: до  $Re = 10$ .

В заключение, пользуясь понятием коэффициента сопротивления, найдем выражение для скорости оседания частиц в жидкой среде в общей форме.

Сила сопротивления по Стоксу

$$W_{\text{ст}} = 6\pi\eta rV. \quad (6)$$

Так как

$$\eta = \frac{\nu r D'}{Re}, \quad (23)$$

то можно написать

$$W_{\text{ст}} = \frac{6\pi\nu r^2 D'}{Re}, \quad (38)$$

или, так как

$$\Psi = \frac{3\pi}{2Re}, \quad (35)$$

имеем

$$W_{\text{ст}} = \Psi V^2 r^2 D'. \quad (39)$$

Приравнявая по предыдущему найденное выражение для  $W_{\text{ст}}$  (39) силе тяжести  $F$ , действующей на тело,

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g = \Psi V^2 r^2 D', \quad (40)$$

получаем для  $V$

$$V = \sqrt{r \frac{4\pi g}{3\Psi} \cdot \frac{D - D'}{D'}}, \quad (41)$$

и для  $r$

$$r = \frac{3\Psi V^2}{4\pi g} \cdot \frac{D'}{D - D'}. \quad (42)$$

Мы получили таким образом универсальную формулу для скорости оседания частиц в любых пределах значения  $Re$ .

Подобное же уравнение можно получить из сопоставления силы сопротивления, согласно уравнению (38), с силой тяжести. Приравнявая правую часть уравнения (38) силе тяжести (5), получаем

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g = \frac{6\pi\nu r^2 D'}{Re}, \quad (43)$$

откуда

$$V = \sqrt{r \frac{2}{9} g Re \frac{D - D'}{D'}}, \quad (44)$$

и

$$r = \frac{9V^2}{2 \operatorname{Re} g} \cdot \frac{D'}{D - D'} \quad (45)$$

Хотя найденные выражения и редко могут быть использованы в практике седиментометрических определений в спокойной жидкости, они имеют несомненный интерес для расчета процессов отмучивания и обогащения в текущей струе (шламмовый анализ и гравитационное обогащение).

### 6. Практические границы для седиментометрических определений в спокойной жидкости

Выше уже указывалось, что седиментометрический анализ в поле земного тяготения может выполняться двумя различными путями: 1) определением скорости совместного осаждения частиц исследуемой суспензии в спокойной жидкости и 2) разделением полидисперсных суспензий на классы (фракции) методом отмучивания в спокойной жидкости или текущей струе.

Второй путь имеет лишь специальные области применения, а именно: чаще всего для контроля производства порошков, получаемых путем отмучивания или воздушной сепарации (например абразивов). Методы шламмового анализа применяются также в тех производствах, где принцип отмучивания лежит в основе технологических процессов, например, при гидравлическом обогащении минералов, при разделении сложных по минералогическому составу продуктов на отдельные составные части. Так как почвы представляют собой сложный минералогический комплекс, методы шламмового анализа находят применение также и в почвоведении.

Что касается первой группы методов седиментометрического анализа, основанных на осаждении частиц в спокойной жидкости, то они помимо технологического значения имеют в большой научный интерес, поскольку при их помощи удастся получить полные кривые распределения многих суспензий, эмульсий и порошков однородного химического состава. Область дисперсности, охватываемая этими методами, однако, ограничена, так как системы, оседающие с очень большими или слишком малыми скоростями, практически неудобны для исследования при помощи этого рода методов.

Рассмотрим практические возможности седиментометрических определений. Допустим, что мы имеем порошок кварца с плотностью 2.70. Вычислим скорости оседания частиц такого порошка в воде, пользуясь различными уравнениями для разных интервалов дисперсности.

Таблица 5

Скорость оседания частиц кварца в воде в различных интервалах дисперсности

$$D = 2.7 \text{ г/см}^3; D' = 1 \text{ г/см}^3; \eta = 0.01 \text{ пуаз}$$

Размеры частиц в $\mu$	Скорость оседания $V$ в см/сек, вычисленная			
	по Стоксу	по Озесу	по Аллеву	по Риттингеру
0.01	<u><math>3.7 \cdot 10^{-8}</math></u>	—	—	—
0.05	<u><math>9.3 \cdot 10^{-7}</math></u>	—	—	—
0.1	<u><math>3.7 \cdot 10^{-6}</math></u>	—	—	—
0.5	<u><math>9.3 \cdot 10^{-5}</math></u>	—	—	—
1.0	<u><math>3.7 \cdot 10^{-4}</math></u>	—	—	—
25	<u>0.231</u>	<u>0.223</u>	—	—
50	0.925	<u>0.802</u>	1.7	—
100	3.7	<u>2.08</u>	3.4	—
250	—	<u>10.03</u>	8.5	—
500	—	<u>15.21</u>	<u>17.0</u>	—
1000	—	<u>22.08</u>	34.0	—
2000	—	<u>31.6</u>	—	<u>36.4</u>
5000	—	—	—	<u>57.8</u>

Примечание. Подчеркнуты экспериментально подтвержденные значения скоростей оседания.

Из приведенных цифр очевидно, что уже при частицах с размерами  $100 \mu$  ( $r = 50 \mu$ ) скорость оседания настолько велика, что для проведения точных определений требуется выбирать сосуды значительной высоты. Так как высоты оседания в обычных лабораторных седиментометрах не превышают 1 м, а чаще всего ограничены пределами высот цилиндров 5—40 см, то для полного осаждения частиц радиусом  $50 \mu$  в таких цилиндрах оказывается достаточным нескольких секунд, в течение которых трудно уловить изменения, происшедшие в суспензии в результате оседания этих частиц. Поэтому можно считать, что радиус частиц  $50 \mu$  уже при небольших и средних



значениях плотности частиц является практическим пределом для седиментометрических измерений в спокойной жидкости.

Таким образом, можно констатировать, что интервал дисперсности, охватываемый обычными методами седиментометрического анализа в спокойной жидкости, почти полностью уместается в стоксовой области. Лишь в редких случаях, при наличии в суспензиях грубых фракций, следует пользоваться уравнением Озеена.

Что касается верхнего предела размеров частиц (высокодисперсная область), к которым еще применим закон Стокса, то, как уже указывалось, этот закон охватывает область размеров молекул и ионов. Однако при седиментометрических измерениях в спокойной жидкости также можно указать на практический предел применимости этого закона к случаю оседания высокодисперсных частиц. Этот предел можно наметить, если принять во внимание броуновское движение частиц, которое при определенной степени дисперсности становится настолько интенсивным, что скорость диффузии, обусловленная этим движением, оказывается соизмеримой со скоростью оседания частиц под действием силы тяжести.

Эйнштейн<sup>4</sup> показал, исходя из молекулярно-статистических представлений, что среднее квадратичное перемещение  $\xi^2$  частицы, получающееся вследствие хаотического молекулярного движения в каком-либо направлении, равно

$$\xi^2 = 2D_0 t, \quad (46)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии, равный, как известно,

$$D_0 = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (47)$$

Таким образом, когда частица велика по сравнению с молекулами дисперсионной среды и обладает шарообразной формой, то

$$\xi^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r} t. \quad (46a)$$

В уравнении (46a)  $R$  — газовая постоянная, равная  $8.31 \cdot 10^7$  эргов на градус и на моль;  $T$  — абсолютная температура;  $N$  — число Авогадро, равное  $6.06 \cdot 10^{23}$ .

По закону Стокса

$$H = \frac{2r^2(D - D')g}{9\eta} t, \quad (8)$$

где  $H$  — высота оседания за время  $t$ .

Сравнивая (46а) и (8), можно получить представление о размерах, при которых частицы не оседают в поле земного тяготения. Это размеры порядка сотых долей микрона, если принять в качестве дисперсионной среды воду, а в качестве дисперсной фазы — вещество с плотностью около 2.5.

Однако практическая граница применимости седиментометрического анализа в спокойной жидкости лежит гораздо выше этого порядка размеров. Действительно, не трудно подсчитать, что частички кварца размерами около  $0.2 \mu$  оседают со скоростью  $3.7 \cdot 10^{-8}$  см/сек, т. е. проходят расстояние в 1 см за 75 час. Таким образом, для наблюдения за скоростью осаждения таких частиц в сосуде высотой 10 см понадобилось бы более месяца.

Наблюдая за скоростью движения частиц высокодисперсных систем в микрокувете и пользуясь микроскопом, можно, конечно, значительно уменьшить время, затрачиваемое на определение скорости оседания отдельных частиц. Однако при этом общее время, затрачиваемое на получение кривой распределения, все же остается весьма большим.<sup>14</sup>

Таким образом, можно указать в качестве практического предела применимости методов седиментометрического анализа в спокойной жидкости размеры частиц около  $0.5 \mu$ .

Из разобранных соображений следует:

1. Полная характеристика распределения при помощи обычных методов седиментометрического анализа (оседание в спокойной жидкости) может быть получена практически лишь в пределах размеров частиц от 100 до  $0.5 \mu$ . При этом содержание в исследуемой системе фракций с размерами, меньшими, чем  $0.5 \mu$ , определяется лишь суммарно, без установления относительного содержания фракций частиц. Содержание в системе частиц с размерами больше  $100 \mu$  может быть определено путем предварительного отделения частиц этих размеров отлучиванием или отсеиванием. Этими же путями возможно найти и относительное содержание частиц различных размеров в отделенных грубых фракциях.

2. Седиментометрические измерения в спокойной жидкости, таким образом, укладываются в интервале дисперсности, охватываемой законом Стокса. Лишь в области размеров выше  $50 \mu$  требуется для расчетов применение уравнения Озеена. Уравнения Риттингера и Аллена применимы только при седиментометрических определениях в текущей струе, т. е. в методах шламмового анализа.

3. Определения, связанные с установлением характера распределения в полидисперсных системах с широким

интервалом дисперсности, содержащих частицы, выходящие за указанные выше пределы, возможны лишь комбинированным путем дисперсионного анализа: микроскопическим и ситовым — для грубых фракций, седиментометрическим (в спокойной жидкости) — для средних фракций и седиментометрическим при помощи центрифуг — для высокодисперсных фракций.

### Глава 2

## УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАКОНА СТОКСА К НЕИДЕАЛЬНЫМ ДИСПЕРСНЫМ СИСТЕМАМ

Точность числовых данных, полученных при седиментометрических измерениях, по закону Стокса, зависит от выполнения ряда условий, которым должно отвечать произведенное определение. Эти условия связаны с тем, что большинство объектов исследования, встречающихся на практике, не принадлежит к числу идеальных дисперсных систем, т. е. не состоит, например, из строго шарообразных частиц, абсолютно твердых и гладких и т. д., существование которых было допущено при выводе закона Стокса. Поэтому применение к ним закона Стокса связано с некоторыми ограничениями.

Невыполнение некоторых из нижеперечисленных условий, как мы увидим, практически не влияет на результат анализа. Однако необходимо отчетливо представлять себе реальные возможности седиментометрических методов и ограничения, которые неизбежно вносятся различными факторами, «связанными» как с природой и свойствами исследуемых объектов, так и с внешними условиями, влияющими на эксперимент.

Условия применимости закона Стокса к реальным дисперсным системам можно разбить на 2 группы: 1) условия, связанные со сделанными при выводе уравнения Стокса допущениями, и 2) условия, вытекающие из специфических особенностей изучаемых объектов и влияния внешних факторов.

К 1-й группе условий относятся следующие:

1. Частицы изучаемой системы должны обладать сферической формой.

2. Частицы дисперсной фазы должны быть достаточно большими по сравнению с молекулами дисперсионной среды.

3. Оседающие частицы должны иметь постоянную скорость в течение всего времени наблюдения.

4. Наблюдаемая частица должна оседать в безграничной среде, т. е. на достаточном удалении от дна и стенок сосуда.

5. Оседающие частицы должны быть твердыми и гладкими.

6. Движение частиц должно быть ламинарным.

7. Не должно иметь места скольжение между частицей и окружающей ее средой в процессе оседания.

Основными условиями, относящимися ко 2-й группе, являются:

1. Оседающая система должна быть вполне устойчива, т. е. не коагулировать в процессе оседания, или при взбалтывании.

2. Дисперсионная среда в процессе оседания должна оставаться вполне спокойной, т. е. не должно во никакь никакого движения среды, в том числе и конвекционных потоков, искажающих спокойное оседание отдельных частиц.

3. Оседающая частица должна обладать плотностью, одинаковой по всему объему, и не должна иметь на своей поверхности толстых защитных слоев стабилизаторов и сольватных слоев.

4. Изучаемая система не должна содержать пузырьков воздуха или газов, а также и других частиц, движение которых направлено противоположно оседающим частицам изучаемой системы.

5. Должно быть обеспечено постоянство температуры оседающей системы, так чтобы входящие в уравнение Стокса величины оставались строго неизменными.

Помимо перечисленных условий, существует ряд требований, связанных с необходимостью тщательного выполнения всех подготовительных и основных операций седиментометрического анализа.

Здесь мы рассмотрим только условия 1-й группы и лишь в дальнейшем (стр. 229) специально остановимся на разборе влияния различных факторов, искажающих результаты седиментометрических определений и вытекающих из перечисленных условий 2-й группы.

Перейдем к рассмотрению условий применимости закона Стокса, относящихся к 1-й группе.

### 1-е условие. Сферическая форма частиц

Это условие практически выполнимо лишь в случае эмульсий с малой концентрацией внутренней (эмульгированной) фазы. В большинстве же суспензий обычно приходится иметь дело с частицами самой различной формы, иногда сильно отличающимися от сферической.

Это обстоятельство не исключает, однако, применения к частицам таких суспензий закона Стокса, в особенности в тех случаях, когда дисперсная фаза является продуктом

кристаллизации и задачей анализа является установление относительного содержания в системе частиц различных размеров.

Чтобы оценить величину отклонений в размерах реальных частиц неправильной формы от размеров, получаемых при помощи седиментометрического определения, рассмотрим обычное допущение, которым пользуется практика при расчетах размеров частиц по закону Стокса.

Представим себе частицу любой формы, которая оседает в жидкости при данных условиях с определенной постоянной скоростью. Очевидно, что во всех случаях можно вообразить себе сферическую частицу из того же материала, что и рассматриваемая частица, оседающую с равной скоростью. Такие равнооседающие частицы, как говорят, обладают одинаковыми «гидравлическими значениями»,<sup>15</sup> или имеют «эквивалентные» размеры.

Понятие эквивалентного радиуса оказалось чрезвычайно важным в практическом отношении. Действительно, для характеристики частицы неправильной формы необходимо определить по крайней мере два ее размера, а иногда и три (длина, ширина, высота). Это сильно усложняет задачу и при настоящем состоянии техники невозможно по крайней мере для высокодисперсной области. Определение эквивалентных размеров, наоборот, легко доступно и в большинстве случаев вполне достаточно для практической характеристики дисперсной системы.

Различные авторы вкладывают в понятие «эквивалентные размеры» различный смысл. Мы только что привели определение эквивалентного размера, принадлежащее Одну.<sup>16</sup> Специалисты по гидравлическому обогащению принимают в качестве эквивалентных размеров размеры шара, имеющего тот же объем, что и объем частицы неправильной формы.<sup>17</sup> Существует также определение эквивалентного размера, как размера шара, обладающего весом, одинаковым с весом частицы неправильной формы. Едва ли необходимо специально указывать, что для седиментометрии без оговорок может быть принято лишь первое определение, дающее возможность наиболее простым путем избежать осложнений при всякого рода расчетах, которые связаны с характеристикой размеров и формы частиц неправильной конфигурации.

Возникает вопрос, насколько законна замена реальных размеров частиц неправильной формы эквивалентными размерами. Для того чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим, следуя Ринде,<sup>18</sup> расчеты величин скорости оседания для сжатых и вытянутых эллипсоидов и сравним полученные резуль-



таты с соответствующими величинами для эквивалентных частиц.

Согласно Гансу, скорость оседания сплюснутых эллипсоидов в вязкой жидкости равна

$$V' = \frac{2}{9} g \frac{(D - D')}{\eta} ac\delta, \quad (48)$$

где  $a$  и  $c$  — длины осей эллипсоида, причем  $a > c$ , а  $\delta$  представляет собой функцию от  $\frac{c}{a}$ .

Пусть эквивалентный радиус частицы равен  $R'$ . Тогда, по закону Стокса,

$$V' = \frac{2}{9} g \frac{(D - D') R'^2}{\eta}. \quad (8)$$

Сравнивая (48) и (8), мы видим, что

$$R'^2 = ac\delta. \quad (49)$$

С другой стороны, обозначая через  $r$  радиус шарика того же самого объема, что и рассматриваемый эллипсоид, мы имеем

$$r^3 = a^2c, \quad (50)$$

откуда

$$\frac{R'}{r} = \sqrt{\delta \sqrt[3]{\frac{c}{a}}}. \quad (51)$$

Для вытянутых эллипсоидов вращения (палочки, цилиндрики) формулы будут иметь следующий вид:

$$V'' = \frac{2}{9} g \frac{(D - D')}{\eta} \delta c^2 = \frac{2}{9} g \frac{(D - D')}{\eta} R''^2; \quad (52)$$

$$R''^2 = \delta c^2 \quad \text{и} \quad r^3 = ac^2, \quad (53)$$

откуда

$$\frac{R''}{r} = \sqrt{\delta \sqrt[3]{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}. \quad (54)$$

Необходимо отметить, что величина эквивалентного радиуса частичек вытянутой формы (так же, как и частичек сплюснутой формы) будет зависеть от того, в каком положении оседает

такая частица. Ринде рассчитал на основании уравнений (51) и (54) величины отношений  $\frac{R}{r}$ , т. е. эквивалентного радиуса к радиусу шара того же объема, что и рассматриваемый эллипсоид, в зависимости от того, вдоль какой из осей эллипсоида направлено его оседание. Найденные им величины приведены в табл. 6.

Таблица 6

$\frac{a}{c}$	Диски		Палочки	
	$\frac{R'(a)}{r}$	$\frac{R'(c)}{r}$	$\frac{R''(a)}{r}$	$\frac{R''(c)}{r}$
0.1	0.870	0.738	0.900	0.751
0.2	0.942	0.824	0.978	0.849
0.3	0.974	0.876	1.008	0.902
0.4	0.992	0.911	1.020	0.934
0.5	1.000	0.937	1.024	0.956
0.6	1.004	0.956	1.022	0.971
0.7	1.006	0.972	1.018	0.982
0.8	1.005	0.983	1.013	0.990
0.9	1.003	0.992	1.009	0.995

Цифры табл. 6 показывают, что величины отклонений эквивалентных размеров частиц неправильной формы от размеров равновеликих шаров в общем невелики и не могут иметь практического значения за исключением случаев очень малых отношений  $\frac{a}{c}$ , а также случаев оседания в направлении, перпендикулярном к главной оси симметрии.

Уайтлоу-Грей и Паттерсон<sup>19</sup> приводят подобные же результаты, полученные ими путем расчетов по уравнению Прикк-брама.<sup>20</sup> Результаты этих расчетов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Отношение осей в эллипсоиде	Радиус шара эквивалентного сопротивления при движении эллипсоида в $\mu$		Радиус шара, обладающего тем же объемом, в $\mu$
	вдоль длинной оси	перпендикулярно к длинной оси	
2 : 1	1.20	1.38	1.26
3 : 1	1.41	1.73	1.44
4 : 1	1.60	2.06	1.59
5 : 1	1.78	2.37	1.71
6 : 1	1.97	2.68	1.82

Следует указать также на многочисленные попытки экспериментально определить величины отклонений эквивалентных размеров частиц, полученных на основании определения скорости оседания, от истинных размеров, найденных, например, путем прямых микроскопических измерений. Одна из таких попыток принадлежит Андреазену,<sup>21</sup> и полученные им результаты мы приводим в табл. 8.

Таблица 8

№ фракций	Радиус частицы, определенный по скорости оседания, в $\mu$	Радиус частицы, измеренный в микроскопе, в $\mu$
1а } 1б }	11.34	11.32
2а } 2б }	16.04	16.07
3а } 3б }	22.68	22.84

Андреазен работал с продуктом помола, причем исследуемые им частицы заведомо имели нешарообразную форму. Полученные им прекрасные совпадения значений размеров частиц указывают на то, что небольшие отклонения от шарообразной формы не оказывают заметного влияния на величину эквивалентного размера. Более заметная разница в величине реальной и эквивалентной частиц возникает лишь при сильной асимметрии частицы, т. е. при сильном отличии ее формы от шара, в частности, в случаях пластинчатой и палочкообразной формы частиц.

Надо упомянуть также, что частицы достаточно больших размеров, лежащих вне пределов применимости закона Стокса, отличающиеся по своей форме от шара, дают значительно большие отклонения в скоростях оседания (турбулентное движение) от равновеликих шарообразных частиц, чем частицы, оседающие ламинарно. Поэтому в практике гидравлического обогащения часто применяются эмпирические формулы для расчета скоростей оседания частиц различной формы.<sup>22</sup>

В качестве вывода из всего изложенного можно принять, что отличие частиц реальных дисперсных систем от сферической формы не вызывает заметных отклонений в скорости оседания этих частиц от равновеликих частиц сферической формы (эквивалентных размеров) в тех случаях, когда отклонения от

сферической формы не велики. Таким образом, в большинстве случаев операций с дисперсными системами, состоящими из частиц, отличающихся по форме от сферических, вполне допустимо пользование понятием «эквивалентные размеры».

2-е условие. Значительная величина частиц дисперсной фазы по сравнению с молекулами дисперсионной среды

Высокодисперсные частицы при оседании в воздухе встречают на своем пути как бы пустоты, лишённые молекул. Это явление связано с длиной свободного пробега молекул газа и не наблюдается в случаях оседания в обычных жидких средах, которые можно принять несжимаемыми в гидродинамическом смысле. Поэтому данное условие имеет значение лишь для случаев оседания высокодисперсных частиц в газовой среде.

С целью корректирования влияния, которое оказывает дисперсионная среда (газ) на изменение стоксовской скорости оседания малых частиц, Кеннингем<sup>23</sup> и Милликен<sup>24</sup> независимо друг от друга ввели поправку в уравнение Стокса, учитывающую соотношение между размерами оседающих частиц и длиной свободного пробега молекул среды. Уравнение Стокса с поправкой Кеннингема имеет следующий вид:

$$V = \frac{2r^2(D - D')g}{9\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right), \quad (55)$$

где  $l$  — длина свободного пробега молекул (для воздуха средняя величина равна  $0.9 \cdot 10^{-5}$  см);  $A$  — константа, принимаемая обычно равной 1.63. В случае, если молекулы эластично отражаются от частицы,  $A = 0.805$ .

Решая уравнение (55) относительно  $r$ , получаем

$$r = \frac{-Al + \sqrt{A^2 l^2 + \frac{18 \eta V}{(D - D')g}}}{2}. \quad (56)$$

Ган<sup>25</sup> приводит вычисленную им таблицу поправок Кеннингема для случая оседания частиц различной дисперсности в воздухе. Поправка (в сторону уменьшения стоксовского значения скорости) составляет: для частиц размерами  $1 \mu$  15%, для частиц размерами  $5 \mu$  3% и для частиц размерами  $10 \mu$  1.5%.

Таким образом, можно считать, что поправка Кеннингема имеет значение лишь для случая седиментации тонкой пыли, с размерами частиц меньше  $10 \mu$ , в газовой среде. Для суспензий с жидкой дисперсионной средой поправка Кеннингема не имеет значения.

### 3-е условие. Постоянная скорость оседания частиц

Практически, как мы видели выше, в начале осаждения частица движется с некоторым ускорением. Величину этого начального ускорения легко вычислить из следующих соображений.

Как известно, сила, под действием которой частица оседает (вес тела), может быть выражена

$$F = Mg_s, \quad (57)$$

где  $g_s$  — ускорение силы тяжести в данной среде и  $M$  — масса тела.

Масса шара

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 D.$$

С другой стороны, вес шарообразного тела в среде выражается уравнением

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g. \quad (5)$$

Сравнивая (57) и (5), получаем

$$g_s = \frac{D - D'}{D} g. \quad (58)$$

Таким образом, ускорение, которым обладает тело в жидкой или газообразной среде в начальный момент оседания, так называемое начальное ускорение, определяется значениями плотностей тела и среды и, вообще говоря, меньше ускорения силы земного тяготения. Из (58) следует, что чем больше плотность тела, тем ближе величина начального ускорения приближается к  $g$ . Для кварца ( $D = 2.7$ ) в воде начальное ускорение равно

$$g_s = \frac{2.7 - 1}{2.7} \cdot 981 = 588.6 \text{ см/сек}^2.$$

Как мы видели выше, немедленно после начала оседания на частицу, помимо постоянной силы тяжести, начинает действовать и сила сопротивления (см. стр. 45), величина которой пропорциональна скорости частицы в каждый данный момент. Благодаря этому величина начального ускорения быстро уменьшается, и в какой-то момент времени скорость оседания частицы становится постоянной.

Вопрос заключается в том, насколько время, в течение которого частица достигает постоянной скорости после начала оседания, оказывает влияние на экспериментально определяемое при седиментометрических измерениях значение скорости. Это время ( $t_0$ ) вычислялось теоретически многими авторами. Лященко<sup>22</sup> приводит расчеты Риттингера и Финкея, согласно которым с известным приближением можно принять

$$t_0 = \frac{2.5 \cdot V}{g_s}, \quad (59)$$

где  $V$  — установившаяся предельная скорость оседания частицы и  $g_s$  — начальное ускорение.

Очевидно, что, согласно (59), время  $t_0$  пропорционально установившейся скорости оседания, т. е. определяется, как это следует из (8), (11), (13) и (16), размерами частиц и их плотностью, и обратно пропорционально начальному ускорению.

Вычисление  $t_0$  для частиц кварца различных размеров соответственно значениям скоростей их оседания, приведенным ранее в табл. 5, дает следующие цифры (табл. 9).

Таблица 9  
Время достижения частицами постоянной скорости оседания в зависимости от их размеров (кварц,  $D = 2.7$  г/см<sup>3</sup>)

Размеры (2 г) частиц в $\mu$	$V$ в см/сек	$\frac{2.5 \cdot V}{5.88 \cdot 10^3} = t_0$ сек
0.1	$3.7 \cdot 10^{-6}$ (Стокс)	$1.67 \cdot 10^{-8}$
1.0	$3.7 \cdot 10^{-4}$ »	$1.67 \cdot 10^{-6}$
25	0.223 (Озеен)	$9.4 \cdot 10^{-4}$
50	0.802 »	$3.4 \cdot 10^{-3}$
100	2.08 »	$8.9 \cdot 10^{-3}$
250	10.03 »	$4.4 \cdot 10^{-2}$
500	15.21 »	$6.5 \cdot 10^{-2}$
1000	22.08 »	$9.4 \cdot 10^{-2}$
2000	31.60 »	$1.84 \cdot 10^{-1}$
5000	57.80 (Риттингер)	$2.45 \cdot 10^{-1}$



Данные графы 3 таблицы показывают, что время достижения частицами даже крупных размеров постоянной скорости оседания весьма невелико. Таким образом, промежуток времени, в течение которого частица движется с ускорением, не может оказать какого-либо влияния на результаты седиментометрических определений, особенно, если принять во внимание значительные размеры цилиндров для оседания, применяемых для опытов, а также практические пределы применимости метода (см. стр. 63).

Подходя к вопросу о времени достижения частицами постоянной скорости движения более строго, мы должны заметить, что скорость оседания частиц в начале процесса быстро убывает вследствие сопротивления среды и через некоторый промежуток времени (равный приблизительно  $t_0$ ) начинает асимптотически приближаться к предельному значению, достигая, однако, этого значения лишь в бесконечности. Вейссенгоф<sup>26</sup> и Саксер<sup>27</sup> получили из теоретических соображений почти одинаковые уравнения для вычисления скоростей оседания частицы в зависимости от времени после начала оседания.

Уравнение Вейссенгофа и Саксера имеет следующий вид:

$$V_{\text{нач}} = V \left( 1 - e^{-\frac{9\eta}{2r^2 D} \cdot t_0} \right), \quad (60)$$

где  $V_{\text{нач}}$  — скорость оседания в начальный период процесса, остальные обозначения прежние.

Вычисляя отсюда  $t_0$ , получаем

$$t_0 = \frac{\ln \left( \frac{V - V_{\text{нач}}}{V} \right)}{-\frac{9\eta}{2r^2 D}}. \quad (61)$$

Это уравнение показывает, что  $V_{\text{нач}} = V$  лишь при  $t_0 = \infty$ .

На основании уравнения (61) мы можем вычислить значения времени, в течение которого скорость оседания достигнет значения стоксовской скорости, с любой степенью приближения, например, с приближением в 1, 0.1, 0.01% и т. д. Иначе говоря, можно вычислить время для случаев, когда  $\frac{V - V_{\text{нач}}}{V} = 0.01, 0.001$  и 0.0001. В табл. 10 приведены результаты такого расчета.

Таким образом, мы вновь убеждаемся, что начальный период ускоренного движения частицы практически не может оказать никакого влияния на результат седиментометрических

Таблица 10

Время (в секундах), необходимое для достижения скорости оседания с различной степенью приближения к стоксовской скорости, по данным Саксера

Кварцевые частицы в воде,  $D = 2.65$ ;  $\eta = 0.01$

Размеры (радиусы) частиц в $\mu$	Приближение $\frac{V-V_{нач}}{V}$		
	0.01 (1%)	0.001 (0.1%)	0.0001 (0.01%)
1000	2.7	4.05	5.4 сек.
100	0.027	0.040	0.054 *
10	0.0003	0.0005	0.00054 *

определений и что, следовательно, условие достижения частицей постоянной скорости движения с момента начала оседания практически может считаться выполнимым для частиц малого размера.

#### 4-е условие. Оседание частицы в безграничной среде

В этом условии речь идет о влиянии стенок и дна сосуда для оседания на скорость оседания. Вопрос этот многократно и широко обсуждался различными авторами. (Лорентц,<sup>28</sup> Ладенбург,<sup>29</sup> Вестгрен,<sup>30</sup> Арнольд,<sup>31</sup> Факсен,<sup>32</sup> Вейссенгоф,<sup>26</sup> Либстер и Шиллер,<sup>33</sup> Мунроэ,<sup>34</sup> Люннон,<sup>35</sup> Шток<sup>36</sup> и многие другие).

Мы не можем приводить здесь довольно сложных теоретических расчетов некоторых из перечисленных авторов, а ограничимся кратким обзором сделанных ими выводов для создания представлений о выполнимости условия.

Прежде всего заметим, что на оседающую частицу могут оказать влияние близость стенок и дна сосуда для оседания, а также близость соседних частиц. Арнольд<sup>31</sup> показал, что частицы испытывают влияние стенок в случае, если их размеры достигают величины, в 10 раз меньшей, чем расстояние между стенками сосуда. Лорентц<sup>28</sup> считает вопрос о влиянии стенок на оседающие частицы более сложным, чем это представляется с первого взгляда. Он указывает, что помимо прямого влияния стенок на движение частицы поток жидкости вследствие отражения от стенки также может изменить скорость движения частицы. Это последнее влияние нельзя теоре-

тически учесть однозначно даже в простейшем случае движения частицы между двумя параллельными стенками.

Лорентц<sup>28</sup> дает следующую формулу для сопротивления жидкости  $W$  движущейся частице с учетом влияния стенок:

$$W = W_{\text{Ст}} \left( 1 + \frac{9}{16} \frac{r}{l} \right), \quad (62)$$

где  $W_{\text{Ст}}$  — стоксовское сопротивление жидкости, равное  $6\pi\eta rV$ ;  $r$  — радиус шарообразной частицы;  $l$  — расстояние от центра частицы до стенки сосуда. Эта формула выведена в предположении оседания идеального шарика.

Наряду с этой формулой существует большое число других закономерностей, выведенных различными авторами теоретическим путем или полученных на основе экспериментальных определений. Так, например, Вейссентгоф<sup>26</sup> дает для случаев, когда радиус частицы меньше 0.1 половинного расстояния между параллельными стенками сосуда для осаждения, формулу

$$W = W_{\text{Ст}} \left( 1 + \frac{r}{l} \right). \quad (63)$$

Шток,<sup>36</sup> уточнивший вычисления Лорентца, получил более сложную зависимость

$$W = W_{\text{Ст}} \left[ \left( 1 - \frac{9}{16} \frac{r}{l} \right)^{-1} - \left( \frac{r}{2l} \right)^3 \right]. \quad (64)$$

Факсен<sup>32</sup> теоретически показал, что влияние стенок на оседающую частицу зависит от числа Рейнольдса. Величина сопротивления жидкости даваемой вблизи стенки частице, по Факсену, при малых значениях числа Рейнольдса равна

$$W = \frac{W_{\text{Ст}}}{1 - \frac{9}{16} \frac{r}{l}}. \quad (65)$$

Из эмпирических формул приведем найденную Вестгреном<sup>30</sup> зависимость, полученную на основе исследования падения вблизи стенки шариков мастики и гуммигута с радиусами от 6 до 13  $\mu$ :

$$W = W_{\text{Ст}} \left( 1 + 3.4 \frac{r^2}{l^2} \right). \quad (66)$$

Числовая константа 3.4 вычислена с точностью около 10%.

Мы не останавливаемся на многих других работах, посвященных исследованиям влияния стенок, изложение которых можно найти в известных монографиях Барра<sup>37</sup> и Гана.<sup>25</sup>

Для иллюстрации влияния близости стенок на скорость движения оседающей частицы приводим таблицу значений величин отклонений в процентах от стоксовской величины скоростей оседания, рассчитанных по формулам Факсена и Лорентца (табл. 11). Таблица заимствована из книги Гесснера.<sup>27</sup>

Таблица 11

*Влияние близости стенки на скорость оседания частиц. Отклонения скорости оседания в процентах (кварцевые шарики при 20°)*

r в $\mu$	Скорость оседания по Стоксу в см/сек	Расстояние центра шарика от стенки			Вычислено по формуле
		0.01 см	0.1 см	1.0 см	
1.0	0.00036	-0.55	-0.055	-0.005	Лорентца
2.5	0.0022	-1.40	-0.140	-0.014	»
5.0	0.009	-2.75	-0.275	-0.027	»
10.0	0.036	-5.50	-0.55	-0.055	Факсена
			-0.57	-0.16	Лорентца
25	0.22	-13.75(Л)	-2.34(Ф)	-2.06	Факсена
		-13.92(Ф)	-0.28	0.0	Озеен
50	0.90	-11.86	-18.1(Ф)	-17.0	Озеен
		-32.0	-1.1	0.0	
		-15.0			

(Л) — вычислено по формуле Лорентца.

(Ф) — вычислено по формуле Факсена..

Значения отклонений, приведенные для радиусов частиц в 25 и 50  $\mu$  и набранные жирным шрифтом, вычислены по полной формуле Факсена, предусматривающей не только влияние стенок, но и отклонение скорости оседания, учитываемое уравнением Озеена.

Величины отклонений из-за влияния стенок, как показывают цифры, приведенные в табл. 11, невелики и в большинстве случаев не могут иметь практического значения. Лишь в случаях работы с узкими камерами для оседания (микрометод) и достаточно большими частицами необходимо введение поправок, в обычных же случаях седиментометрических определений в больших цилиндрах величина поправки находится в пределах ошибок опыта.

Рассмотрим вопрос об относительных количествах частиц, которые подвергаются при оседании влиянию стенок сосуда

в обычных случаях седиментометрических определений. Пусть мы имеем цилиндрический сосуд для оседания. Часть сечения цилиндра, в котором частицы испытывают влияние стенок, обозначим через  $A$ . Поставим условие, что все частицы, оседающие на расстоянии 0.1 см от стенок, подвергаются их влиянию. Таким образом,

$$R - R' = 0.1 \text{ см,}$$

где  $R$  — радиус цилиндра и  $R'$  — радиус цилиндрического столбика суспензии, в котором влияние стенок не ощущается.

Очевидно, что

$$A = \left( \frac{\pi R^2 - \pi R'^2}{\pi R^2} \right) 100 = \frac{\pi [R^2 - (R - 0.1)^2]}{\pi R^2},$$

откуда

$$A = \frac{0.2R - 0.01}{R^2} \cdot 100\%. \quad (67)$$

Вычисленные по этой формуле величины, характеризующие часть сечения цилиндров для оседания частиц различных размеров, в которой оседающие частицы подвержены влиянию стенок, приведены в следующей табл. 12.

Таблица 12

*Влияние стенок цилиндра на оседание частиц. Относительное количество суспендированных частиц, подверженных влиянию стенок*

Р в см	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0
Часть сечения (или объема) цилиндра для оседания, в котором частицы подвержены влиянию стенок, в %	56	36	19	10	4	2	1	0.4

Из данных табл. 12 вытекает, что при выполнении седиментометрических определений следует предпочесть использование широких цилиндров узким трубкам. В седиментометрических приборах, основанных на гидростатическом взвешивании осадка

(см. ниже «Весовые методы»), желательнее, очевидно, применение чашечек, на которых происходит накопление осадка, размерами, по меньшей мере вдвое меньшими диаметра цилиндра.

С точки зрения данных, приведенных в табл. 12, необходимо отметить также нецелесообразность применения для седиментометрического анализа так называемых поплавковых приборов (весы Мора, ареометры), так как в такого рода устройствах к вычисленному по формуле объему цилиндра, в котором оседающие частицы подвержены влиянию стенок, надо прибавить еще соответствующий объем цилиндра, обусловленный действием поплавок, в такой же степени влияющего на скорость осаждения, как влияют и стенки цилиндра.

Переходя к вопросу о влиянии на скорость оседания частиц близости дна сосуда, мы также можем сослаться на наличие в литературе значительного количества исследований, посвященных теоретическим выводам и обсуждению закономерностей, связанных с этим влиянием.<sup>37,38</sup> Мы приведем здесь лишь результаты расчетов, изложенных Лорентцом в ранее уже цитировавшейся книге,<sup>28</sup> который показал, что сопротивление жидкости частице, движущейся под прямым углом к бесконечной плоскости, больше сопротивления частице, движущейся на бесконечно большом удалении от этой плоскости, в  $\left(1 + \frac{9}{16} \frac{2r}{l}\right)$  раз, где  $l$  — расстояние от центра частицы до этой плоскости.

Ладенбург<sup>29</sup> нашел для случая оседания частицы между двумя горизонтальными плоскостями бесконечно большой величины, отстоящими друг от друга на расстоянии  $h$ , что сопротивление движущейся частице пропорционально  $V \left(1 + 1.65 \frac{2r}{h}\right)$ , а не  $V$ .

Из этих данных очевидно, что учет влияния близости концов сосуда для осаждения необходим на практике лишь в случаях микроскопического изучения седиментации частиц в узких кюветах, например, по методу Перрена, который, как известно, работал с горизонтально поставленной на столике микроскопа кюветой, изготовленной из предметного и покровного стекол, и определял скорость оседания частиц (в опытах по седиментационному равновесию) при помощи микровинта микроскопа (наводка на фокус).

Вопрос о взаимном влиянии частиц друг на друга при совместном оседании будет рассмотрен ниже (см. Ортокинетическая коагуляция). Здесь мы ограничимся лишь замечанием, что при достаточно больших расстояниях между оседающими



частицами, превышающих их размеры по меньшей мере в 10 раз, т. е. при возможно малых концентрациях исследуемых суспензий, взаимное влияние частиц настолько мало, что практически не сказывается на результатах анализа.

**5-е условие.** Твердость и гладкость оседающих частиц

Условие твердости частиц вытекает из того, что внутри жидких оседающих частиц (например, шариков эмульсии) можно представить себе возникновение микропотоков, которые изменяют поверхность шара, вызывая замену одних поверхностных молекул другими. Что касается требования гладкости поверхности, то оно само по себе понятно.

В случаях исследования суспензий требование твердости частиц всегда выполнимо, чего, однако, нельзя сказать о гладкости поверхности частиц, к тому же, как мы уже видели выше, обладающих чаще всего неправильной формой, отличной от шарообразной. Естественно, что установление каких-либо поправок на шероховатость поверхности частиц совершенно невозможно по той простой причине, что до сих пор не найдены сколько-нибудь надежные способы для оценки степени шероховатости поверхности малых частиц. Поэтому при определении величин таких частиц седиментометрическим методом приходится довольствоваться эквивалентными размерами.

В случаях исследования дисперсности жидких или газовых эмульсий возникает необходимость введения поправки, связанной с невыполнением условия твердости частиц. Рибчинский<sup>39</sup> и Гадамар<sup>40</sup> независимо друг от друга нашли, что величина сопротивления среды движущемуся внутри ее жидкому шарикю равна

$$W_1 = 6\pi\eta rV \cdot \frac{3\eta' + 2\eta}{3\eta' + 3\eta}, \quad (68)$$

где  $\eta'$  — вязкость внутренней фазы эмульсии и  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды.

Нордлунд<sup>41</sup> экспериментально проверил формулу Гадамара (68) на различных эмульсиях (ртуть в глицерине, нитробензол в воде и т. д.). При этом было обнаружено, что отклонения, связанные с жидким состоянием частиц внутренней фазы, настолько невелики, что не имеют практического значения. К тому же правильность формулы (68) неоднократно подвергалась сомнению.

Отклонение в 1,02% в сторону увеличения стоксовской скорости было экспериментально установлено Нордлундом для

шариков нитробензола в воде. Согласно уравнению Гадамара (68), в этом случае должно было бы получиться увеличение скорости оседания на 46% по сравнению со стоковским значением скорости. Однако в некоторых случаях (например ртуть в воде) экспериментально определяемые отклонения составляют несколько более 10%.

Таким образом, поправкой на жидкое состояние дисперсной фазы в случае малых шариков достаточно вязких жидкостей можно пренебречь при седиментометрических определениях обычными методами.

Некоторые авторы указывают, что несовпадение величин отклонений, вычисленных теоретически и найденных экспериментально, объясняются действием поверхностного натяжения<sup>37</sup> на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также наличием на поверхности эмульгированных частиц толстых защитных слоев эмульгаторов, в некоторых случаях показывающих тенденцию к отвердеванию (при старении пленок полукolloидных и коллоидных веществ). Подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Весьма интересная теория, касающаяся законов движения жидких капелек, была развита Фрумкинским и Левичем.<sup>59</sup> Эти авторы нашли, что поправка Рибчинского и Гадамара не полностью описывает особенности движения жидких капелек в среде второй жидкости. Действительно, поправка Гадамара учитывает лишь тормозящее действие, вызываемое подвижностью поверхности капельки, и не принимает во внимание поляризации поверхности капельки, электрокапиллярных и других электрохимических эффектов. Предложенное Фрумкинским и Левичем видоизменение закона Стокса, учитывающее все эти эффекты, имеет следующий вид:

$$V = \frac{2}{9} \frac{(D - D') g r^2}{\eta} \frac{k(\eta + \eta') + \frac{\epsilon^2}{3\kappa}}{k(2\eta + 3\eta') + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} \quad (68a)$$

Здесь  $\epsilon$  — величина заряда поверхности капельки;  $\kappa$  — электропроводность раствора;  $k = 1 + \frac{r}{2\omega}$ , где  $\omega$  — некоторая величина, зависящая от природы электрохимического процесса. Остальные обозначения прежние.

В случае, если

$$\frac{\epsilon^2}{\kappa(2\eta + 3\eta')} \ll 1,$$

эффект торможения отсутствует. Если же эта величина больше 1, торможение оказывается хорошо заметным.

Уравнение Фрумкина и Левича было подвергнуто экспериментальной проверке Крюковой на примере движения капелек ртути в водноглицериновой среде и хорошо подтвердилось на опыте.<sup>81</sup>

#### 6-е условие. Ламинарность движения частиц

Это условие было уже подробно рассмотрено выше, и здесь нет необходимости на нем останавливаться (стр. 57). Напомним лишь, что в согласии с кривой на диаграмме Рэлея (рис. 8) уравнение Стокса применимо без ограничений при значениях  $Re < 0.2$ , а уравнение Озеена — при  $Re < 2$ . Барр дает, однако, значительно более суженные пределы применимости обоих уравнений. Он считает, что граница применимости закона Стокса лежит при  $Re \leq 0.05$ , а уравнения Озеена при  $Re \leq 0.8$ .

#### 7-е условие. Отсутствие скольжения между частицей и окружающей средой во время движения

Случай передвижения идеальной жидкости (без внутреннего трения) относительно неподвижной твердой стенки и наоборот характеризуется наличием скольжения на границе между стенкой и жидкостью, так как здесь не имеется гидродинамического переходного слоя. При передвижении частицы внутри реальной жидкости, обладающей определенной вязкостью, явление скольжения обычно не имеет места.

Движение жидкости относительно неподвижной твердой стенки, так же как и движение частицы внутри вязкой жидкости, связано с образованием на пограничной поверхности гидродинамического переходного слоя (см. стр. 52), характеризующегося наличием градиента скорости относительного передвижения жидкости вблизи частицы. При этом молекулы жидкости, находящиеся в непосредственном контакте с поверхностью движущейся частицы, перемещаются со скоростью, равной скорости частицы. Толщина гидродинамического слоя зависит от скорости движения частицы и вязкости жидкости. Помимо этого, одним из основных условий отсутствия скольжения на границе частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды является полная смачиваемость частиц средой. Это условие в случаях седиментометрических определений обязательно также и потому, что несмачиваемые средой частицы образуют неустойчивую суспензию, легко коагулирующую в процессе оседания или перемешивания перед опытом. При исследовании дисперсности порошков седиментометрическим методом в среде плохо смачивающей частицы приходится поэтому применять стабилизирующие добавки посторонних веществ, улучшающих смачивание.

При оседании частиц в газовых средах дело обстоит несколько иначе. Здесь толщина гидродинамического слоя весьма невелика и в случаях больших скоростей движения может иметь место скольжение. Ган<sup>25</sup> приводит формулу Бассета для сопротивления жидкости движущейся частице при наличии скольжения на пограничной поверхности частица — среда

$$W = 6\pi\eta rV \frac{r + 2\gamma}{r + 3\gamma}, \quad (69)$$

где  $\gamma$  равно  $\frac{\eta}{\beta}$  и называется «коэффициентом скольжения»;

$\eta$  — внутреннее трение среды и  $\beta$  — внешнее трение, т. е. сила трения, отнесенная к единице поверхности (раздела) и к единице относительной скорости. Из уравнения (69) видно, что между величинами сопротивления в случае максимального скольжения и полного отсутствия скольжения существует отношение 3 : 2.

\* \* \*

Рассмотренными семью условиями, как уже указывалось выше, не исчерпываются возможные ограничения применимости закона Стокса к случаям оседания частиц дисперсных систем в жидкой и газообразной средах. Перечисленные выше условия 2-й группы, а также элементарные мероприятия, устраняющие или уменьшающие влияние внешних факторов на оседающую систему, будут рассмотрены в соответствующем месте.

Разбор условий применимости закона Стокса к процессам оседания дисперсных систем дает представление о некоторых трудностях, возникающих при практическом осуществлении седиментометрического анализа. Будучи принципиально относительно простым методом исследования дисперсных систем, седиментометрический анализ требует при своем практическом осуществлении учета ряда обстоятельств, кажущихся на первый взгляд малозначительными. В большинстве случаев учет и устранение основных факторов ошибок и тщательность выполнения операций и расчетов, связанных с седиментометрическим анализом, обеспечивают почти полное устранение возможных дефектов определений.

### Оседание концентрированных суспензий

Мы уже видели выше, что в целях устранения взаимного влияния частиц друг на друга при их совместном оседании во всех случаях седиментометрических определений желательнее пользоваться возможно более разбавленными суспензиями с содержанием твердой фазы (или вообще ди-

слерсной фазы) порядка десятых и сотых долей процента по весу. Однако в ряде производств, в связи с осуществлением некоторых технологических процессов, возникает потребность в исследовании размеров и распределения частиц в концентрированных суспензиях.

Естественно, что изложенные закономерности для осаждения разбавленных суспензий оказываются уже неприменимыми к концентрированным системам, в особенности к таким, в которых содержание дисперсной фазы превышает 10% объема всей системы. Поэтому возникает необходимость в специальном исследовании для отыскания закономерностей осаждения концентрированных суспензий.

Приведем здесь эмпирическое уравнение для скорости осаждения, предложенное Робинзоном <sup>42</sup> специально для высококонцентрированных суспензий

$$\frac{dH}{dt} = \frac{K a^2 (D - \delta)}{z} \quad (70)$$

Здесь  $H$  — высота столба суспензии;  $t$  — время отстаивания;  $K$  — постоянная величина, зависящая от удельной поверхности оседающих частиц;  $a$  — размеры частиц;  $z$  — вязкость суспензии ( $a$  не дисперсионной среды!);  $D$  — плотность материала частиц и  $\delta$  — плотность суспензии ( $a$  не дисперсионной среды!).

В этом уравнении величины  $z$  и  $\delta$  являются переменными и зависят от времени отстаивания. Приводимые в работе Робинсона экспериментальные данные, полученные при проверке уравнения (70), дали хорошее совпадение вычисленных по уравнению и найденных при измерении их значений размеров частиц в суспензиях кварца, содержащих 14,4 и 21 объемных процента твердой фазы.

Необходимо отметить, что при отстаивании таких высококонцентрированных суспензий отдельные частицы оказывают настолько большое влияние друг на друга, что имеет место «использование» дисперсионной фазы, а отнюдь не независимое оседание отдельных частиц. В практике седиментометрических определений высококонцентрированные суспензии почти никогда не применяются.

### Глава 3

#### ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ И ПРИНЦИПЫ ЕЕ НАХОЖДЕНИЯ ПО СКОРОСТИ ОСЕДАНИЯ ЧАСТИЦ

Основной задачей седиментометрического анализа является нахождение функции распределения, т. е. установление относительного содержания в системе частиц различной степени дисперсности. В случае исследования полидисперсной системы эта задача при помощи седиментометрических методов может быть решена двумя путями: 1) по скорости раздельного оседания частиц полидисперсной системы в «пустой» дисперсионной среде, 2) по данным скорости совместного оседания частиц различных размеров в суспензии с равномерной начальной концентрацией частиц всех размеров.



Наибольшее значение и интерес представляют методы второй группы. Как мы увидим ниже, эти методы дают широкие экспериментальные возможности для исследования самых разнообразных систем в широком интервале дисперсности. Число предложенных до сих пор приемов исследования этим путем огромно.

Мы уже ознакомились с принципами построения кривых распределения частиц порошков, суспензий и эмульсий по данным микроскопического исследования. В отличие от микроскопического метода седиментометрический анализ дает возможность получить функцию распределения не только путем определения размеров отдельных частиц, но и по скорости оседания всей массы частиц всех размеров в изучаемой суспензии.

Практическое выполнение седиментометрического анализа суспензий и эмульсий требует ознакомления с основными закономерностями оседания частиц, на основании которых возможно нахождение функции распределения. Для того чтобы наиболее наглядно представить себе эти закономерности и сделать из ознакомления с ними практические выводы, мы остановимся вкратце на разборе некоторых идеальных случаев седиментации, так называемых моодисперсных, бидисперсных и т. д. систем. При этом допустим не только возможность существования таких систем, но также и независимость их оседания от различных факторов, вызывающих искажения процесса, в частности, от факторов, вызывающих коагуляцию. Иными словами, мы рассмотрим идеально устойчивые дисперсные системы.

Прежде всего остановимся на наиболее простом случае оседания моодисперсной системы и, сделав необходимые выводы, перенесем их на более сложные системы.

### 1. Моодисперсная система

В идеализированной моодисперсной системе частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры. Если перед началом оседания такой системы концентрация дисперсной фазы одинакова во всех частях объема суспензии, то очевидно, что на основании закона Стокса можно говорить о равномерном оседании всех частиц с одинаковой скоростью. В такой системе граница осветления при седиментации должна перемещаться со скоростью, равной скорости оседания частиц \* (рис. 9).

\* Вследствие одинаковой скорости оседания частиц возможность столкновения частиц при оседании и, следовательно, ортокинетической коагуляции, здесь исключена.



Графическое изображение процесса оседания монодисперсной суспензии дано на рис. 10. Здесь ординаты представляют собой количество осевшего вещества (например, вес осадка), абсциссы — время. Угол наклона прямой  $OA$  к оси абсцисс зависит от концентрации суспензии размеров частиц и высоты оседания. Количество выпавшего к моменту времени  $t$  суспендированного вещества  $q_0$  может быть определено следующим образом:

$$q_0 = \frac{P_0 V t}{H} \text{ при } q_0 < P_0, \quad (71)$$

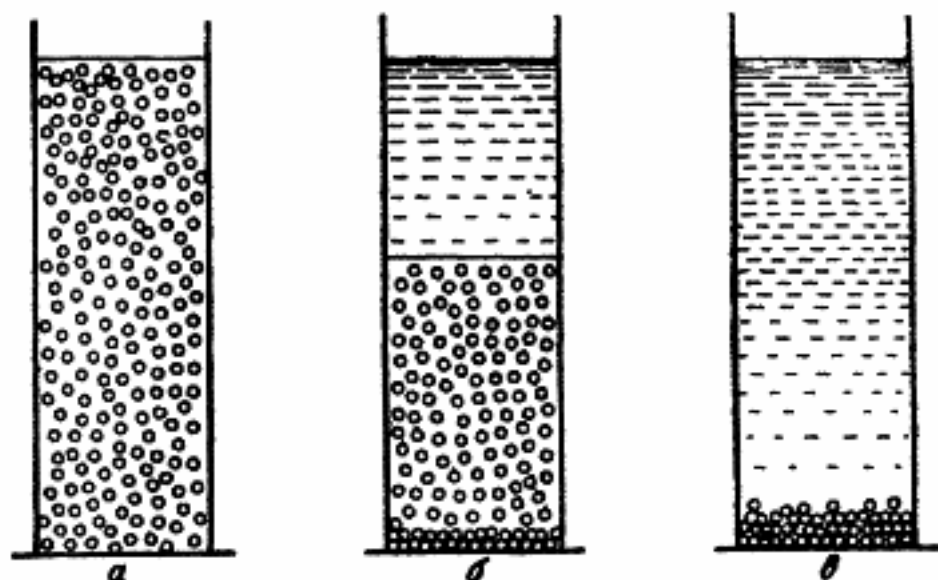


Рис. 9. Схема оседания монодисперсной суспензии

где  $P_0$  — общее количество суспендированного вещества в цилиндре;  $V$  — скорость оседания частиц;  $H$  — высота цилиндра для оседания (путь частиц).

Для времени  $t_0$  — полного оседания  $q_0 = P_0$ , и тогда

$$\frac{V t_0}{H} = 1,$$

откуда

$$t_0 = \frac{H}{V}.$$

Так как в условиях опыта мы можем точно фиксировать концентрацию суспендированного вещества, а также и высоту оседания, то угол наклона прямой  $OA$  к оси абсцисс будет определяться только размерами частиц. Ордината любой точки

прямой  $OA$ , например  $Bt_1$ , выражает при этом количество выпавшего к моменту времени  $t_1$  суспендированного вещества в процентах общего количества  $P_0$ , выражаемого ординатой  $At$ . При этом точка  $A$  соответствует времени полного оседания суспензии. Таким образом, приняв длину ординаты  $At$  за 100%,

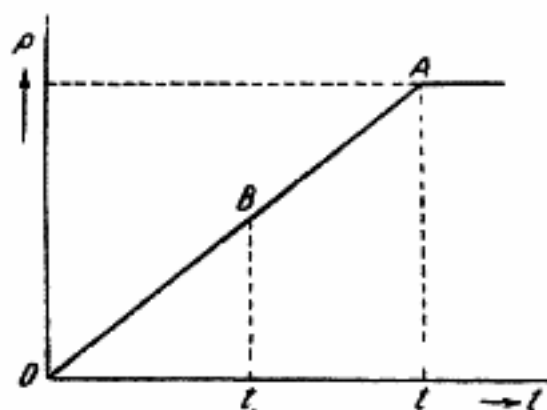


Рис. 10. График оседания монодисперсной суспензии

мы можем выразить в виде графика  $q = f(r)$ , представляющего собой прямую, длина которой условно принята за 100% (рис. 11). Отрезок, соединяющий верхний конец нашей прямой с осью ординат, параллельный оси абсцисс, указывает на то, что в системе отсутствуют частицы всех размеров, меньших  $r_0$ .

На практике монодисперсные суспензии в строгом смысле этого понятия не встречаются за очень редким исключением. Даже самые тщательные попытки приготовления таких суспензий (дробное отмучивание) приводят к получению систем, размеры частиц которых лежат в некотором, правда очень узком, интервале.

Для таких систем график распределения может быть представлен и другим путем. Если, например, частицы изучаемой суспензии лежат в пределах от  $r$  до  $r + \Delta r$ , то можно по оси ординат графика распределения откладывать не процентное содержание массы частиц данного размера, а так называемую функцию распределения  $F(r) = -\frac{\Delta q}{\Delta r}$ , т. е. относительное содержание частиц данного размера на единичный интервал радиуса.

мы можем легко определить количество осевшего продукта в процентах для любого времени седиментации.

Очевидно, что для расчета размеров частиц надо воспользоваться временем полного оседания суспензии  $t$ , так как за это время частицы проходят полный путь  $H$  от поверхности суспензии до дна цилиндра. Результат опыта и определения на его основании размеров частиц

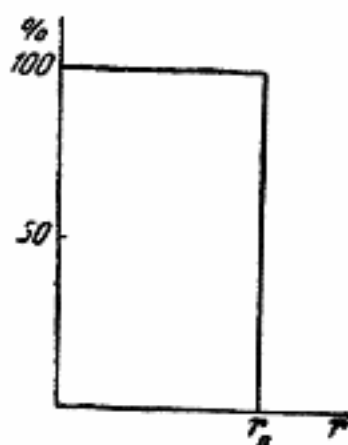


Рис. 11. Суммарная линия, характеризующая распределение частиц монодисперсной суспензии

В этом случае мы получим узкий прямоугольник, длина которого в избранном масштабе изображает содержание в системе частиц с радиусами, лежащими в пределах от  $r$  до  $r + \Delta r$ . Площадь прямоугольника выражает 100% содержания частиц в системе (рис. 12). Ясно, что если  $\Delta r$  стремится к 0, длина прямоугольника становится равной бесконечности.

## 2. Бидисперсная и тридисперсная системы

В случае бидисперсной системы, содержащей частицы двух различных размеров, картина несколько усложняется. Если обе фракции такой системы оседают одновременно в одном и том же цилиндре, то это оседание идет с различными скоростями для каждой фракции, определяемыми размерами частиц. График оседания в этом случае может быть представлен в виде двух прямых с различными углами наклона к оси абсцисс, пропорциональными размерам частиц и их концентрациям в изучаемой системе (рис. 13).

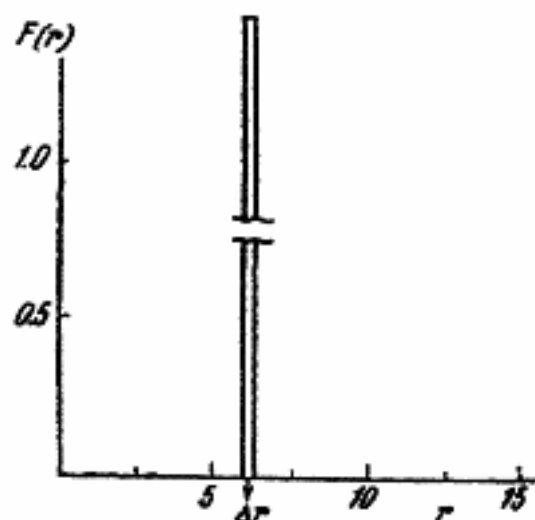


Рис. 12. График распределения монодисперсной суспензии

Однако, измеряя скорость оседания такой суспензии каким-либо методом, мы не можем непосредственно получить этих прямых, так как нам неизвестны ни относительные количества частиц обоих размеров в суспензии, ни самые размеры частиц. В результате исследования такой системы (например суспензии) при помощи седиментометрического анализа мы получаем в данном случае лишь линию, составленную из двух прямых с изломом в точке, соответствующей времени полного оседания одной из фракций.

Проанализируем график рис. 13. Пусть  $OA$  изображает скорость оседания фракции с большими радиусами и  $OB$  с меньшими. Так как ординаты любых точек обеих прямых показывают относительные количества фракций, выпавших к данному моменту времени, то сумма ординат этих точек, соответствующая, например, моменту времени  $t_1$ , будет выражать общее количество обеих фракций, выпавших к этому моменту. В момент  $t_1$ , когда полностью выпадает фракция с большими радиусами, суммарная прямая получает излом в точке  $A'$  и далее

пойдет параллельно прямой оседания второй фракции. Таким образом,  $A'B'$  параллельна  $OB$ . В точке  $B'$ , соответствующей времени  $t_2$ , полностью выпадает вторая фракция, и прямая получает снова излом, после чего идет параллельно оси абсцисс. Ордината точки  $B'$ , таким образом, выражает общее количество осевшей дисперсной фазы.

Для определения относительного содержания частиц обоих размеров достаточно иметь лишь суммарную линию (ломаную).

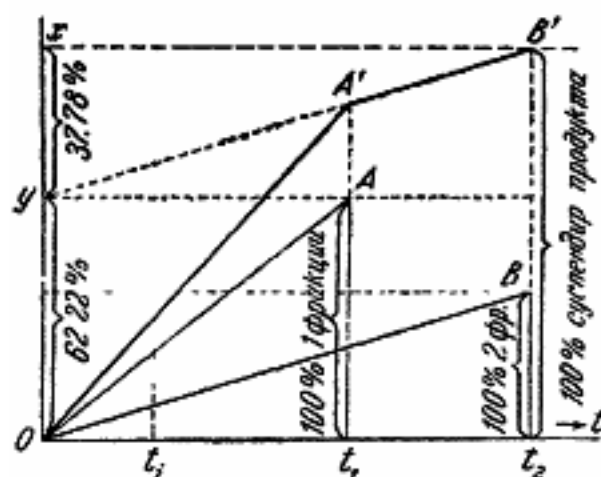


Рис. 13. График оседания бидисперсной суспензии

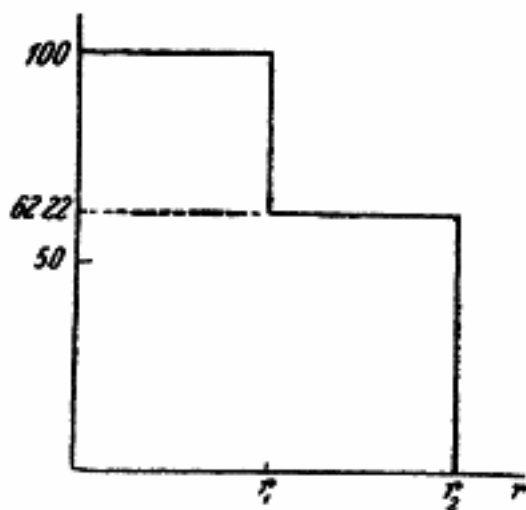


Рис. 14. Суммарная линия, выражающая относительное содержание фракций в бидисперсной системе

Действительно, как видно из графика (рис. 13), при продлении отрезка  $A'B'$  до пересечения с осью ординат мы получаем точку  $y$ , причем отрезки  $xy$  и  $B't_2$  равны, так же, как равны и отрезки  $Oy$  и  $At_1$ . Так как  $At_1$  и  $B't_2$  выражают собой полные количества фракций суспензии, а  $B't_2$  — суммарное количество (100%) обеих фракций, то равные им отрезки на оси ординат будут выражать то же самое. Время полного оседания частиц каждой фракции легко вычислить по предыдущему из соотношения

$$t = \frac{H}{V},$$

где  $V$  — скорость оседания частиц фракции. Если мы вычислим по формуле Стокса размеры частиц обеих фракций, пользуясь для этого значением времени полного выпадения каждой фракции (временем, соответствующим появлению изломов на суммарной линии седиментации), то вышеизложенным путем мы

найдем не только эквивалентные размеры частиц, но и их относительные количества, и, следовательно, получим возможность построить график распределения нашей суспензии.

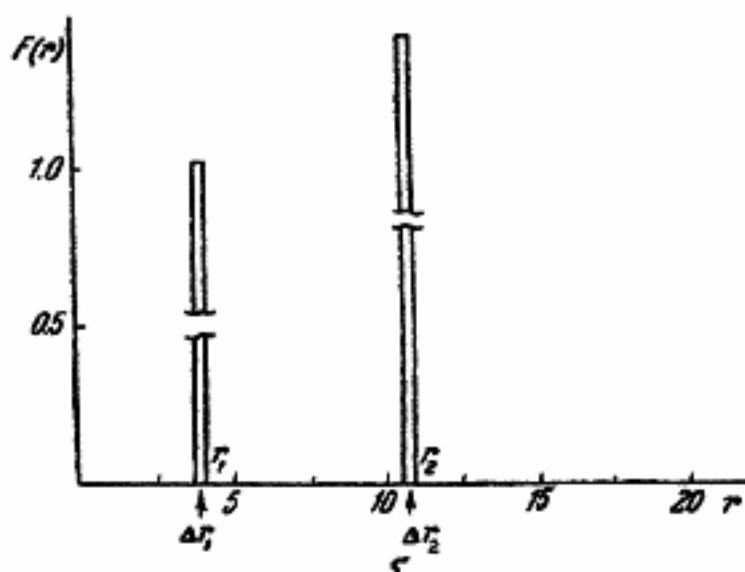


Рис. 15. График распределения бидисперсной суспензии

Выразив в каком-либо масштабе в виде отрезков процентное содержание фракций, получим приведенный на рис. 14 график,

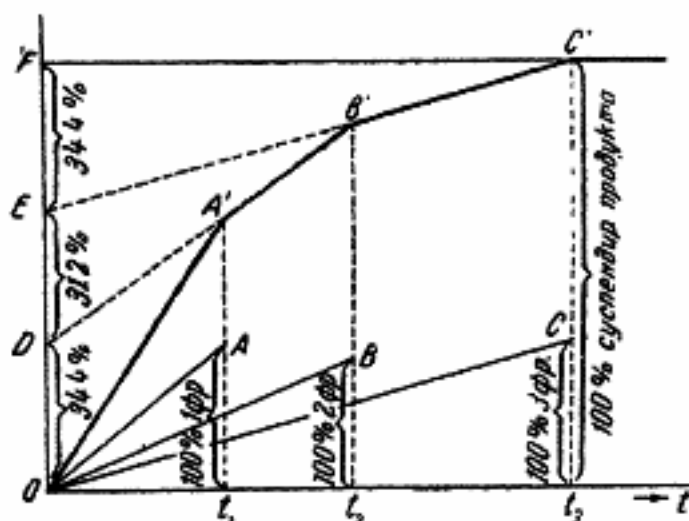


Рис. 16. График тридисперсной суспензии

показывающий содержание частиц обеих фракций в рассматриваемой системе. Так же как и в случае системы, содержащей частицы с размерами, лежащими в узком интервале, мы можем построить график распределения, в координатах  $F(r) - r$ ,

показывающий относительное содержание в системе частиц обеих фракций. Легко понять, что этот график будет представлять собой в данном случае два прямоугольника, основаниями которых служат границы интервалов размеров частиц  $\Delta r_1$  и  $\Delta r_2$ ,

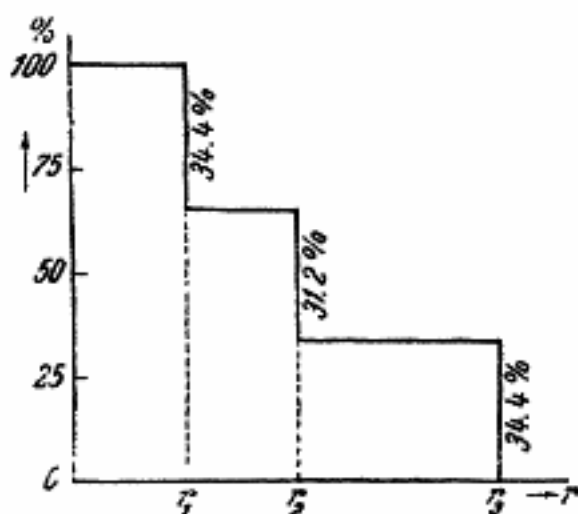


Рис. 17. Суммарная линия, показывающая относительное содержание фракций в тридисперсной суспензии

имеющихся в системе, а высоты будут пропорциональны содержанию (количеству) частиц каждого размера (рис. 15).

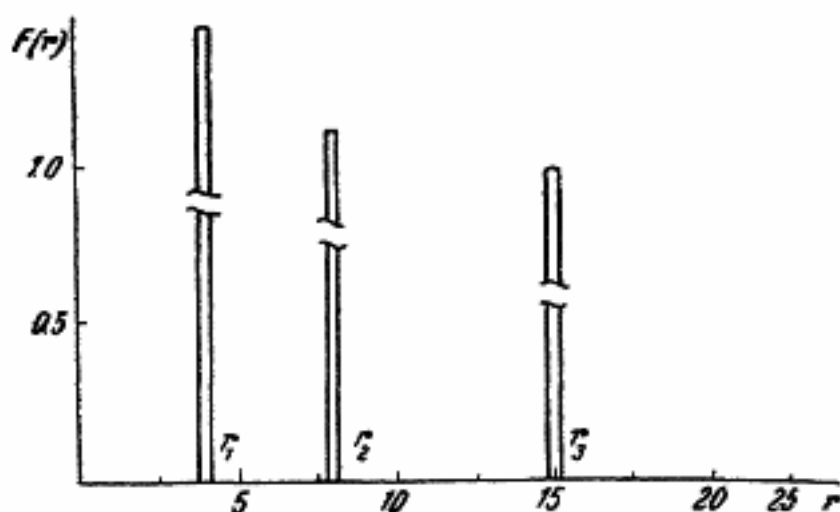


Рис. 18. График распределения тридисперсной суспензии

Совершенно аналогично мы можем рассуждать и в случае тридисперсной суспензии. На рис. 16 приведен график оседания тридисперсной суспензии. На основании геометрических построений легко понять, что в данном случае отрезки, отсе-



каемые на оси ординат прямыми, представляющими собой продолжение отдельных участков суммарной ломаной линии (ломаной линии седиментации), дают относительные количества каждой фракции суспензии. Таким образом, мы аналогично предыдущему можем легко построить графики распределения как в виде суммарной ломаной линии (рис. 17), так и в координатах  $F(r) - r$  (рис. 18).

### 3. Полидисперсные системы

На практике, однако, не встречаются ни монодисперсные, ни бидисперсные, ни даже тридисперсные системы. Обычно приходится иметь дело с полидисперсными системами, содержа-



Рис. 19. Кривая оседания полидисперсной суспензии как результат совместного оседания большого числа монодисперсных фракций

щими частицы таких разнообразных размеров, что невозможно установить истинное количество фракций, состоящих из одинаковых по размерам частиц. Размеры частиц в такого рода системах изменяются чаще всего непрерывно в некотором интервале, начиная от минимальных и кончая максимальными, причем почти всегда относительное содержание частиц определенных размеров является наиболее вероятным.

Получаемые в результате совместного оседания частиц таких полидисперсных систем линии, выражающие скорость седиментации, не являются прямыми или ломаными, как в предыдущих случаях. Чаще всего это плавные кривые, близкие по форме к параболам (рис. 19). Однако, согласно вышесказанному, их можно рассматривать как ломаные, получаемые в

результате совместного оседания большого числа фракций, с таким большим числом изломов, что они уже незаметны. Очевидно, что ординаты каждой точки такой кривой выражают собой количества суспендированного вещества, выпавшего к данному моменту времени  $t$ .

Определение относительных количеств частиц различных размеров по такой кривой накопления выпавших частиц (кумулятивная кривая) производится в отличие от предыдущих случаев, по отрезкам, отсекаемым на оси ординат касательными к кривой в точках, соответствующих определенному времени

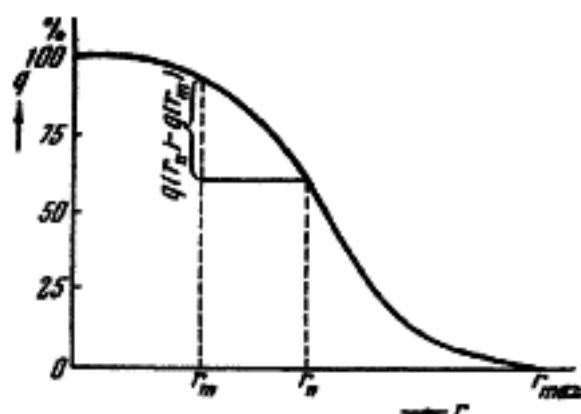


Рис. 20. Суммарная кривая полидисперсной суспензии

оседания. Эти точки можно рассматривать как бесконечно малые прямолинейные участки суммарной ломаной линии с бесконечно большим числом изломов. Таким образом, здесь принципиально нет ничего нового по сравнению с тридисперсной системой; однако вследствие того, что размеры частиц непрерывно изменяются, здесь нельзя уже говорить о фракциях частиц определенного радиуса, как это было в вышерассмотренных случаях. Поэтому для расчета кривых распределения здесь приходится пользоваться найденными при помощи касательных фракциями, обладающими размерами частиц, лежащими в известном интервале, в отличие от точно определенных размеров в предыдущих случаях.

Как следует из предыдущего, результат анализа можно проще всего изобразить графически в виде суммарной (интегральной) кривой  $q = f(r)$ , дающей процентное содержание  $q$  частиц разной степени дисперсности. Такая кривая для систем с ограниченным числом фракций строго определенных размеров

(монодисперсная, бидисперсная, тридисперсная и т. д. системы), как мы видели выше, имеет ступенчатый характер. Для полидисперсных систем зависимость  $q = f(r)$  приобретает непрерывный характер. Построить суммарную кривую полидисперсной системы можно, откладывая по ординатам процентное содержание фракций с размерами частиц от  $r_{\max}$  до  $r_n$ , от  $r_{\max}$  до  $r_m$ , и т. д., по абсциссам — значения размеров частиц (рис. 20). Подобную кривую мы уже имели выше при рассмотрении способов изображения результатов ситового анализа (см. рис. 4).

Ордината каждой точки кривой  $q(r) = f(r)$  (рис. 20) выражает содержание частиц с радиусами больше определенного значения  $r$ . Если теперь обозначим через  $Q(r)$  содержание частиц со значениями радиусов меньше  $r$ , то очевидно

$$Q(r) + q(r) = 100\%.$$

Отсюда следует, что интегральная функция распределения может быть изображена либо как возрастающая функция  $Q(r)$  от радиуса с положительным значением производной  $\frac{dQ}{dr}$  либо как убывающая функция  $q(r)$  с отрицательным значением производной  $\frac{dq}{dr}$ .

Очевидно, что

$$-\frac{dq}{dr} = \frac{dQ}{dr}.$$

Отсюда следует, что результат дисперсионного анализа полидисперсной системы можно представить и в виде дифференциальной кривой распределения. В отличие от графиков распределения систем с ограниченным числом монодисперсных фракций, представляющих собой прямые линии (рис. 12, 15, 18), в данном случае мы получаем кривую, в общем аналогичную кривой распределения скоростей молекул. Относительное содержание отдельной фракции с размерами частиц, лежащими в некотором интервале (напомним, что в полидисперсных системах размеры частиц изменяются непрерывно), выражается здесь площадью. Вся площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, представляет 100% массы частиц всех размеров. Участок же площади, ограниченный двумя ординатами, отрезком кривой и осью абсцисс, дает содержание в системе частиц с радиусами, лежащими в известном интервале дисперсности (рис. 21).

Построения дифференциальной кривой распределения, или так называемой функции распределения, не представляет трудностей. Уточним физический смысл этой функции.

В начальный момент времени в суспензии будет содержаться определенное количество  $dQ$  частиц с эквивалентными радиусами, лежащими в пределах от  $r$  до  $r + dr$ . Это количество можно выразить следующим образом:

$$dQ = F(r) dr,$$

где  $F(r)$  — функция распределения.

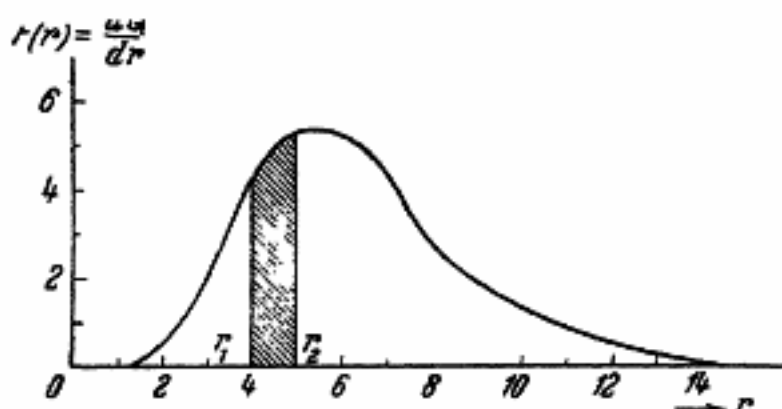


Рис. 21. Кривая распределения полидисперсной суспензии

Отсюда

$$F(r) = \frac{dQ}{dr}, \quad (72)$$

или по предыдущему

$$F(r) = - \frac{dq}{dr}.$$

Таким образом, величина

$$F(r) dr = dQ$$

выражает процентное содержание в суспензии фракции с радиусами частиц в пределах от  $r$  до  $r + dr$ .

Если теперь требуется определить относительное количество дисперсной фазы  $Q(r_2) - Q(r_1)$ , содержащейся во фракции, состоящей из частиц с размерами в пределах от  $r_1$  до  $r_2$ , то очевидно

$$\Delta Q = Q(r_2) - Q(r_1) = \int_{r_1}^{r_2} F(r) dr. \quad (73)$$

На рис. 21 найденная зависимость представлена графически. Как уже упоминалось, абсциссы дают здесь эквивалентные

радиусы частиц, по ординатам же отложены величины  $F(r) = \frac{dQ}{dr}$ .

Заштрихованный участок графика представляет в виде площади относительное содержание фракции системы с пределами радиусов от  $r_1$  до  $r_2$ . Практически при построении кривой распределения часто приходится сталкиваться с неудобствами, вызываемыми слишком большой растянутостью графика вдоль оси радиусов. В этом случае для придания графику большой компактности ось радиусов берется в логарифмическом масштабе. Для того чтобы и при таком изображении площадь, ограниченная кривой, выражала бы процентное содержание массы частиц в любом интервале размеров, необходимо откладывать по оси ординат не  $F(r)$ , а  $rF(r)$ . При этом вновь получаем

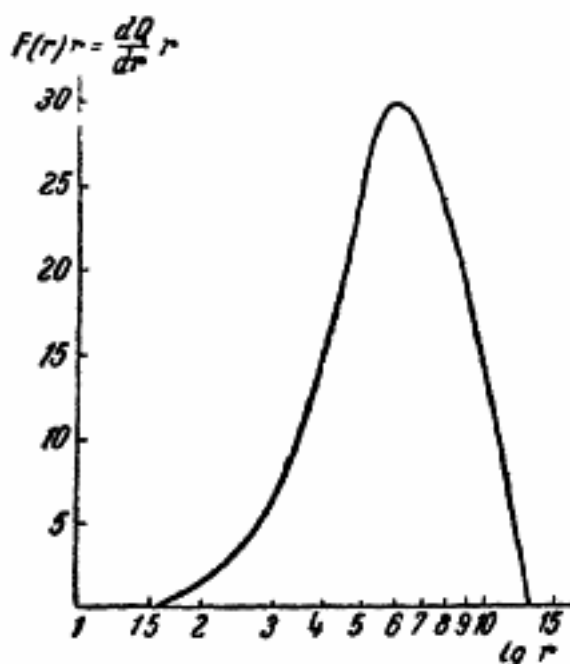


Рис. 22. Кривая распределения в полулгарифмических координатах

$$rF(r)d \ln r = F(r)dr = dQ. \quad (74)$$

Форма построенной таким путем кривой показана на рис. 22.

Рассмотрим подробнее процесс оседания суспензии и проанализируем кривую осаднения (накопления осадка). Если бы все частицы суспензии обладали одинаковыми размерами, то при равномерном распределении суспендированного вещества в начальный момент оседания концентрация дисперсной фазы на определенной глубине  $H$  не изменялась бы в течение некоторого времени, так как взамен уходящих частиц через плоскость  $H$  непрерывно проходили бы частицы из верхних слоев, оседающие с такой же скоростью ( $V = \text{const}$ ). Это положение сохранилось бы до тех пор, пока частицы, находившиеся в начальный момент в самых верхних слоях суспензии, не прошли бы через сечение  $H$ . Тогда концентрация суспендированного продукта в плоскости этого сечения внезапно упала бы до нуля.

При наличии в суспензии частиц различных размеров концентрация в плоскости  $H$  уже не остается постоянной с тече-

нием времени процесса оседания суспензии. Так как в этом случае скорости оседания отдельных частиц будут отличаться друг от друга, то прежде всего через сечение  $H$  полностью пройдут наиболее крупные частицы, в то время как мелкие фракции в своей значительной массе еще будут находиться в слоях, расположенных выше  $H$ . Через определенное время  $t$  через плоскость  $H$  пройдут все частицы, скорость оседания которых

$$V > \frac{H}{t}.$$

Обозначим процентное содержание этих частиц по массе через

$$q = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%.$$

Частицы же, оседающие со скоростью

$$V < \frac{H}{t},$$

будут проходить через сечение  $H$ , соответственно своим размерам, через различные промежутки времени после начала оседания. Обозначим их содержание через  $S$ .

Обратимся к графику, изображающему начальный уча-

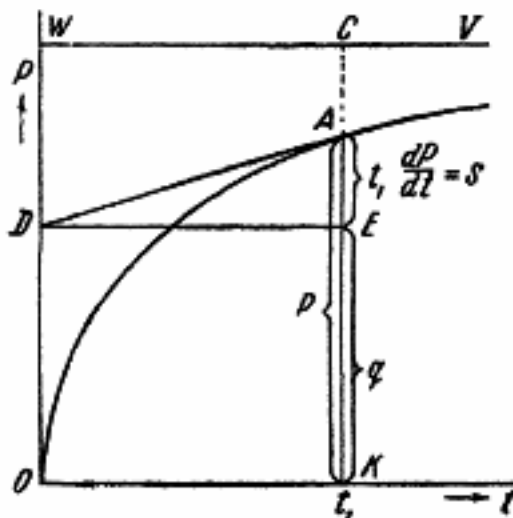


Рис. 23. Графический анализ кривой оседания

сток кривой осадения (рис. 23). Общее количество частиц, прошедшее через слой  $H$  в различные промежутки времени, выражается здесь кривой  $P = f(t)$ . К моменту  $t_1$  количество прошедших через слой  $H$  частиц (например выпавших на дно цилиндра) выражается, очевидно, ординатой  $AK$  и равно  $q + S$ . Количество частиц, еще остающихся в суспензии во взвешенном состоянии, будет выражаться отрезком ординаты  $CA$ , построенной вниз от предельной прямой  $WV$  (предел кривой седиментации) до пересечения с кривой в точке  $A$ .

Посмотрим теперь, как определить на основании полученной кривой оседания количество крупных фракций, уже прошедших ко времени  $t_1$  плоскость  $H$ , и количество частиц, скорость оседания которых

$$V \leq \frac{H}{t_1}.$$



Построим в точке  $A$  касательную к кривой и продлим ее до пересечения с осью ординат в точке  $D$ . Проведем линию  $DE$ , параллельную оси абсцисс.

Общее количество выпавших частиц, выражаемое отрезком  $AK$ , равно

$$P = q + S, \quad (75)$$

откуда

$$q = P - S.$$

Скорость оседания в момент  $t_1$  выражается производной

$$\frac{dP}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Очевидно, что эта производная определяет суммарную скорость оседания тех фракций, которые к моменту  $t_1$  находятся еще во взвешенном состоянии:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_3}{dt} + \dots = \sum \frac{dS}{dt}.$$

За период времени от нуля до  $t_1$  скорость оседания каждой из этих монодисперсных фракций была постоянной в соответствии с размерами частиц данной фракции. Тогда количество выпавших за время  $t_1$  (от начала опыта) частиц этих фракций будет

$$t_1 \sum \frac{dS}{dt} = t_1 \frac{dP}{dt}.$$

Таким образом, можно написать

$$S = t_1 \frac{dP}{dt} \quad (76)$$

и

$$q = P - t_1 \frac{dP}{dt}. \quad (77)$$

Из треугольника  $ADE$  видно, что  $t_1 = OK = DE$ . Тогда

$$AE = DE \operatorname{tg} \alpha = S,$$

и, следовательно,

$$q = P - AE = EK.$$

На основании изложенного легко определить процентное содержание в суспензии фракции частиц с размерами, лежащими в любых пределах (рис. 24). Если принять, что конечная точка кривой седиментации, или предел, к которому стремится кривая (см. рис. 23), выражает оседание 100% суспендированного продукта, то очевидно, что количество, выпавшее до любого момента процесса оседания, может быть определено в процентах от этого общего количества.

Воспроизведем соответствующие построения (рис. 24) для двух точек кривой, относящихся к различным моментам оседания. Имѐя в виду, что

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}},$$

мы, очевидно, легко определяем эквивалентные радиусы частиц, проходящих за время  $t$  расстояние  $H$ . Обозначив через  $r_1$  радиус частиц, скорость оседания которых

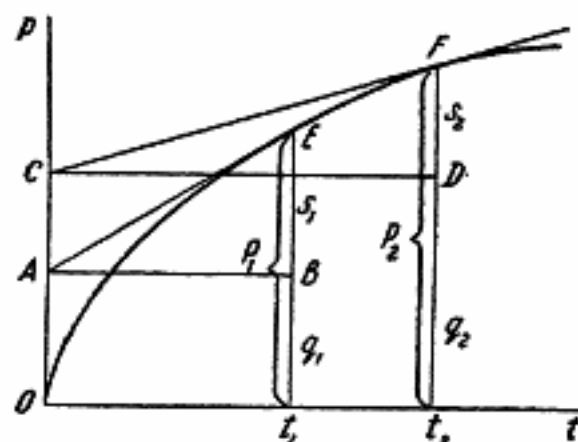


Рис. 24. Графический способ определения содержания фракции полидисперсной суспензии по кривой оседания

$$V_1 = \frac{H}{t_1},$$

и через  $r_2$ , соответственно, — радиус частиц, оседающих со скоростью

$$V_2 = \frac{H}{t_2},$$

попытаемся найти относительное количество в процентах фракции с размерами частиц в пределах от  $r_1$  до  $r_2$ .

Из рис. 24 видно, что  $q_1$  представляет собой количество частиц, скорость оседания которых

$$V_1 \geq \frac{H}{t_1},$$

и  $q_2$ , соответственно,

$$V_2 \geq \frac{H}{t_2}.$$

Разность  $q_2 - q_1$ , очевидно, и даст нам количество частиц, радиусы которых лежат в интервале от  $r_1$  до  $r_2$ . Как видно из рис. 24, эта разность равна отрезку, отсекаемому на оси ординат двумя касательными к кривой оседания в точках, соответствующих временам оседания  $t_1$  и  $t_2$ .

$$q_2 - q_1 = CA.$$

Отнеся длину отрезка  $CA$  к длине ординаты последней точки кривой (предел кривой оседания), мы имеем возможность вычислить содержание в суспензии интересующей нас фракции в процентах. Таким образом, очевидно, что, построив касательные в любых двух точках кривой оседания, соответствующих временам оседания  $t_n$  и  $t_m$ , мы можем по величине отрезка, отсекаемого ими на оси ординат, определить относительное содержание в суспензии фракции частиц с эквивалентными радиусами, лежащими в пределах от

$$r_n = K \sqrt{\frac{H}{t_n}} \text{ до } r_m = K \sqrt{\frac{H}{t_m}}.$$

Пользуясь этим свойством кривой оседания и построив несколько касательных на различных ее участках, мы легко находим графическим путем процентное содержание фракций, лежащих в любых пределах эквивалентных радиусов частиц, имеющих в изучаемой суспензии. К этому в сущности и сводится задача расчета кривой оседания, имеющего цель нахождение функции распределения.

#### Глава 4

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЛАВНЕЙШИХ ПРИНЦИПОВ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Подводя итоги сказанному выше, перейдем к выводу основных уравнений для выражения функции распределения, лежащих в основе различных физических принципов седиментометрического анализа.

Мы видели, что при оседании полидисперсной суспензии с одинаковой по всему объему концентрацией частиц различных размеров с течением времени оседания имеет место обеднение суспензии грубыми фракциями. В некоторый момент времени  $t$

от начала опыта полностью выпадают фракции, частицы которых оседают со скоростью, большей чем  $V = \frac{H}{t}$ .

Для любого момента оседания мы можем принять, что дисперсная фаза суспензии состоит из двух частей: 1) фракций, полностью выпавших к этому моменту из столба  $H$ , и 2) фракций, выпавших частично, так как некоторое количество этих фракций находилось в нижней части столба  $H$ .

Для каждой в отдельности из этих последних фракций, если принять их за монодисперсные, как мы уже видели (стр. 87), можно написать

$$q_0 = \frac{P_0 V t}{H} = \frac{dQ V t}{H}, \quad (71)$$

где  $V < \frac{H}{t}$ , а

$$P_0 = dQ = F(r) dr. \quad (72)$$

Так как  $q_0$  является функцией скорости оседания ( $V = cr^2$ ) (8в), где  $c$  — константа уравнения Стокса, то можно написать

$$q_0 = \varphi(r) = \frac{P_0 V t}{H},$$

или

$$q_0 = \varphi(r) = \frac{F(r) dr cr^2 t}{H}.$$

Если рассматриваемая фракция полностью выпала к данному моменту, то  $q_0 = P_0$ ; тогда

$$\varphi(r) = F(r) dr = \frac{F(r) dr cr^2 t}{H}, \quad (78)$$

и отсюда

$$\frac{cr^2 t}{H} = 1; \quad r = \sqrt{\frac{H}{ct}}; \quad t = \frac{H}{cr^2}. \quad (79)$$

Таким образом, мы можем написать: 1) для выражения суммарного весового количества полностью осевших к моменту  $t$  частиц грубодисперсных фракций

$$\int_{r_a}^{r_{\max}} dQ = \int_{r_a}^{r_{\max}} F(r) dr$$

и 2) для выражения суммарного весового количества высокодисперсных фракций, осевших к моменту  $t$  лишь частично,

$$t \int_{r_{\min}}^{r_a} \frac{cr^2}{H} \cdot F(r) dr.$$

Общее количество осевших к моменту  $t$  частиц всех размеров может быть, таким образом, выражено как сумма обеих частей, т. е.

$$q_{(t)} = t \int_{r_{\min}}^{r_a} \frac{cr^2}{H} F(r) dr + \int_{r_a}^{r_{\max}} F(r) dr. \quad (80)$$

Полученное уравнение (80) мы уже имели выше в другой форме, а именно:

$$q_{(t)} = P - t \frac{dP}{dt}, \quad (77)$$

где  $P = f(t)$ .

Чтобы получить теперь выражение для функции распределения, следует уравнение (80) или (77) продифференцировать по времени. Проведем эту операцию с уравнением (77).

Дифференцируя, имеем

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = -t \frac{d^2P}{dt^2}. \quad (81)$$

Величину  $dt$  можно определить на основании соотношения (79), согласно которому  $t = \frac{H}{cr^2}$ .

Пусть  $\frac{H}{c} = A$  и  $r^2 = x$ . Тогда  $t = \frac{A}{x}$

и

$$dt = -\frac{A}{x^2} dx, \text{ или } dt = \frac{2A}{r^3} dr.$$

Имея в виду, что  $t = \frac{A}{r^2}$ , получаем

$$dt = -\frac{2t}{r} dr.$$

Подставляя найденное значение  $dt$  в (81), имеем

$$\frac{dq}{dr} \cdot \frac{r}{2t} = - \frac{td^2P}{dt^2},$$

откуда

$$F(r) = \left( - \frac{dq}{dr} \right) = - \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2P}{dt^2}. \quad (82)$$

Функция  $F(r)$ , как следует из уравнения (82), может быть определена через  $t$  и вторую производную экспериментально найденной кривой оседания  $P(t)$  по  $t$ .  $F(r)$  выражает общее количество частиц в системе с радиусом  $< r_a$ . Величина этого радиуса определяется по закону Стокса.<sup>43, 44</sup>

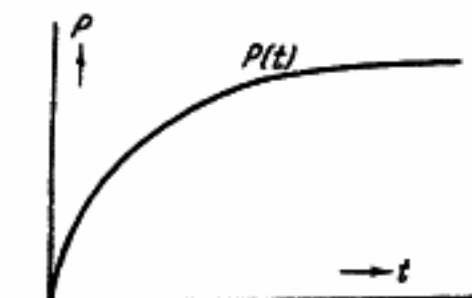


Рис. 25. График функции  $P(t)$  (седиментационная кривая)

Функция  $F(r)$  не может иметь отрицательных значений, а всегда положительна или равна нулю. Отсюда следует, что  $\frac{d^2P}{dt^2}$  будет либо отрицательно, либо равно нулю, что означает, что седиментационная кривая  $P(t)$  идет вверх от нулевого значения.

Величина  $\frac{d^2P}{dt^2}$  зависит от кривизны кривой оседания  $P(t)$ . Если на кривой  $P(t)$  имеется прямолинейный участок в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$ , то для него  $\frac{dP(t)}{dt} = \text{const}$  и  $\frac{d^2P(t)}{dt^2} = 0$ . Это означает, что на данном участке частицы с радиусом  $< r_a$  отсутствуют, так как  $F(r_a)$  для этого интервала времени равна нулю (рис. 25). Размеры частиц, оседающих на этом участке, следует вычислять по времени, соответствующему изгибу кривой в конце прямолинейного участка, т. е. по  $t_2$ .

Из изложенного очевидно, что  $\frac{d^2P(t)}{dt^2}$  и, следовательно,  $F(r_a)$  будут тем больше, чем больше кривизна кривой  $P(t)$ . Максимум кривизны кривой  $P(t)$  будет соответствовать максимуму кривой распределения. В данном случае (рис. 25) точка изгиба, вблизи которой при временах, больших  $t_2$ ,  $F(r_a)$



велика (для  $r_{a_1} = \sqrt{\frac{H}{ct_2}}$ ), соответствует максимуму кривой распределения.

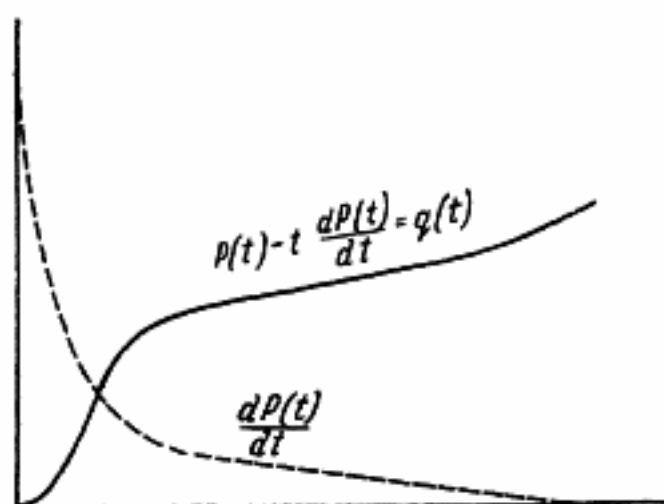


Рис. 26. Графики функций  $q(t)$  и  $\frac{dP(t)}{dt}$

Для того чтобы дать наглядное представление о величинах, фигурирующих в уравнении (82), на рис. 25 и 26 воспроизведены

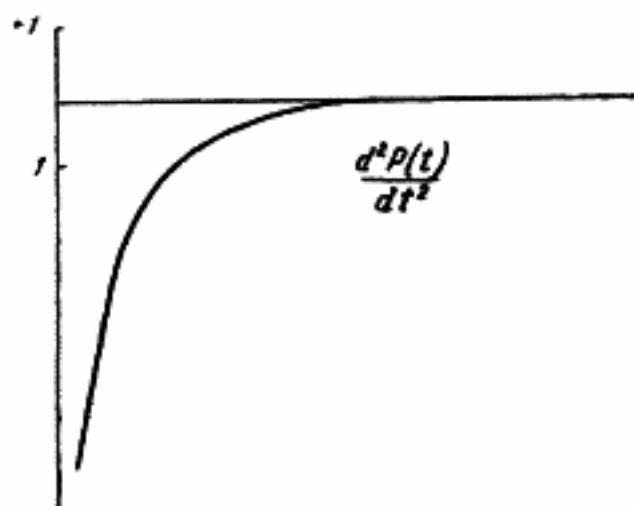


Рис. 27. График функции  $\frac{d^2P(t)}{dt^2}$

кривые: 1)  $P(t)$ , 2)  $P(t) - t \frac{dP(t)}{dt}$  и 3) штриховой линией нанесена кривая  $\frac{dP(t)}{dt}$ . На рис. 27 представлена кривая  $\frac{d^2P(t)}{dt^2}$ .

Произведя пересчет кривой  $P(t) - t \frac{dP(t)}{dt} = q$  при помощи уравнения Стокса, мы получаем так называемую суммарную

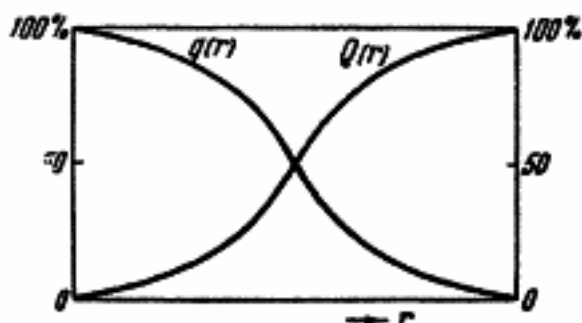


Рис. 28а. Интегральные кривые  $q(r)$  и  $Q(r)$

кривую, о свойствах которой уже упоминалось выше (рис. 28а). Ордината  $q(r)$  этой суммарной кривой выражает количество ча-

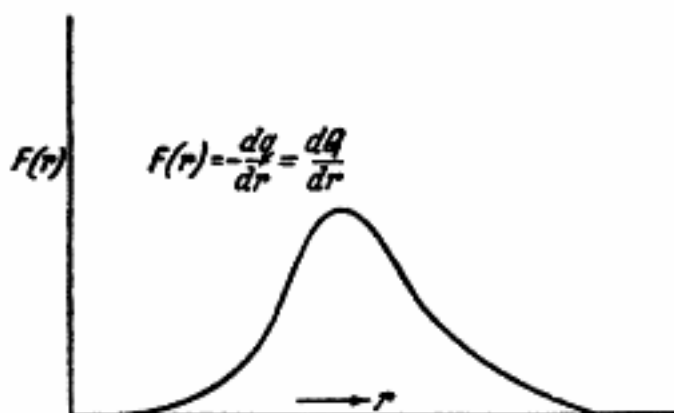


Рис. 28б. Дифференциальная кривая распределения

стиц, эквивалентный радиус которых больше  $r$ . Содержание частиц выражено здесь в процентах. Ход суммарной кривой указывает, что функция  $q(r)$  постоянно убывает, начиная от 100% для самых малых частиц до нуля для самых больших.

Из вышеизложенного также ясно, что в тех случаях, когда в некотором интервале радиусов  $q$  оказывается постоянной, то это значит, что в этом интервале не имеется никаких частиц.

На рис. 28б приведена кривая распределения, представляющая в виде площади содержание частиц различных размеров

в данной системе. Если взять  $\Delta q$  очень малым, то

$$\lim \left( -\frac{\Delta q}{\Delta r} \right) = -\frac{dq}{dr}.$$

Уравнение (82) было впервые получено в 1903 г. Шлезингом-старшим<sup>45, 46</sup> несколько иным, по сравнению с разобранным, путем. Анализируя математически процесс накопления осадка суспендированного вещества на дне цилиндра для осаждения, Шлезинг не только пришел к уравнению (82) на 15 лет раньше Одена, считающегося основателем научного седиментометрического анализа, но и сконструировал оригинальный прибор, который по своей идее в дальнейшем послужил моделью для ряда интересных видоизменений. Принцип работы седиментометра Шлезинга в основном совпадает с принципом работы весовых седиментометров, почему вывод уравнения (82), данный Шлезингом, представляет значительный интерес.

Шлезинг принимает, что все частицы полидисперсной суспензии можно разбить на некоторое конечное число классов в соответствии с их размерами. Обозначим вес частиц каждого класса через  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ . Время полного оседания частиц каждого класса на глубину  $H$  соответственно будет  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ . Если теперь допустить, что все частицы, объединяемые каждым классом, обладают одинаковыми размерами, т. е. оседают с постоянной скоростью, то скорости накопления осадка каждого класса можно выразить

$$\frac{s_1}{t_1}, \frac{s_2}{t_2}, \frac{s_3}{t_3}, \dots, \frac{s_n}{t_n}.$$

Так как при оседании полидисперсной суспензии на дне цилиндра собираются одновременно частицы всех классов, выпадающие из различных слоев суспензии, то каждому промежутку времени оседания будет соответствовать накопление определенного количества осадка, состоящего из частиц разных классов. Обозначим количество осадка, состоящего из частиц разных размеров, выпавших за промежуток времени от 0 до  $t_1$ , через  $p_1$ , за промежуток  $t_2 - t_1$  — через  $p_2$  и соответственно для  $t_3 - t_2$  — через  $p_3$ ,  $t_n - t_{n-1}$  — через  $p_n$  и т. д. Тогда для  $p_1$  можно написать

$$p_1 = \left( \frac{s_1}{t_1} + \frac{s_2}{t_2} + \frac{s_3}{t_3} + \dots + \frac{s_n}{t_n} \right) t_1$$

и соответственно

$$p_2 = \left( \frac{s_2}{t_2} + \frac{s_3}{t_3} + \frac{s_4}{t_4} + \dots + \frac{s_n}{t_n} \right) (t_2 - t_1);$$

$$p_3 = \left( \frac{s_3}{t_3} + \frac{s_4}{t_4} + \frac{s_5}{t_5} + \dots + \frac{s_n}{t_n} \right) (t_3 - t_2)$$

и т. д.

Из этих уравнений легко найти значения  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$  и т. д. Действительно, пусть

$$\frac{s_1}{t_1} + \frac{s_2}{t_2} + \frac{s_3}{t_3} + \dots + \frac{s_n}{t_n} = A;$$

тогда

$$p_1 = At_1$$

и

$$A = \frac{p_1}{t_1}.$$

Таким образом,

$$p_2 = \left( A - \frac{s_1}{t_1} \right) (t_2 - t_1),$$

или

$$p_2 = \frac{p_1 - s_1}{t_1} \cdot (t_2 - t_1)$$

и

$$s = p_1 - p_2 \frac{t_1}{t_2 - t_1}. \quad (83)$$

Соответственно, полагая

$$\frac{s_2}{t_2} + \frac{s_3}{t_3} + \dots + \frac{s_n}{t_n} = B,$$

получаем

$$p_2 = B(t_2 - t_1)$$

и

$$B = \frac{p_2}{t_2 - t_1},$$

откуда

$$p_3 = \left( \frac{p_2}{t_2 - t_1} - \frac{s_2}{t_2} \right) (t_3 - t_2)$$

и

$$s_2 = p_2 \frac{t_2}{t_2 - t_1} - p_3 \frac{t_2}{t_3 - t_2}. \quad (84)$$

Подобным же образом получаем для

$$s_3 = p_3 \frac{t_3}{t_3 - t_2} - p_4 \frac{t_3}{t_4 - t_3} \quad (85)$$

и для  $s_n$

$$s_n = p_n \frac{t_n}{t_n - t_{n-1}}. \quad (86)$$

Таким образом, оказывается возможным рассчитать количества  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$  из последовательных значений веса и времени накопления осадка. Шлезинг сильно упрощает этот расчет, полагая значения времен равными двум в степени, соответствующей индексу при  $t$ , т. е., например,  $t_3 = 2^3$ .

В этом случае факторы

$$\frac{t_2}{t_2 - t_1}, \quad \frac{t_3}{t_3 - t_2}, \quad \frac{t_n}{t_n - t_{n-1}}$$

оказываются равными 2, а факторы

$$\frac{t_1}{t_2 - t_1}, \quad \frac{t_2}{t_3 - t_2}, \quad \dots, \quad \frac{t_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}$$

равны 1.

Таким образом,

$$s_1 = p_1 - p_2; \quad s_2 = 2p_2 - p_3;$$

$$s_3 = 2p_3 - p_4; \quad s_n = 2p_n$$

и т. д.

Легко понять, что нахождение аналитического выражения для функции распределения осуществимо, если произвести сложение полученных уравнений (83), (84), (85) и т. д. Если число уравнений при этом принять равным  $n$ , то

$$s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_n = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n - p_{n+1} \cdot \frac{t_n}{t_{n+1} - t_n}. \quad (87)$$

Сумма  $s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_n$  представляет собой количество частиц всех классов, полностью осевших за время  $t_n$ , и сумма  $p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$  выражает вес осадка, осевшего за время  $t_n$ . Обозначим увеличение веса осадка  $p_{n+1}$  за промежуток времени  $t_{n+1} - t_n = \Delta t$  через  $\Delta p$ , и, полагая  $t_n = t$ , можно уравнение (87) переписать в виде

$$q = P - t \frac{\Delta P}{\Delta t},$$

и если  $\Delta t$  достаточно мало,

$$q = P - t \frac{dP}{dt}. \quad (88)$$

Уравнение (88) вполне аналогично вышеполученному уравнению (77).

Дифференцируя по  $t$ , имеем

$$\frac{dP}{dt} = -t \frac{d^2P}{dt^2},$$

и так как согласно (8)

$$r^2 = \text{const} \frac{H}{t}$$

и

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{2t},$$

то для выражения функции распределения можно написать

$$F(r) = -\frac{dq}{dr} = -\frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2P}{dt^2}. \quad (89. 82)$$

В этом уравнении  $dq$  обозначает, как и ранее, относительный вес частиц с радиусами, лежащими в пределах от  $r$  до  $r + dr$ .

Если теперь

$$z = \lg \frac{dP}{dt}$$

и

$$x = \lg t,$$



то

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\frac{d^2P}{dt^2}}{\frac{dP}{dt}} \cdot t.$$

Вставив в уравнение (89) найденное отсюда значение  $\frac{d^2P}{dt^2}$ , получаем для  $F(r)$ :

$$F(r) = \frac{dQ}{dr} = \frac{2t}{r} \cdot \frac{dP}{dt} \cdot \frac{dz}{dx}. \quad (90)$$

Определение входящих в уравнение (90) величин не представляет никаких трудностей. Действительно, если экспериментально определять изменение веса осадка в процессе оседания суспензии, то по кривой накопления осадка (седиментационная кривая) легко найти значение  $dP$  в требуемом интервале  $dt$ .

Величина  $\frac{dz}{dx}$  может быть также определена графически, если откладывать по ординатам  $\lg \frac{dP}{dt}$ , а по абсциссам —  $\lg t$ . Пользуясь найденными таким путем значениями  $\frac{dP}{dt}$ ,  $\frac{dz}{dx}$  и  $r$ , вычисляемым по уравнению Стокса, можно рассчитать функцию  $F(r)$ .

Конечно, такой метод расчета слишком сложен и кропотлив, чтобы его можно было широко использовать на практике. Поэтому в настоящее время функцию распределения получают обычно вышеизложенным путем по методу Одена, определяя длины отрезков, отсекаемых касательными к кривой оседания на оси ординат, и вычисляя радиусы частиц по времени, соответствующему каждой точке касания. В дальнейшем мы еще вернемся к практическим вопросам, связанным с выполнением подобных расчетов.

Возможность получения кривой распределения, однако, не ограничивается использованием только одного принципа накопления осадка полидисперсной суспензии в процессе ее оседания. Имеется целый ряд других методов экспериментального определения функции распределения, основанных на изучении кинетики изменения тех или иных свойств суспензии в процессе ее оседания. Оден<sup>44</sup> дает следующий анализ главнейших принципов конструирования аппаратуры для седиментометрических измерений, широко использованных многочисленными

конструкторами при создании разнообразных модификаций основных приборов.

Одной из изменяющихся при оседании суспензии величин является ее плотность.

Представим себе цилиндрический столб суспензии высотой  $H$ . Пусть средняя концентрация дисперсной фазы суспензии в начальный момент будет  $C_0$ , плотность материала частиц —  $D$  и плотность дисперсионной среды —  $D'$ .

Зависимость плотности суспензии  $\varphi$  от высоты оседания и времени оседания можно выразить таким образом:

$$\varphi(H, t) = D' + C_0 \frac{D - D'}{D} \int_0^r F(r) dr. \quad (91)$$

Здесь величина

$$D' + C_0 \frac{D - D'}{D}$$

равна средней плотности суспензии в начальный момент времени, т. е.  $\varphi_0 = \frac{P_{ж} + P_{тв}}{V_{сусп}}$  ( $P_{ж}$  — вес жидкости,  $P_{тв}$  — вес твердой фазы и  $V_{сусп}$  — объем суспензии).

В уравнении (91) переменная величина  $r$  определяется из закона Стокса (8).

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}. \quad (8)$$

Основываясь на этих двух уравнениях, рассмотрим важнейшие с точки зрения практики методы исследования характера распределения, дающие возможность построить соответствующие приборы для седиментометрического анализа.

1. Рассмотрим изменение концентрации  $C$  суспензии в процессе ее оседания, т. е. в зависимости от времени, на заданной глубине  $H$ . Таким образом,  $H = \text{const}$ . Находим частную производную

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_H = -C_0 \frac{D - D'}{D} F(r) \frac{1}{2} K \sqrt{H} \cdot t^{-\frac{3}{2}}.$$

Так как согласно (8)

$$K \sqrt{H} = r \sqrt{t},$$

то

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -C_0 \frac{D - D'}{D} F(r) \cdot \frac{1}{2} r \sqrt{t} \cdot t^{-\frac{3}{2}},$$

или

$$F(r) = - \frac{2D}{D - D'} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{t}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (92)$$

В начальный момент, когда оседание еще не началось ( $t = 0$ ).

$$\varphi_0 = D' + C_0 \frac{D - D'}{D}$$

и

$$C_0 = \frac{(\varphi_0 - D') D}{D - D'};$$

для этого случая

$$F(r) = \frac{2}{\varphi_0 - D'} \cdot \frac{t}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (92a)$$

Если теперь обозначим

$$\frac{\varphi(t) - D'}{\varphi_0 - D'} = \Phi,$$

тогда

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\varphi_0 - D'},$$

и, подставляя в (92a), получаем

$$F(r) = - \frac{2t}{r} \cdot \frac{d\Phi}{dt}. \quad (93)$$

Уравнение (93) дает возможность найти функцию распределения следующим путем: из цилиндра, в котором помещена спокойно отстаивающаяся суспензия, пипеткой отбирают пробы с определенной постоянной глубины  $H$  через различные промежутки времени  $t$ . Определяя в отобранных пробах содержание сухого вещества  $M$ , легко найти функцию распределения, если для вычисления размеров частиц использовать уравнение Стокса. Очевидно, что  $\Phi$  можно выразить как

$$\Phi = \frac{C}{C_0},$$

где  $C$  — концентрация дисперсной фазы в момент времени  $t$  и  $C_0$  — концентрация в начальный момент.  $d\Phi$ , следовательно, эквивалентно  $dM$ .

2. Подобным же образом можно установить зависимость изменения плотности оседающей суспензии от высоты оседания  $H$  при определенном времени ( $t = \text{const}$ ).

В этом случае

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial H}\right)_t = -\frac{1}{2} K \sqrt{\frac{1}{t}} \cdot C_0 \frac{D-D'}{D} \cdot F(r).$$

Так как согласно (8)

$$K \sqrt{\frac{1}{t}} = \frac{r}{\sqrt{H}}$$

и

$$\varphi_0 = D' + C_0 \frac{D-D'}{D},$$

мы имеем

$$F(r) = -\frac{2}{\varphi_0 - D'} \cdot \frac{H}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H}, \quad (94)$$

или, обозначая

$$\frac{\varphi(H) - D'}{\varphi_0 - D'} = \Phi',$$

получаем

$$F(r) = \frac{2H}{r} \cdot \frac{d\Phi'}{dH}. \quad (95)$$

Здесь  $\Phi' = \frac{C}{C_0}$ , как и в предыдущем случае.

Очевидно, что, определяя концентрацию дисперсной фазы суспензии методом одновременного отбора проб с разной глубины оседающей суспензии, или же, проще, оптическим методом (применив к суспензиям законы поглощения или рассеяния света) через определенный промежуток времени после начала оседания, и пользуясь для вычисления эквивалентных радиусов частиц уравнением Стокса, мы на основании (94) и (95) находим функцию распределения.

3. Рассмотрим теперь изменение гидростатического давления  $\pi$  столба суспензии высотой  $H$  со временем.

Очевидно, что

$$\pi = \int_0^H \varphi dH. \quad (96)$$

или

$$\pi = \int_0^H \left[ D' + C_0 \frac{D-D'}{D} \cdot \int_0^r F(r) dr \right] dH.$$

Гидростатическое давление столба оседающей суспензии, очевидно, определяется высотой оседания и временем, т. е.

$$\pi = f(H, t).$$

Частная производная  $\frac{\partial \pi}{\partial t}$  будет

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = C_0 \frac{D - D'}{D} \int_0^H F(r) \frac{dr}{dt} \cdot dH. \quad (97)$$

Вторая производная

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = C_0 \frac{D - D'}{D} \int_0^H \left[ F(r) \frac{d^2 r}{dt^2} + F'(r) \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \right] dH$$

Согласно (8)

$$r = K \sqrt{H \cdot t}^{-\frac{1}{2}}$$

и

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{2} K \sqrt{H \cdot t}^{-\frac{3}{2}}.$$

Подставляя из (8), получаем

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{r}{t} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{3}{4} \frac{r}{t^2}.$$

Так как далее (согласно 8)

$$\frac{r^2 t}{K^2} = H$$

и

$$dH = \frac{2}{K^2} t r dr$$

( $t$  здесь постоянная величина), мы можем написать

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = C_0 \frac{D - D'}{D} \int_0^H \left[ F(r) \cdot \frac{3}{4} \frac{r}{t^2} + F'(r) \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{r^2}{t^2} \right] \frac{2}{K^2} t r dr.$$

или

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = C_0 \frac{D - D'}{D} \int_0^H \frac{F(r) \cdot 3r^2 + F'(r) r^2}{2tK^2} dr.$$

или

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = C_0 \frac{D - D'}{D} \cdot \frac{1}{2tK^2} \int_0^H d \left[ r^2 F(r) \right] = C_0 \frac{D - D'}{D} \cdot \frac{1}{2tK^2} \cdot r^2 F(r).$$

Имея в виду, что

$$\frac{r^2 t}{K^2} = H,$$

находим

$$F(r) = \frac{2D}{D - D'} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{t^2}{rH} \frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2}. \quad (98)$$

При  $t = 0$  гидростатическое давление равно

$$\pi_0 = HD' + C_0 H \frac{D - D'}{D}; \quad (99)$$

при  $t = \infty$ 

$$\pi_\infty = HD'.$$

Тогда

$$\pi_0 - \pi_\infty = C_0 H \frac{D - D'}{D},$$

или

$$C_0 = \frac{(\pi_0 - \pi_\infty) D}{H(D - D')}.$$

Тогда

$$F(r) = \frac{2}{\pi_0 - \pi_\infty} \cdot \frac{t^2}{r} \cdot \frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2}. \quad (100)$$

Обозначая

$$\frac{\pi(t) - \pi_\infty}{\pi_0 - \pi_\infty} = \Pi$$

и получив вторую производную

$$\frac{d^2 \Pi}{dt^2} = \frac{\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2}}{\pi_0 - \pi_\infty},$$

находим окончательно

$$F(r) = \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2 \Pi}{dt^2}. \quad (100a)$$

При помощи уравнения (100a) можно найти функцию распределения, если наблюдать изменение гидростатического давления столба суспензии



со временем. Основанные на этом принципе приборы для седиментометрического анализа (см. ниже) обычно представляют собой сообщающиеся сосуды, причем в одном из колен такого сосуда находится исследуемая суспензия, в другом — чистая дисперсионная среда или какая-либо другая жидкость. Разность уровней жидкостей в обоих коленах прибора (вследствие разницы плотностей суспензии и дисперсионной среды) и ее изменение в процессе оседания дисперсной фазы суспензии дают возможность найти функцию распределения частиц по размерам.

4. Можно также исследовать кинетику оседания дисперсной фазы суспензии и другими путями, в частности, наблюдая за изменением веса погруженного в суспензию тела со временем.

Поместим в суспензию твердый цилиндр площадью поперечного сечения  $f$ , который весит в воздухе  $P$  г, так, чтобы верхний конец цилиндра совпадал с поверхностью жидкости. Тогда вес цилиндра в суспензии  $W$  будет равен

$$W = P - fH\varphi. \quad (101)$$

Так как по мере оседания суспензии ее плотность  $\varphi$  будет уменьшаться, очевидно, что вес цилиндра соответственно будет возрастать. Наблюдая за изменением веса цилиндра во времени, мы можем получить кривую распределения суспендированного вещества из значений второй производной веса по времени.

Введем в уравнение (101) гидростатическое давление

$$W = P - f\pi. \quad (101a)$$

Найдя теперь вторую производную по времени

$$\frac{d^2W}{dt^2} = -f \frac{d^2\pi}{dt^2}$$

и подставляя ее в ранее найденное выражение для  $F(r)$ ,

$$F(r) = -\frac{2D}{D-D'} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{t^2}{rfH} \cdot \frac{d^2W}{dt^2}, \quad (102)$$

так как

$$W_\infty = P - HfD',$$

и согласно (99) и (101a)

$$W_0 = P - f \left( HD' + C_0 H \frac{D-D'}{D} \right),$$

то

$$W_\infty - W_0 = C_0 f H \frac{D-D'}{D},$$

и если обозначить

$$W = \frac{W(t) - W_\infty}{W_\infty - W_0}$$

и найти аналогично предыдущему вторую производную от  $W$  по времени, то при подстановке в (102) получаем

$$F(r) = -\frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2W}{dt^2}. \quad (103)$$

Согласно уравнению (103), для нахождения  $F(r)$  можно применять методы, основанные на изменении веса поплавка, используя весы Мора — Вестфала, ареометры и другие типы гидростатических приборов.

5. Для нахождения функции распределения можно использовать также принцип измерения гидростатического давления на различной глубине в оседающей суспензии через определенное время отстаивания ( $t = \text{const}$ ).

Согласно (96)

$$\pi = \int_0^H \varphi dH.$$

Найдем вторую производную от  $\pi$  по глубине  $H$  столба суспензии

$$\frac{d^2\pi}{dH^2} = \frac{d\varphi}{dH},$$

тогда в соответствии с (98)

$$F(r) = \frac{2D}{D-D'} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{H}{r} \cdot \frac{d^2\pi}{dH^2}. \quad (104)$$

Используя этот принцип, Оден предложил оригинальный прибор, представляющий собой цилиндр для оседания, на различной высоте от дна которого имеется 10 манометрических трубок для определения гидростатического давления оседающей суспензии на различной глубине. Это — единственный известный прибор, построенный на этом принципе. Вследствие неудобств, связанных с наполнением манометрических трубок и цилиндра для оседания различными жидкостями, этот прибор не нашел распространения.

6. Рассмотрим теперь последний из наиболее важных методов — метод накопления на чашке гидростатических весов осадка суспендированного вещества в процессе оседания суспензии (аналогично вышерассмотренному принципу Шлезинга).

Пусть  $a$  обозначает вес суспендированного продукта в жидкости (дисперсионной среде), выпавшего на чашку гидростатических весов к моменту времени  $t$ , и  $a_\infty$  — полный вес осадка, выпавшего из всего объема рассматриваемого цилиндра суспензии площадью поперечного сечения  $f$  (площадь чашки весов) и высотой  $H$ . Очевидно, что

$$a_\infty = a + fH\varphi_t - fHD' \quad (105)$$

для каждого момента времени.

Так как  $H\varphi = \pi$  — гидростатическому давлению столба суспензии, то

$$a_\infty = a + f(\pi - HD')$$

и

$$a = a_{\infty} - f(\pi - HD'). \quad (106)$$

Вторая производная по времени будет

$$\frac{d^2a}{dt^2} = -f \frac{d^2\pi}{dt^2}.$$

Подставляя в ранее полученное уравнение (98), имеем

$$F(r) = \frac{2D}{D - D'} \cdot \frac{1}{C_0} \cdot \frac{t^2}{r/H} \cdot \frac{d^2a}{dt^2}.$$

Имея в виду, что

$$C_0 f H \frac{D - D'}{D} = a_{\infty},$$

и обозначая

$$\frac{a}{a_{\infty}} = A.$$

получаем окончательно

$$F(r) = - \frac{2t^2}{r} \frac{d^2A}{dt^2}. \quad (107)$$

Это уравнение, предложенное Цейлоном в Одене,<sup>44</sup> дает право строить кривую распределения на основании данных наблюдения за накоплением осадка на чашке седиментометрических весов.

Полученные уравнения лежат в основе многочисленных методов и приемов седиментометрического анализа, обзор которых дается ниже.

Приведенным теоретическим обзором возможностей седиментометрических определений при использовании различных физических принципов, принадлежащих в основном Одегу, конечно, не ограничиваются рамки методики седиментометрического анализа. В настоящее время очевидно, что принципиально могут быть использованы и другие пути наблюдения за скоростью оседания дисперсной фазы суспензий. Некоторые авторы, независимо от Одена или в развитее его выводов, дали теории построения седиментометров на иных принципах по сравнению с изложенными. Среди этих авторов следует особо отметить Глушкова.<sup>47</sup> В интересной работе Путилова,<sup>48,49</sup> посвященной теории седиментометрического анализа, некоторые из изложенных здесь оденовских положений оригинально развиты и даны в несколько ином виде.

В частности, Путиловым показано, что избыток гидростатического давления столба суспензии  $\pi$  по сравнению с гидростатическим давлением столба такой же высоты  $H$  чистой дисперсионной среды является однородной функцией высоты и времени

$$\pi = H \frac{d\pi}{dH} + t \frac{d\pi}{dt}. \quad (108)$$

В работе Путилова разобраны также различные случаи распределения суспендированного вещества.

## Литература

1. G. G. Stokes. Math. a. Physic. Papers, 3, 59, 1880.
2. A. Einstein. Ann. d. Phys., 19, 289, 1906; см. также А. Эйнштейн. Новое определение размеров молекул; А. Эйнштейн и М. Смолуховский. Сб. Броуновское движение, 1936.
3. М. Смолуховский. Три доклада о диффузии, броуновском молекулярном движении и коагуляции коллоидных частиц.
4. А. Эйнштейн и М. Смолуховский. Сб. Броуновское движение, 1936.
5. T. Svedberg. Die Existenz der Moleküle. 1912.
6. Э. Гатчек. Вязкость жидкостей. ГТТИ, М. — Л., 1932; Г. Барр. Вискозиметрия. ГОНТИ, 1938.
7. I. Newton. Matemat. Principles of Natural Philosophy. Book II.
8. J. Finkey. Die wissenschaftlichen Grundlagen der nassen Erzauflösung. Berlin, 1924.
9. П. В. Лященко. Гравитационные методы обогащения, М., 1940, с. 21.
10. A. Allen. Phil. Mag., 55, 323, 519, цит. по Лященко (9).
11. C. W. Osenn. Ark. Mat. Astron. Fys., 6, N 1910; 7, N 9—12, 1911; 9, N 16, 1913, цит. по Gessner (27).
12. Л. Шиллер. Движение жидкостей в трубах. М., 1936.
13. Rayleigh. Phil. Mag., 36, 365, 1893.
14. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., № 4—5, 436, 1946.
15. E. Schöne, Z. f. analyt. Chem., 7, 30, 1868.
16. S. Oden. Int. Mitt. f. Bodenkunde, 5, 261, 1915.
17. П. В. Лященко. Гравитационные методы обогащения. М., 1940, с. 14.
18. Herman Rinde. The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols. Upsala, 1928.
19. Уайтлоу-Грей и Паттерсон. Дым (исследование в области аэродисперсных систем), 1934, с. 89.
20. Pzibrgham. Wien. Ber., 121; 1889, 1912.
21. A. H. M. Andraassen. Koll. Z., 48, 175, 1929.
22. П. В. Лященко. Гравитационные методы обогащения. М., 1940, с. 41.
23. E. Cunningham. Proc. Roy. Soc. (A) 88, 357, 1910.
24. Р. Милликен. Электроны (+ и -), протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи. ГОНТИ, М., 1939.
25. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, М., 1940.
26. J. Weysenhoff. Abhandl. über die theoret. Physik. Leipzig, 1907.
27. H. Gessner. Die Schlammanalyse. Leipzig, 1931.
28. H. A. Lorentz. Abhandl. über die theoret. Physik, 1, 23, 1906.
29. R. Ladenburg. Ann. d. Phys., 22, 287, 1907; 23, 447, 1907.
30. A. Westgren. Ann. d. Phys., 52, 308, 1917.
31. H. D. Arnold. Phil. Mag., 22, 755, 1911.
32. H. Faxen. Ann. d. Phys., 63, 581, 1920; 68, 89, 1922.
33. H. Liebster u. L. Schiller. Physikal. Ztschr., 25, 670, 1924.
34. Munroe. Trans. Am. Inst. of Min. Eng., 17, 643, 1888.
35. Lunnon. Proc. Roy. Soc., (A) 118, 680, 1928.
36. J. Stock. Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau, A, 19, 1911, цит. по Hahn'y (25).

37. Г. Барр. Вискозиметрия, ГОНТИ, М., 1938
38. Э. Гатчек. Вязкость жидкостей. ГТТИ, 1932.
39. W. R u b c z y n s k i. Anzeiger d. Akad. Krakau, 40, 1911.
40. J. H a d a m a r d. Compt. rend., 152, 1735, 1911; 154, 109, 1912.
41. J. N o r d l u n d. Exp. Studien über Quecksilbersole. Diss., Upsala, 1918.
42. C. S. R o b i n s o n. Ind. a. Eng. Chem., 18, 869, 1926.
43. S v e n O d e n. Koll. Z., 18, 33, 1916.
44. S v e n O d e n. Sedimentation Analysis and its Application to the Physical Chemistry of Clays and Precipitates; J. A l e x a n d e r. Coll. Chemistry, 1, 861, 1926.
45. S c h l e s i n g - p è r e. Compt. rend., 136, 1608, 1903; 137, 369, 1903.
46. H e r m a n R i n d e. The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols. Diss., Upsala, 1928.
47. В. Г. Г л у ш к о в. Труды Почвенного ин-та АН СССР им. Докучаева, в. 3—4, с. 330, 1927.
48. К. А. П у т и л о в. Журн. техн. физ., 2, 756, 1932.
49. К. А. П у т и л о в. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий под ред. П. А. Ребиндера, М., 1933, с. 60.
50. А. Н. Ф р у м к и н и В. Г. Л е в и ч. Acta Physicochimica URSS, 20, 769, 1945; 21, 193, 1946. Журн. физ. хим. 20, 953, 1947.
51. Т. А. К р ю к о в а. Журн. физ. хим., 20, 1179, 1946; 21, 365, 1947.

**АППАРАТУРА ДЛЯ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИХ  
ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

---

*Глава I*

**ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К АППАРАТУРЕ  
ДЛЯ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Вопрос о подыскании удобного и научно обоснованного метода изучения кинетики оседания суспензий и эмульсий связан прежде всего с характером изучаемого продукта, а также с требованиями, которые предъявляются к анализу в смысле точности и быстроты определений. Кроме этого, в условиях производственных и сельскохозяйственных лабораторий при выполнении седиментометрического анализа часто возникает целый ряд специфических трудностей, требующих особого подхода к выбору седиментометрической аппаратуры.

Эти трудности, с одной стороны, относятся к устранению влияния различных факторов, искажающих нормальный процесс седиментации частиц и отражающихся на точности работы самого прибора; с другой стороны, в условиях производственных лабораторий далеко не всегда удается достаточно эффективно применить тот или иной физический принцип устройства седиментометра. Часто осуществление простого принципа на практике приводит к созданию громоздкого, дорогостоящего и неудобного прибора, в лучшем случае пригодного лишь для использования в специально оборудованных лабораториях научно-исследовательских институтов.

Попытаемся кратко рассмотреть основные требования, которые необходимо предъявить к прибору для седиментометрических определений.

1. Основным требованием, которое должно быть предъявлено к любому современному прибору, в том числе и седиментометру, является обеспечение необходимой точности определений. Это требование само собой понятно; однако в данном случае необходимо уточнить, насколько конструкция седиментометра



позволяет устранить различные источники ошибок при определениях.

При седиментометрических определениях ошибки возникают, во-первых, в результате невыполнения условий применения законов оседания частиц к той или иной исследуемой суспензии; во-вторых, и это наиболее существенно, ошибки зависят от состояния дисперсной фазы в данной дисперсионной среде, иначе сказать, от устойчивости суспензии. Далее необходимо указать на влияние внешних факторов, нарушающих нормальный процесс оседания частиц, и, наконец, ошибки могут быть вызваны собственно недостатками конструкции приборов.

Следует также подчеркнуть, что прибор для седиментометрических определений должен иметь достаточные размеры, с тем, чтобы было полностью исключено влияние стенок на оседающие частицы, а также обеспечено равномерное движение частиц дисперсной фазы (без ускорения) на всем пути оседания частиц.

Что касается возможностей конструктивного устранения явлений коагуляции, резко искажающих результат седиментометрических определений, то они весьма ограничены и связаны главным образом с повышением чувствительности прибора, о чем будет сказано ниже. Высокочувствительный седиментометр дает возможность работать с малыми концентрациями дисперсной фазы, чем исключается влияние на результат определений ортокинетической коагуляции. Большое значение имеет также подбор для построения основных частей прибора неионогенных материалов (кварц, иенское стекло, благородные металлы и т. д.).

В целом ряде случаев при осуществлении прибора на основе какого-либо физического принципа появляются источники ошибок, связанные с особенностями аппаратуры. Так, например, применение ареометра в качестве прибора для седиментометрического анализа связано с опасностью возникновения грубых ошибок при отчетах плотности суспензии вследствие оседания частиц дисперсной фазы на поверхности груши. Приборы, основанные на отборе проб суспензии с определенной глубины, обладают недостатками, обусловленными нарушением спокойного оседания суспензии во время отбора пробы. Помимо этого необходимость в последнем случае выпаривания и сушки суспендированного материала с последующим взвешиванием полученного порошка может явиться также источником ошибок.

Таким образом, требование точности определений в значительной степени связано с конструкцией прибора. В современном приборе должны быть максимально использованы все

возможности для устранения источников ошибок, возникающих как в результате невыполнения условий применимости законов осаждения, так и в результате воздействия внешних факторов, или факторов, зависящих от особенностей исследуемой дисперсной системы.

2. Существенным требованием, которое также должно быть предъявлено к любому современному прибору, является его достаточная чувствительность. Как уже упоминалось, в случае седиментометрических определений высокая чувствительность прибора дает возможность работать с разбавленными суспензиями, содержащими минимальное количество дисперсной фазы. Помимо этого, большое значение имеет и возможность работы с малыми объемами суспензии, что, конечно, в первую очередь определяется чувствительностью прибора.

Повышение чувствительности седиментометров может быть достигнуто, с одной стороны, применением в качестве основных узлов прибора чувствительных весов или других чувствительных измерительных приборов, с другой стороны, использованием оптических отсчетных приспособлений, микроскопов, чувствительных электроизмерительных приборов и т. д.

Необходимо заметить, что в некоторых случаях слишком высокая чувствительность прибора может привести к неожиданным ошибкам, вызываемым главным образом внешними факторами. Излишне чувствительный седиментометр регистрирует не только общий ход процесса осаждения дисперсной фазы, но и различные изменения, происходящие в суспензии, например, при возникновении ничтожных местных конвекционных потоков, или изменения плотности среды, в связи с чем при каждом отсчете вносится неучитываемая ошибка. Поэтому требование чувствительности должно быть в данном случае ограничено необходимыми разумными рамками возможной точности определений.

3. Дальнейшим требованием к прибору для седиментометрических определений является простота конструкции и связанное с этим удобство работы с ним. Стремление к усовершенствованию прибора и особенно распространенное в наше время стремление к автоматизации его работы очень часто приводят к нежелательным и ничем не оправдываемым усложнениям его конструкции. Некоторые из описанных в литературе седиментометрических аппаратов, доведенные до высокой степени совершенства, являются одновременно настолько сложными и громоздкими, что их воспроизводство даже в хорошо оборудованных лабораториях представляет серьезные затруднения. Поэтому в связи с требованием простоты конструкции надо

отметить и требование доступности прибора и возможности его воспроизводства в любой лаборатории, конечно, в том случае, если прибор рассчитан на массовое распространение.

Размеры прибора и его отдельных деталей, компоновка деталей в одной общей конструкции имеют немаловажное значение. Многие из известных и распространенных приборов для седиментометрического анализа, хорошо выполненные с конструктивной точки зрения, обладают рядом серьезных дефектов, связанных с недостаточно продуманной компоновкой деталей и ограничивающих применение прибора.

С выполнением требования простоты конструкции и удобства пользования приборами тесно связано также наличие в приборе хрупких стеклянных и металлических деталей, как, например, стеклянных чашечек и подвесов, кранов, отсчетных припаянных трубок, и пр.

4. Одним из важных требований к аппаратуре для седиментометрических измерений является возможность осуществления анализа в кратчайшее время. Как мы уже видели, время, затрачиваемое на отдельный анализ, зависит от дисперсности изучаемого продукта и от высоты оседания, избираемой в каждом отдельном случае. Выше указывалось также на необходимость в случае высокодисперсных материалов ограничения высоты оседания минимальной величиной, обеспечивающей достаточную точность определений. Помимо этого, необходимо стремиться к исключению в процессе анализа всевозможных дополнительных операций, не связанных собственно с определением скорости оседания частиц. К числу подобных операций относятся, например, уже упоминавшаяся выше сушка и взвешивание отдельных проб осадков в приборах, построенных на принципе отбора проб. Эти операции настолько увеличивают время отдельного определения, что на выполнение анализа приходится затрачивать целые дни.

В современных автоматически работающих седиментометрах время, затрачиваемое наблюдателем на выполнение дополнительных операций и на обслуживание прибора в процессе определения, сведено к минимуму. Наблюдатель должен лишь приготовить суспензию, поместить ее в цилиндр для осаждения, взболтать ее и привести прибор в действие. Весь процесс седиментации и его окончание регистрируются автоматически, почему при работе с таким прибором нет необходимости затрачивать время на отсчеты и другие операции. Наряду с автоматическими приборами существуют седиментометры, которые требуют постоянного внимания наблюдателя в процессе оседания суспензии. В некоторых случаях выполняемые при анализе операции

оказываются весьма кропотливыми и требуют значительной затраты времени.

5. Одновременно с перечисленными требованиями следует упомянуть и о необходимости обеспечения независимости получаемых при определениях данных от наблюдателя.

В целом ряде случаев, в особенности при применении приборов с отсчетными приспособлениями, от наблюдателя зависят правильный выбор момента для отсчета и точное фиксирование положения отсчетного приспособления в момент отсчета. Хотя при большом числе отсчетов в процессе анализа возникающие при этом естественные ошибки в известной степени взаимно компенсируются, следует все же указать, что у некоторых наблюдателей имеются определенные индивидуальные тенденции производить отсчеты с ошибками в одну сторону.

Поэтому с точки зрения устранения ошибок, связанных с индивидуальными особенностями наблюдателя, всегда желательно применение автоматических приборов. В тех, однако, случаях, когда автоматизация прибора не может быть реализована (в полевых условиях), приходится мириться с отмеченными недостатками. К счастью, надо заметить, что ошибки, зависящие от наблюдателя, как правило, невелики и обычно не выходят за пределы допустимых отклонений в точности седиментометрических определений. В качестве такого допустимого отклонения анализа в литературе обычно приводится цифра в 2%. Тем не менее из перечня задач, стоящих перед конструктором седиментометрической аппаратуры, задача устранения ошибок, зависящих от наблюдателя, не может быть изъята, как и задача устранения всяких иных источников ошибок.

6. Из ряда специальных требований к седиментометрической аппаратуре отметим здесь необходимость обеспечения возможности работы с дисперсными системами, содержащими частицы, размеры которых меняются в широком интервале. Выполнение этого требования зависит в обычных приборах от избранной высоты оседания частиц дисперсной фазы и возможности ее варьирования от случая к случаю.

В приборах с длинными стандартными трубками для оседания (например, в приборе Вигнера, в котором трубка для оседания имеет длину около 1 м), очевидно, имеется возможность работы с материалами различной степени дисперсности; однако в таких приборах имеет место излишняя затрата времени при седиментометрировании высокодисперсных продуктов, когда целесообразно ограничиться в несколько раз меньшими высотами оседания.

С другой стороны, в некоторых типах цилиндров для отбора проб (см. ниже), имеющих небольшую, также стандартную, высоту, исключается возможность анализа относительно грубодисперсных порошков.

Очевидно, что наиболее удачным решением вопроса о размерах цилиндра для оседания суспензии в седиментометрах является осуществление возможности варьирования высоты оседания в широком интервале, начиная от 1 м до нескольких см. Этим достигается, с одной стороны, необходимая точность при работе с грубодисперсными суспензиями и, с другой стороны, экономия времени при исследовании высокодисперсных суспензий. Понятно, что в последнем случае, т. е. при малых высотах оседания, должна быть обеспечена достаточная чувствительность отсчетного приспособления.

Рассмотренные выше математические основы нахождения функции распределения дают общее представление о возможных путях создания соответствующей аппаратуры. Хотя все эти пути принципиально и равноценны, их практическое осуществление приводит к созданию далеко не равноценных приборов. Это объясняется не только специфическими особенностями каждого физического принципа, положенного в основу конструкции прибора, но и тем, что применение отдельных методов к исследованию суспензий и эмульсий сопряжено с рядом ограничений в использовании возможностей, предоставляемых данным физическим принципом.

В настоящем кратком обзоре основных приборов для седиментометрического анализа мы остановимся лишь на описании и оценке главных типов приборов, указывая на их видоизменения постольку, поскольку эти видоизменения дают существенные преимущества по сравнению с основным типовым прибором. Здесь не могут быть рассмотрены все многочисленные и разнообразные аппараты, предлагавшиеся и применявшиеся в течение последнего столетия для седиментометрических определений и для исследования различных свойств дисперсных систем.

## Глава 2

### МЕТОДЫ ОТМУЧИВАНИЯ (ШЛАММОВЫЙ АНАЛИЗ)

Наиболее простой задачей, которая может быть поставлена при седиментометрическом анализе, является определение в изучаемой суспензии процентного содержания двух фракций с размерами частиц, большими определенного пограничного «критического» значения. Эта задача решается обычно путем



отмучивания суспензии, т. е. отделения из ее дисперсной фазы фракции с размерами частиц, меньшими критического значения.

Представим себе цилиндр, наполненный хорошо размешанной полидисперсной суспензией. Если оставить суспензию спокойно оседать в течение некоторого времени  $t$ , соответствующего прохождению частицами критического размера (эквивалентного радиуса  $r_k$ ) расстояния  $H$  от поверхности, то очевидно, что выше уровня  $H$  в суспензии уже исчезнут частицы с эквивалентными радиусами, большими  $r_k$ . Слив осторожно жидкость, находящуюся выше уровня  $H$ , мы получим суспензию, уже не содержащую частиц этих размеров. Однако оставшаяся в цилиндре часть суспензии, в которой сосредоточены теперь все грубодисперсные частицы, оседающие со скоростью

$$V \geq \frac{H}{t},$$

может содержать еще значительное количество мелких частиц с эквивалентными радиусами, меньшими, чем  $r_k$ , частично осевшими одновременно с грубыми частицами из ближайших к уровню  $H$  слоев. Отделить большую часть этих частиц от грубых фракций, очевидно, можно путем многократного повторения операции размучивания при тех же самых значениях высоты и времени оседания. Не трудно убедиться, однако, что при этом практически невозможно достигнуть совершенно полного разделения обеих фракций, так как для каждой мондисперсной части фракции остается действительным уравнение

$$q_0 = \frac{P_0 V t}{H}, \quad (71)$$

причем в данном случае  $H$  и  $t$  представляют собой избранные для размучивания высоту и время. Таким образом,

$$V_k = \frac{H}{t},$$

т. е.  $V_k$  выражает скорость оседания частиц с эквивалентными радиусами  $r_k$ .

Очевидно, что для данного случая уравнение (71) можно переписать в виде

$$q_0 = \frac{P_0 V}{V_k},$$



или, так как

$$V = cr^2, \quad (8)$$

то

$$q_0 = P_0 \left( \frac{r}{r_k} \right)^2.$$

Количество частиц данного радиуса  $r$ , остающихся еще в грубой фракции после  $n$ -ного размучивания, очевидно, будет

$$q_0 = P_0 \left( \frac{r}{r_k} \right)^{2n},$$

откуда

$$n = \frac{\lg q_0 - \lg P_0}{2 \lg \left( \frac{r}{r_k} \right)}. \quad (109)$$

Число необходимых размучиваний  $n$ , определяемое по уравнению (109), можно вычислить, задавшись определенной степенью полноты разделения фракций. Если, например, желательнее определить, сколько раз должна быть повторена операция размучивания при необходимости отделить частицы, по размерам на 5% меньшие  $r_k$ , так, чтобы в грубой фракции их оставалось не более 2%, то, очевидно,  $2 = 100 \cdot (0.95)^{2n}$ , откуда

$$n = \frac{\lg 2 - 2}{2 \lg 0.95} = 55.$$

Отсюда ясно, насколько громоздкой является работа по размучиванию суспензии.

Для получения полной кривой распределения по массе частиц методом отмучивания необходимо разделить дисперсную фазу суспензии на некоторое число фракций. Чем больше будет выделено фракций, иначе сказать, чем уже будут интервалы дисперсности отдельных фракций, полученных в результате размучивания, тем точнее кривая распределения будет отражать реальную картину относительного содержания частиц различных размеров в суспензии. Таким образом, полный седиментометрический анализ методом отмучивания требует многократного повторения описанных операций разделения суспензии на две части при варьировании высоты и времени оседания в зависимости от размеров частиц, которые желательнее отделить из суспензии.

К этому следует добавить, что определение содержания отделенных при размучивании фракций производится обычно

путем их обезвоживания и сушки, а затем взвешивания полученного порошка. Естественно, что все эти операции помимо чрезвычайной трудоемкости, необходимости наличия значительного количества посуды большого объема и затруднений, связанных с переливанием больших количеств воды, могут при недостаточной тщательности выполнения привести к значительным ошибкам. Так, операции сушки и взвешивания могут при-

вести к ошибкам, не стоящим ни в какой связи с основной ошибкой метода — недостаточной полнотой разделения, которую, как мы видели, возможно учесть по уравнению (109).

Сливание суспензии, особенно содержащей тонкие фракции, должно быть выполнено с предосторожностями. Согласно исследованиям Кена,<sup>2</sup> вблизи сливного отверстия при сливании наблюдаются завихрения жидкости, которые могут привести к засорению отделяемых тонких фракций грубыми частицами, скорость оседания которых больше  $V_*$ . Такие завихрения в особенности вероятны в тех случаях, когда сливные отверстия устроены сбоку цилиндра.

Метод отмучивания является старейшим методом седиментометрического анализа. Известны многочисленные модификации<sup>3,4</sup> приборов, предложенные за истекшее столетие. Не останавливаясь

на них подробно, укажем лишь, что лучшим из известных в настоящее время приборов для размучивания суспензий следует признать цилиндр Сабанина,<sup>5</sup> снабженный сифоном особого устройства (рис. 29). Простота и удобство пользования этим прибором обеспечили ему широкое распространение как в почвоведческих, так и в заводских лабораториях.

Основным недостатком приборов для размучивания является неполнота разделения фракций вследствие завихрений, возникающих в процессе сливания и связанного с этим засорения отделяемых при сливе фракций более грубыми частицами. Поэтому уже с давних пор делались попытки устранить этот недостаток. Лучшим решением вопроса следовало бы, очевидно, признать конструкцию прибора с сифоном, обеспечивающим слив из самых верхних слоев суспензии, т. е. сифона, перемещающегося в процессе слива сверху вниз до определенной глубины,

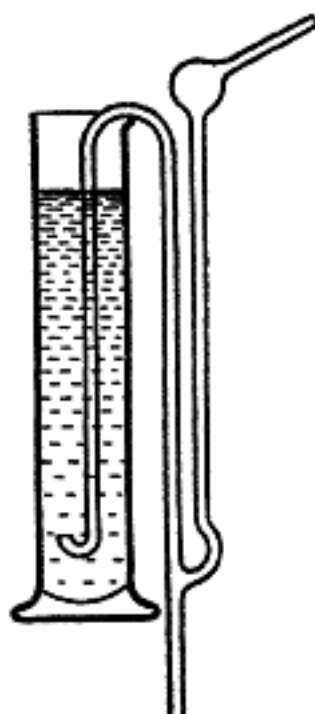


Рис. 29. Цилиндр с сифоном Сабанина

заданной при отмучивании. При таком устройстве опасность засорения фракций грубыми примесями была бы почти полностью устранена. До сих пор, однако, такое устройство не предложено.

Еще в 1871 г. Кноп <sup>6</sup> предложил аппарат, имеющий несколько сливных отверстий, расположенных на разной высоте сбоку цилиндра для отмучивания, на равном расстоянии друг от друга. Согласно Кнопу, при размучивании суспензии в его приборе верхний кран открывается через 5 мин. после начала отстаивания суспензии, второй — через 10 мин., третий — через 15 мин. и т. д. Затем осевшая часть суспензии (из нижнего объема цилиндра, ниже последнего крана) снова взмучивается, и операция повторяется еще и еще раз до полного осветления суспензии.

Операции при помощи такого рода приборов весьма громоздки и требуют длительного времени для выполнения. При многократном размучивании объем отделяемых фракций суспензии сильно увеличивается с увеличением числа операций размучивания. Время же, затрачиваемое на размучивание, часто не оправдывает цели — определения содержания в суспензии частиц, меньших и больших избранного критического размера. Поэтому с давних пор делались попытки построить аппараты для размучивания, в которых можно было бы осуществить полное отделение одной фракции от другой без повторения операции.

Решение этого вопроса возможно двумя путями. С одной стороны, можно построить прибор, основанный на принципе раздельного оседания частиц полидисперсной системы в чистой дисперсионной среде (так называемой пустой жидкости), с другой стороны, очевидно, возможно использовать метод

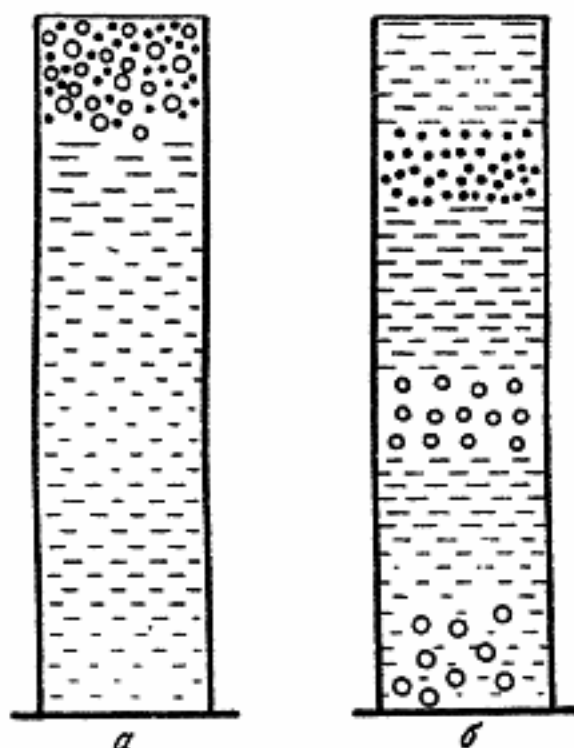


Рис. 30. Оседание полидисперсной суспензии в «пустой» дисперсионной среде.

а — начальный момент; б — через некоторое время после начала оседания

отмывания частиц в текущем потоке дисперсионной среды (наподобие отмывания песка на песчаных отмелях рек).

Если в начале размучивания концентрированную полидисперсную суспензию внести в верхний слой чистой дисперсионной среды, находящийся в цилиндре для оседания (рис. 30, а), то очевидно, что благодаря различной скорости оседания частиц различных размеров через некоторое время наступит своеобразное распределение частиц по высоте слоя дисперсионной среды (рис. 30, б). При этом частицы малых размеров останутся в верхних слоях жидкости, в то время как крупные частицы за это же время успеют осесть на дно или будут находиться вблизи дна во взвешенном состоянии. При сливании жидкости с определенного уровня возможно полное отделение одной фракции от другой без повторения операции размучивания.

Кюль<sup>7,8</sup> использовал этот принцип при конструировании своего прибора для определения дисперсности и относительного содержания частиц цемента. Старый образец прибора Кюля представляет собой стеклянный цилиндр, снабженный десятью отрезками, расположенными сбоку на различной высоте на расстоянии 10 см друг от друга. В верхней части цилиндра имеется специальное приспособление из латуни с широким краем для помещения концентрированной суспензии перед опытом. В начале опыта этот кран открывается, и суспендированный материал попадает в верхний слой чистой («пустой») дисперсионной среды.

Сливание суспензии через боковые отверстия производится по прошествии избранного времени оседания последовательно, начиная с верхнего крана, причем после окончания сливания верхнего слоя немедленно открывается следующий кран. При вычислении эквивалентных радиусов по закону Стокса в качестве высоты берется соответствующее расстояние данного отверстия от поверхности жидкости.

В новом приборе Кюля 1929 г. (рис. 31) внесен ряд усовершенствований.<sup>8</sup> Так как в первоначальном приборе концент-

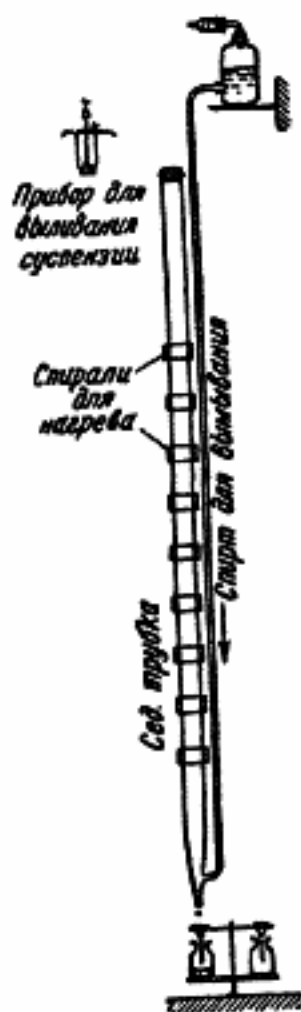


Рис. 31. Прибор Кюля. Новый образец

рированная суспензия, вводимая в цилиндр для оседания, резко увеличивала плотность жидкости в верхней части цилиндра и способствовала возникновению сильных конвекционных потоков, нарушающих равномерное оседание частиц вследствие перемешивания суспензии. Кюль применил в новом приборе принцип подогревания дисперсионной среды и вносимой в цилиндр для оседания концентрированной суспензии с тем, чтобы сгладить разницу в плотностях суспензии и холодной дисперсионной среды. Снаружи цилиндра для оседания (в данном случае — длинной трубки) в новом приборе Кюля намотано на разной высоте 10 никелиновых спиралей, подогреваемых при помощи электрического тока. Подогрев рассчитан так, что между нижней и верхней спиралью устанавливается постоянная разность температур в  $10^{\circ}$ . В верхней части цилиндра вследствие более высокой температуры нагрева верхней спирали температура суспензии примерно на  $20^{\circ}$  выше температуры спирта в нижней части цилиндра.

Описанное устройство в известной степени устраняет возникновение конвекционных потоков, вызываемых разностью плотностей жидкости в разных частях трубки для оседания. С целью избежания оседания вводимой в трубку концентрированной суспензии в виде комков Кюль видоизменил в новом приборе приспособление для выливания суспензии (рис. 31, наверху). Помимо этого, вместо прежних боковых сливных трубок в новом приборе Кюля введено устройство для вымывания спиртом оседающих на дно трубки частиц (дисперсионной средой при анализе цемента служит абсолютный спирт). По прошествии определенного времени оседания из запасного резервуара пускается ток спирта, который смывает осевшие частицы в склянки для проб, помещенные на вращающемся столике.

В начале опыта прибор заполняется абсолютным спиртом и прогревается. Затем, при помощи приспособления, изображенного на рис. 31 сверху, так называемого капсюля, в цилиндр вносится концентрированная суспензия, предварительно подогретая (при подогреве прибора капсюль с суспензией находится в верхней части цилиндра). Так как теперь плотность суспензии благодаря подогреву мало отличается от плотности спирта в нижней части цилиндра, внесенная суспензия хорошо распределяется в спирте и оседает отдельно, т. е. с большей скоростью оседают более грубые фракции, в то время как мелкие фракции остаются еще в верхних слоях спирта. Согласно данным Кюля, прибор работает вполне удовлетворительно, допуская разделение суспензии на несколько фракций. Использование прибора для разделения суспензии на три фракции,



чем обычно удовлетворяются практики при определении степени дисперсности цемента, позволяет ограничить время опыта 45 мин.

Таким образом, как следует из приведенного описания, в новом видоизменении прибора Кюля соединены два различных принципа: 1) отмучивания суспензии в «пустой» дисперсионной среде и 2) отбора проб осадка, который будет подробнее рассмотрен ниже. С практической точки зрения необходимость подогрева прибора в процессе опыта является крайне нежелательной, тем более, что она не достигает цели. Действительно, из описания вполне ясно, что температуру подогрева спирта весьма трудно контролировать. Несомненно также, что при рекомендуемой автором длительности опыта (45 мин. при разделении на три фракции) невозможно избежать теплообмена внутри суспензии при такой значительной разности температур в различных частях прибора. Таким образом, усовершенствования, внесенные Кюлем в новый прибор, не дают никакой гарантии устранения конвекционных потоков внутри жидкости.

С современной точки зрения применение вышеописанных приборов для полного седиментометрического анализа суспензий явно нецелесообразно. Отмеченные недостатки метода отмучивания в спокойной жидкости настолько существенны, что в большинстве случаев следует предпочесть использование иных более простых и изящных методов нахождения функции распределения дисперсных систем.

Следует, однако, отметить, что метод отмучивания является чрезвычайно важным технологическим методом и широко используется на практике при обработке различных порошков и суспензий. Достаточно указать на технологию получения абразивных материалов, типа так называемых минутников, чтобы оценить производственное значение метода при гранулометрической классификации подобных систем.

Единственным достоинством метода отмучивания в применении к дисперсионно-аналитической практике является возможность разделения исследуемой системы при его помощи на фракции с узкими интервалами дисперсности частиц. Потребность в подобном разделении имеется в тех лабораториях, которые осуществляют контроль производства гидравлической классификации, т. е. там, где анализ повторяет в миниатюре технологический процесс. Помимо этого, в ряде случаев практика встречается с задачами разделения многокомпонентных систем, содержащих частицы различной плотности, как, например, в почвоведении. Как известно, гидравлическое отмучивание значительно более выгодно, чем разделение поликом-



понентных продуктов сухим путем. Действительно, представим себе, что мы имеем порошок, состоящий из двух компонентов с плотностями, например, 4 и 2. Отношение плотностей составляет 2. Если же этот порошок суспендировать в воде, то вследствие потери в весе отношение разности плотностей  $D - D'$  составит

$$\frac{4-1}{2-1} = 3.$$

Таким образом, отношение увеличилось в полтора раза, что дает возможность гидравлическим путем разделить порошок на компоненты более полно.

С другой стороны, метод отмучивания является одним из важных вспомогательных приемов, используемых при подготовке суспензии к полному седиментометрическому анализу. Весьма часто, как, например, в уже упомянутом случае многокомпонентных систем, приходится сталкиваться с задачей выделения того или иного компонента из смеси для исследования его дисперсности. Метод отмучивания применяется также и для отделения грубых фракций, выходящих за пределы применимости закона Стокса, и т. д. Таким образом, при всех своих недостатках метод отмучивания в спокойной жидкости является весьма важным вспомогательным методом при обработке и исследовании разнообразных дисперсных систем и широко используется в дисперсионно-аналитической практике.

Мы уже упоминали выше о наличии второго пути разделения полидисперсного порошка на фракции — о так называемом отмучивании в текущей струе. Наряду с отмучиванием в спокойной жидкости этот путь приобрел большое значение как в соответствующих областях техники, так и в практике дисперсионного анализа.

Приборы и аппараты, построенные на принципе размучивания в текущей струе, весьма многочисленны и имеют длинную историю. Этот принцип использовался, вероятно, уже в древнейшие времена, во всяком случае, в средние века он широко применялся при отмывке золотого песка и для других целей. Начиная с второй половины XIX в., в практику вводится значительное число аппаратов, предложенных различными авторами для так называемого механического анализа почв. В конце столетия подобные приборы начали применяться и в других областях техники, связанных с контролем технологических процессов получения и обработки дисперсных систем. В настоящее время эти приборы, часто в весьма старых модификациях, находят применение главным образом в почво-

ведческих и технологических лабораториях для гранулометрической классификации полидисперсных и поликомпонентных порошков и суспензий.

Существует два типа приборов для отмучивания в текущей струе: первый тип — приборы, в которых использован принцип восходящего потока жидкости, во втором типе приборов отмучивание осуществляется в горизонтальном потоке жидкости.

Для дисперсионного анализа используется исключительно первый принцип, обладающий значительными преимуществами в отношении экономии применяемой для размучивания воды, а также большей компактности соответствующих лабораторных приборов.

Метод отмучивания в восходящем потоке наиболее удобен в применении для разделения грубых фракций полидисперсных порошков, скорость оседания которых в спокойной воде измеряется несколькими миллиметрами в секунду. Принцип разделения частиц различных размеров в восходящем потоке чрезвычайно прост. Представим себе шарообразную частицу из какого-либо материала, взвешенную в жидкости. Если эта жидкость перемещается с постоянной скоростью вверх, то скорость передвижения частицы будет представлять собой алгебраическую сумму скорости оседания части-

цы в спокойной жидкости под действием силы тяжести и скорости потока жидкости

$$V = V_{\text{част}} + (-V_{\text{жидк}}), \quad (110)$$

где  $V$  — суммарная скорость оседания частицы в потоке,

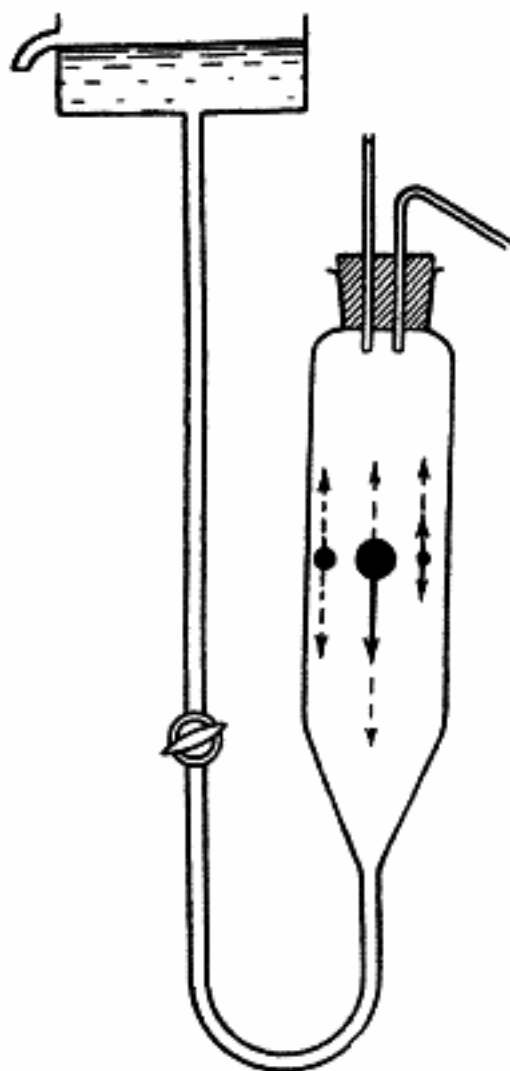


Рис. 32. Сложение скоростей движения частицы и жидкости при отмучивании в восходящем потоке

$V_{\text{част}}$  — скорость частицы в спокойной жидкости и  $V_{\text{жидк}}$  — скорость движения жидкости.

Возможно представить себе три случая при таком сложении скоростей (рис. 32). В первом случае скорость движения частицы больше скорости жидкости. Тогда частица будет оседать в потоке с суммарной скоростью, определяемой уравнением (110). Далее может иметь место обратный случай, когда скорость жидкости превышает скорость движения частицы. В этом случае частица будет уноситься потоком жидкости вверх и уйдет через некоторое время из рассматриваемого пространства. И, наконец, мыслим случай полного равенства скоростей частицы и жидкости. Очевидно, что при таких условиях частица будет обладать нулевой скоростью, т. е. будет оставаться во взвешенном состоянии на определенной неизменной высоте.

Таким образом, легко понять, что для разделения суспендированного материала на две фракции описанным путем необходимо лишь создать в цилиндре вертикальный поток жидкости (снизу вверх) с такой постоянной скоростью, которая была бы недостаточной для выноса из цилиндра частичек, больших определенного «критического» размера, и вместе с тем превышала бы скорость оседания частичек, меньших критического размера.

Расчет размеров аппаратуры для отмучивания в режиме процесса можно легко осуществить на основании уравнения (110). Так как  $V = \frac{H}{t}$ , уравнение (110) можно переписать, допуская, что частицы подчиняются закону Стокса, в виде

$$\frac{H}{t} = cr^2 - V_{\text{жидк}}, \quad (111)$$

где  $r$  — эквивалентный радиус частицы и  $c$  — константа закона Стокса.

Определяя время отмучивания, имеем

$$t = \frac{H}{cr^2 - V_{\text{жидк}}},$$

или, заменяя  $V_{\text{жидк}}$  скоростью движения частицы критического размера  $r_{\text{кр}}$ , получаем для времени размучивания

$$t = \frac{H}{c(r^2 - r_{\text{кр}}^2)}. \quad (112)$$

Естественно, что время, потребное для полного отделения частиц, больших и меньших критического размера, будет зависеть от заданной точности отделения. Гесснер<sup>1</sup> вычислил время, необходимое для полного отделения частиц различной дисперсности, отличающихся по размерам на 10 и на 1%. В этих расчетах использована формула Озеена (16), как более точная для грубодисперсной области. Данные расчета приведены в табл. 13.

На практике, однако, не пользуются вычисленными таким путем значениями времени отмучивания, а ведут процесс до осветления жидкости в цилиндре.

Табл. 13 показывает, что теоретически определяемое время размучивания, особенно для высокодисперсных частиц, довольно велико, и поэтому полный дисперсионный анализ методом отмучивания в восходящем потоке требует значительной затраты времени. Чтобы уменьшить это время, многие конструкторы аппаратуры, предназначенной в особенности для разделения тонких фракций, стремятся обычно уменьшить высоту цилиндров для отмучивания. Однако такое уменьшение высоты создает благоприятные условия для засорения отделяемых тонких фракций грубыми частицами. Поэтому применимость метода чаще всего ограничивается грубодисперсной областью, в которой возможна работа с цилиндрами достаточной длины.

Таблица 13

*Продолжительность размучивания*

Высота цилиндра для размучивания 36 см, плотность частиц 2.65. Вода при 20° в качестве среды

Степень точности		10%	1.0%
$r =$		0.9 $r_{кр}$	0.99 $r_{кр}$
$r_{кр}$	$V$ жидк. в см/сек	$t$	$t$
1000	9.67	1 м. 12 с.	12 мин.
500	6.66	1 » 30 »	15 »
200	3.76	2 » —	20 »
100	2.04	3 » 10 »	30 »
50	0.78	3 » 20 »	42 »
20	0.14	20 » —	3 ч. 38 м.
10	0.036	1 ч. 25 м.	14 час.
5	0.009	5 » 50 »	55.5 часа

Метод отмучивания в восходящем потоке обладает в общем теми же самыми недостатками и достоинствами, как и метод размучивания в спокойной жидкости. В данном случае особен-

но приходится считаться с необходимостью расхода больших количеств воды. Обычно размучивание ведется с применением водопроводной воды. Применение дистиллированной воды, так же как и других жидкостей, при анализах почти всегда исключено.

Следует отметить, что в отличие от размучивания в спокойной жидкости некоторые видоизменения метода восходящей струи дают возможность разделения полидисперсной суспензии сразу на несколько фракций. В самом деле, если поток жидкости, выходящий из верхней части цилиндра для отмучивания, направить в другой цилиндр аналогичного устройства, но более широкий, чем первый, то очевидно, что поскольку скорость потока в этом втором цилиндре будет меньшей, чем в первом, в нижней части цилиндра будут собираться частицы, скорость оседания которых больше скорости потока воды. Вводя вышедшую из второго цилиндра жидкость в третий цилиндр, еще более широкий, мы получаем возможность отделить еще одну фракцию, и т. д. Таким образом, в зависимости от поставленной задачи можно, применяя многоцилиндровые приборы с различными размерами цилиндров, осуществить разделение полидисперсного порошка на желаемое число фракций.

Многоцилиндровые (вернее, многовороночные) приборы появились в почвоведческих лабораториях очень давно, почти одновременно с одноцилиндровыми. Мы не можем приводить здесь подробного описания многочисленных приборов такого типа, предложенных за последние 100 лет и большей частью вышедших из употребления. Укажем лишь, что уже в середине прошлого столетия из многоцилиндровых и многовороночных приборов применялись: прибор Небея-Вольфа,<sup>1,6,9</sup> состоящий из четырех грушевидной формы воронок различного объема, прибор Дитриха,<sup>1,10</sup> состоящий из четырех наклонно поставленных цилиндров различного сечения и длины, и др. Современные многовороночные аппараты для отмучивания будут кратко описаны ниже.

Среди одновороночных приборов, обычно описываемых в соответствующих руководствах,<sup>1,6</sup> назовем аппараты Мюллера, Гильгарда и прибор Шене.<sup>1,8,11,12</sup> Несмотря на то, что этот последний прибор введен в практику более 80 лет назад, до настоящего времени он не потерял своего значения и с незначительными изменениями применяется в почвоведческих и производственных лабораториях. Таким образом, прибор Шене может считаться классическим.

Существенной особенностью прибора Шене (рис. 33) является воронка своеобразной вытянутой формы, постепенно

расширяющаяся кверху. В нижнюю, коническую, часть воронки через трубку диаметром 4—5 мм поступает вода, которая, поднимаясь вверх по воронке, постепенно замедляет свою скорость.

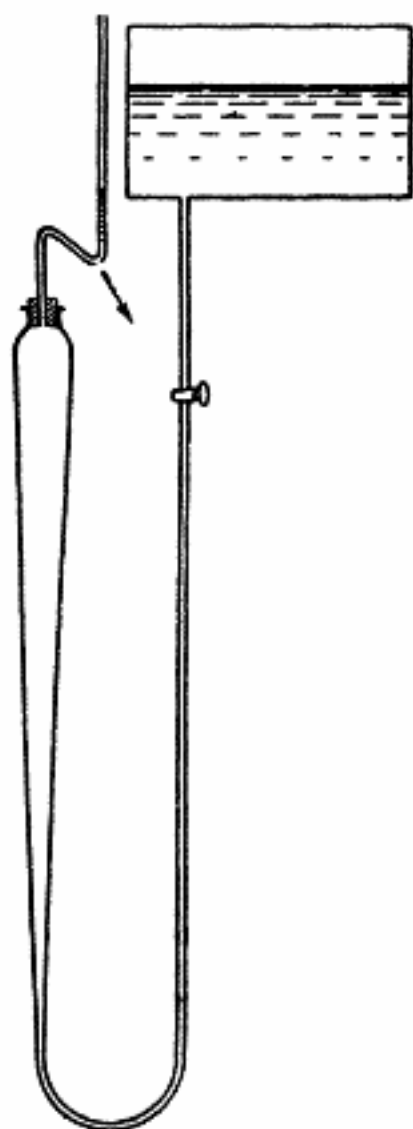


Рис. 33. Воронка Шене для отмучивания

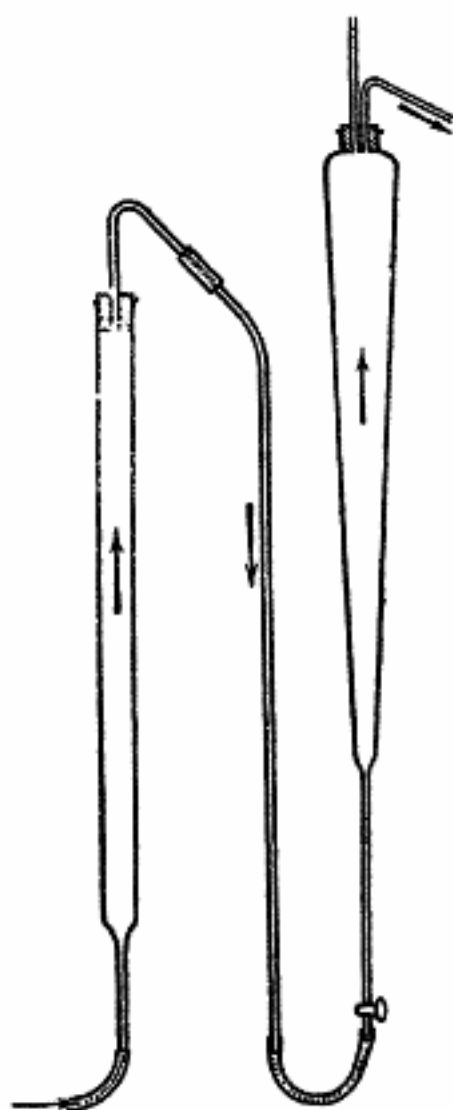


Рис. 34. Прибор Шене со вспомогательным цилиндром, приспособленным для слива и пьезометром

Длина конической части прибора составляет 50 см. Диаметр конуса в самом широком месте около 5 см. В верхней части конуса имеется цилиндрический участок длиной в 10 см.

Важной частью прибора служит пьезометр, представляющий собой зетобразно изогнутую барометрическую трубку с отверстием на одном из углов. Пьезометр служит, с одной



стороны, для контроля гидростатического давления воды в сосуде, иначе сказать, для установления и контроля необходимого режима скорости потока жидкости. С другой стороны, пьезометр одновременно является трубкой для слива прошедшей через прибор жидкости.

Во всех приборах для отмучивания в восходящем потоке совершенно необходимо обеспечение полного постоянства скорости потока воды через прибор во время опыта. При отсутствии строгого постоянства скорости или при изменении скорости во время анализа опыты теряют всякую цену. Поэтому старые типы прибора Шене снабжались специальным резервуаром для воды длиной 1 м, шириной 0.25 м и высотой 0.1 м. Такой резервуар обеспечивал постоянство скорости потока воды в приборе, так как изменение гидростатического давления столба воды при убыли воды было незначительным.

Следует упомянуть также, что Шене пользовался для расчетов размеров отмучиваемых частиц специально полученной им формулой, а не законом Стокса, как это принято в настоящее время. Исходя из закона Ньютона о гидростатическом давлении и сопротивлении, Шене получил следующее выражение, позволяющее определять размеры шарообразных частиц, отмученных в его приборе:

$$a = V^2 \frac{3z}{4g(D-1)}, \quad (113)$$

где  $a$  — диаметр шара;  $V$  — скорость потока воды в цилиндрической части воронки;  $z$  — коэффициент, зависящий от формы частиц;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $D$  — плотность дисперсного материала.

На основании этой формулы Шене получил следующее эмпирическое соотношение, которое, очевидно, не стоит в связи ни с первоначальной формулой, ни с законом Стокса, согласно которому скорость оседания частиц пропорциональна квадрату их размеров:

$$a = V^{\frac{3}{11}} \frac{0.518}{D-1} \text{ мм.} \quad (114)$$

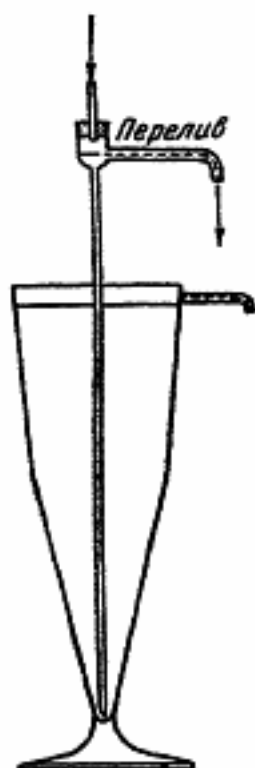


Рис. 35. Прибор Шульце для отмучивания

Согласно Шене, эта формула применима для интервала скоростей от 0.1 до 12 мм в 1 сек. и в области малых скоростей перекрывается законом Стокса.

Воронка Шене послужила прототипом для многих современных приборов для отмучивания в восходящей струе. Еще в 1882 г. Майер<sup>13</sup> ввел в нее некоторые улучшения и, в частности, изменил устройство пьезометра (рис. 34).

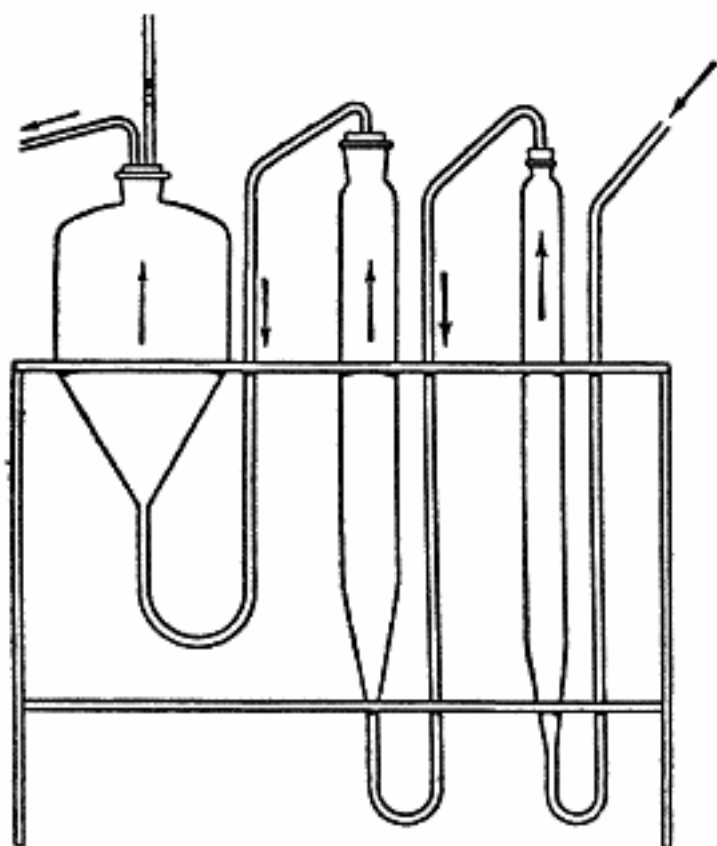


Рис. 36. Многовороночный прибор Копецкого для размучивания

Из других приборов, построенных на этом же принципе, упомянем об аппарате Шульце,<sup>1</sup> изображенном на рис. 35, а также о весьма похожем на него приборе Харткорта.<sup>1</sup> Оригинальное устройство для отмучивания, состоящее из двух воронок, предложено Томпсоном.<sup>1,13</sup>

В современных почвоведческих и заводских лабораториях применяются почти исключительно многовороночные приборы. Среди них мы упомянем аппарат Копецкого,<sup>1,14</sup> состоящий из трех цилиндров диаметром 3, 5.6 и 17.8 см. Скорости потоков воды в этих цилиндрах относятся, как 30 : 10 : 1. Прибор дает возможность разделить полидисперсный порошок на четыре

фракции, размеры частиц которых рассчитываются обычно по формуле Шене (114). Прибор Копецкого представлен на рис. 36.

Более современным и совершенным по сравнению с прибором Копецкого является трехцилиндровый прибор Андреазена,<sup>1,15</sup> изображенный на рис. 37. Все три цилиндра этого прибора в общем скопированы с воронки Шене. В отличие от прибора Шене впуск воды в две первые воронки прибора Андреазена осуществляется через трубки, проходящие через пробки, закрывающие верхние отверстия воронок и доходящие до дна воронок. Нижнее отверстие воронок закрыто куском каучука с зажимом. Это простое приспособление позволяет удалить из воронок накопившийся в них осадок. Стационарный режим потока обеспечивается применением сосуда Мариотта.

Диаметры воронок подбираются так, что при пропускании через прибор воды со скоростью 0.25 л/мин скорости потока в отдельных воронках составляют 0.27, 0.13 и 0.05 см/сек. Эти скорости соответствуют отмучиванию в цилиндрах частиц удельного веса 2.65 (кварц) в 60, 40 и 2  $\mu$ .

Не останавливаясь на особенностях устройства других подобных приборов, описываемых в специальной литературе,<sup>1,16, 17, 18</sup> укажем, что метод восходящего потока является довольно удобным в тех случаях, когда перед исследователем поставлена задача выделения из изучаемой дисперсной системы фракций с узкими пределами дисперсности частиц. Однако метод оказывается применимым лишь в сравнительно грубодисперсной области для материалов с достаточно большой плотностью. Применение метода восходящего потока для разделения на фракции высокодисперсных материалов затруднено целым рядом осложнений, о которых частично уже упоминалось выше.

Основными недостатками метода отмучивания в восходящем потоке являются чрезвычайно большой расход воды и невоз-

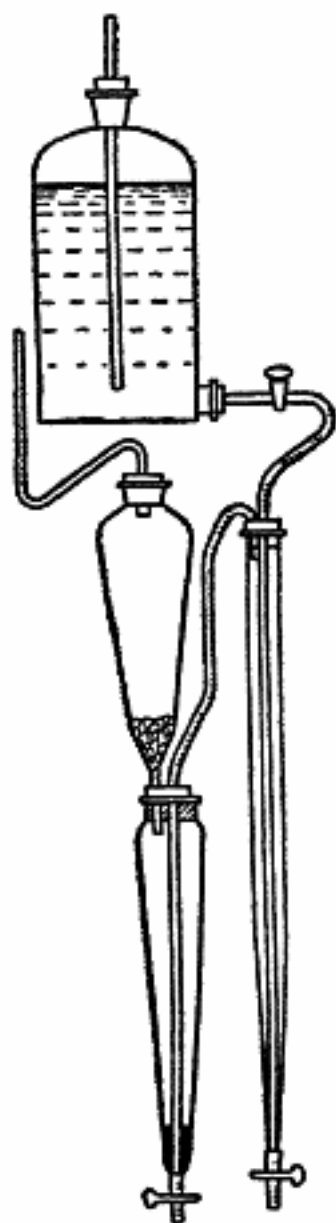


Рис. 37. Прибор для отмучивания (отмывания) по Андреазену

возможность вследствие этого применять в опытах дистиллированную воду или другие жидкости, исключаящие явления коагуляции в процессе размучивания. Полный дисперсионный анализ методом размучивания может быть выполнен лишь с некоторым приближением, поскольку в процессе анализа неизбежны потеря части продукта, агрегация частиц вследствие коагуляции и ошибки, связанные с сушкой и взвешиванием выделяемых фракций. Помимо этого, метод отмучивания требует значительной затраты времени на отдельное определение и весьма кропотлив.

Для дисперсионно-аналитических лабораторий метод отмучивания в восходящем потоке является, однако, весьма важным вспомогательным методом и применяется при предварительной обработке подлежащих исследованию порошков и суспензий.

Собственно говоря, к этому же разделу следует отнести и методы так называемой воздушной сепарации. Однако поскольку эти методы имеют главным образом технологическое значение и редко применяются в дисперсионно-аналитической практике, мы не будем их здесь рассматривать.

### Глава 3

#### МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИИ СКОРОСТИ СОВМЕСТНОГО ОСЕДАНИЯ ЧАСТИЦ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ БЕЗ РАЗДЕЛЕНИЯ НА ФРАКЦИИ

##### А. Микрометоды

Исследование при помощи седиментометрического анализа полидисперсных суспензий и эмульсий с частицами, относящимися к различным интервалам дисперсности, возможно при правильном выборе для каждого объекта расчетной высоты оседания и дисперсионной среды подходящей вязкости. Однако в то время, как увеличение высоты оседания и вязкости среды при исследовании грубодисперсных систем связано лишь с удобствами производства определений, уменьшение высоты оседания ограничено чувствительностью аппаратуры. Очевидно, что при достаточно малых концентрациях дисперсной фазы любые, в том числе высокочувствительные, методы не могут обнаружить, например, изменения плотности суспензии или изменения веса осадка и т. д. в случае, когда сосуд для осаждения имеет высоту 1—2 см.

Необходимо лишь раз подчеркнуть, что ограничения применимости седиментометрического анализа в высокодис-

перной области не имеют в своей основе принципиального характера, т. е. не связаны с невозможностью применения к высокодисперсным частицам законов оседания, а вызываются лишь крайней медленностью оседания частиц.

В силу этого в суспензиях и эмульсиях, содержащих наряду с грубодисперсными фракциями некоторое количество высокодисперсных частиц размерами  $1 \mu$  и ниже, относительное количество последних может быть практически определено лишь суммарно. Так, выполняя анализ в цилиндре для осаждения высотой 20 см, мы можем ограничиться только временем наблюдения, соответствующим полному оседанию частиц с эквивалентными радиусами  $5 \mu$ . Это время для частиц кварца в воде равно приблизительно 40 мин. Если нет особой необходимости определять относительное содержание в суспензии фракций частиц с меньшими эквивалентными радиусами, то опыт на этом прекращается, и неосевшая суспензия сливается до определенного уровня и затем определяется ее плотность. Зная плотности исходной суспензии, чистой дисперсионной среды и концентрацию дисперсной фазы, мы, очевидно, можем точно установить таким путем суммарное содержание всех фракций с размерами частиц меньше  $10 \mu$ . В большинстве случаев такой прием вполне удовлетворяет потребностям технических анализов. В случае же высокодисперсных суспензий и эмульсий, в которых частицы размером в несколько микрон являются максимально крупными, такой способ определения уже неприменим.

Одним из немногих путей дисперсионно-аналитического исследования высокодисперсных систем являются микрометоды седиментометрического анализа. До последнего времени эти методы применялись лишь в специальных случаях и не имели распространения в широкой аналитической практике. Так, Перрен<sup>19</sup> в 1908 г. осуществил свой известный опыт по седиментационному равновесию в монодисперсной эмульсии гуммигута в микрокамере, изготовленной из предметного и покровного стекол. Вестгрен<sup>20</sup> повторил опыт Перрена с золом золота, несколько усовершенствовал методику измерения. Хорошо известны также опыты Милликена<sup>21</sup> по взвешиванию отдельных микроскопических капелек жидкости в электрическом поле.

Кривые распределения высокодисперсных золей золота в микрокамере были получены Вестгреном<sup>22</sup> на основании измерения концентрации дисперсной фазы при седиментационном равновесии. Вестгрен помещал исследуемый золь в микрокамеру и подвергал его центрифугированию до полного

оседания всех частиц. Затем камера поворачивалась на  $180^\circ$ , и частицы вновь начинали осаждаться уже в поле земного тяготения. Это осаждение начиналось одновременно для частиц всех размеров и практически из одной плоскости, причем каждая частица двигалась со скоростью, пропорциональной квадрату своих размеров. Через известное время наступало

распределение частиц по высоте камеры соответственно их размерам. Затем камера вновь поворачивалась на  $90^\circ$ , и частицы начинали оседание в новом направлении на боковую стенку камеры. После наступления седиментационного равновесия оптическим путем определялась относительная концентрация частиц в различных

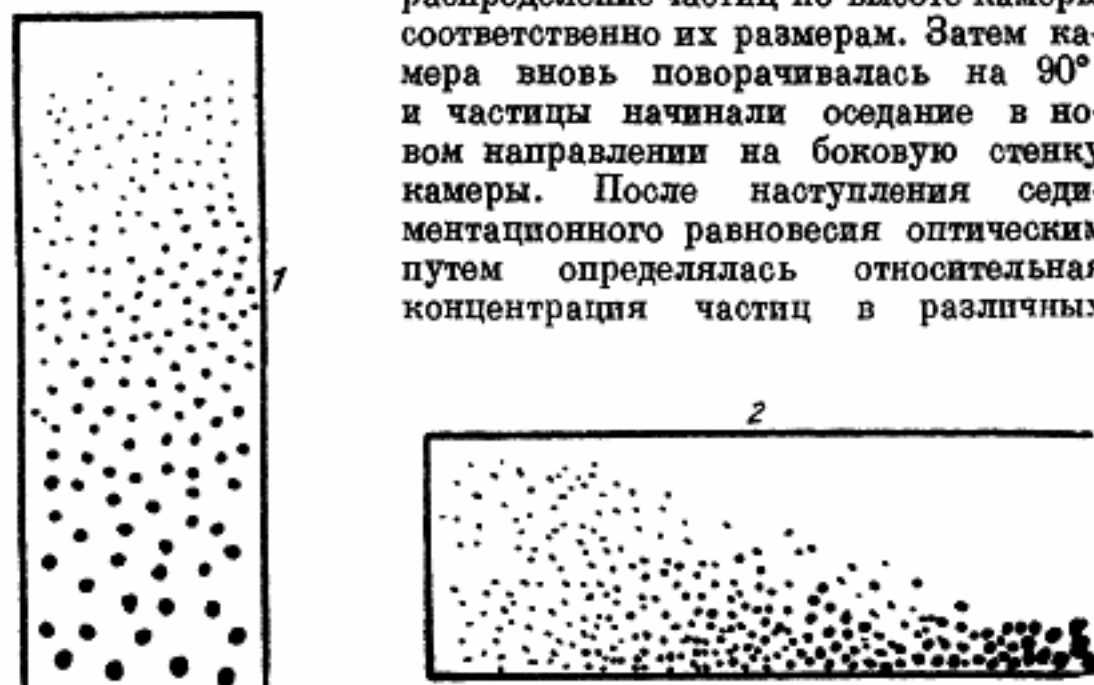


Рис. 38. Схема опыта Вестгрена

участках камеры и на основании этих данных строилась кривая распределения (рис. 38).

Метод Вестгрена не особенно точен и вместе с тем достаточно трудоемок. Более доступен метод, предложенный Сведбергом и Эструпом,<sup>23</sup> состоящий в непосредственном определении скоростей оседания частиц высокодисперсных систем в микрокамере при помощи микроскопа, снабженного окулярным микрометром. При этом микрокамера освещалась конденсором, создающим темное поле, благодаря чему удавалось исследовать системы высокой степени дисперсности.

В течение последних лет автором этих строк микрометод седиментометрического анализа использовался для нескольких целей. Микрокювета в наших опытах изготовлялась из предметного и покровного стекол, склеиваемых пиццином (рис. 39). Расстояние между стенками кюветы составляло 1—2 мм в зависимости от целей применения. Перед опытом кювета



закреплялась на столике горизонтально поставленного микроскопа и при помощи пипетки наполнялась исследуемой разбавленной суспензией или эмульсией. Скорость оседания частиц определялась при помощи микроскопа, снабженного окулярной шкалой.

В отличие от обычных методов седиментометрического анализа, микрометод состоит в непосредственном определении скорости оседания отдельных частиц. От микроскопического метода дисперсионного анализа он отличается тем, что здесь

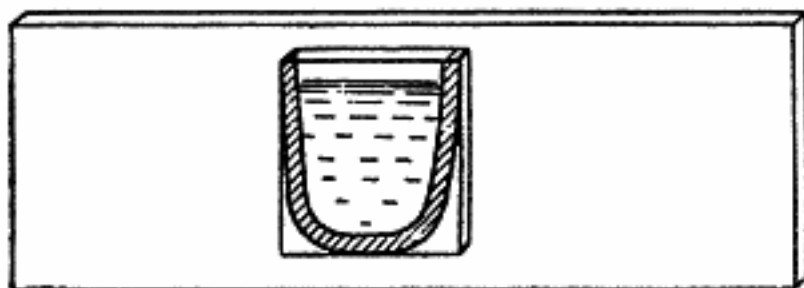


Рис. 39. Микрокамера для наблюдения за скоростью оседания отдельных частиц

эквивалентные размеры частиц определяются не путем прямых измерений, а по скорости оседания. Это последнее обстоятельство имеет большое значение, поскольку исключается необходимость многократных измерений частиц неправильной формы в различных направлениях. В связи с этим число отдельных определений скорости оседания частиц в данном случае может быть значительно меньшим по сравнению с числом измерений частиц в микроскопическом анализе.

Особое значение микрометод седиментометрического анализа приобретает, как уже указывалось, при исследовании высокодисперсных систем с размерами частиц порядка нескольких микрон. Здесь обычные методы седиментометрического анализа применимы лишь с ограничениями и мало надежны. Большим преимуществом микрометода является значительное сокращение времени для определения скорости оседания отдельной частицы. Метод микрокамеры дает возможность сократить время наблюдения за осаждением отдельной частицы в 1000 и более раз по сравнению с обычными приемами седиментометрирования. Вместе с этим он значительно более кропотлив и для получения полной кривой распределения требует много времени.

В качестве примера применимости микрометода к суспензиям приведем данные, полученные нами<sup>24</sup> при изучении характера распределения частиц  $\text{CaCO}_3$  в воде, освобожденных

отмучиванием от грубодисперсных фракций. Всего было произведено 95) определений скорости оседания отдельных частиц. В табл. 14 приводятся данные по характеру распределения при различном числе промеров. Вполне понятно, что при малом числе промеров мы имеем колебания в относительном содержании отдельных фракций. При числе промеров больше 500 эти колебания исчезают, и характер распределения оказывается вполне стабильным.

Таблица 14

Распределение частиц  $\text{CaCO}_3$  по размерам при различном числе промеров скорости оседания частиц микрометодом ( $N$  — число частиц)

Интервалы размеров частиц в $\mu$	Число промеров									
	200		300		500		700		950	
	$N$	%	$N$	%	$N$	%	$N$	%	$N$	%
0.67—1.5	64	32	88	29	169	34	235	33.5	310	32.6
1.5—2.5	55	27.5	105	35	164	33	237	34	327	34.5
2.5—3.5	27	13.5	38	13	59	12	85	12	130	13.7
3.5—5.8	29	14.5	39	13	57	11.5	73	10.5	93	9.8
5.8—8.2	16	8	20	6.9	29	5.5	37	5.5	44	4.7
8.2—10.5	9	4.5	9	3	22	4	33	4	46	4.8

Данные табл. 14 нанесены на график (рис. 40), представляющий дифференциальные кривые распределения, полученные при 200 и 950 промерах скоростей оседания отдельных частиц. График иллюстрирует разницу в характере распределения частиц в этих случаях и дает представление о направлении сдвига кривой распределения с увеличением числа промеров. Напомним, что в случае микроскопических подсчетов числа частиц различных размеров для получения полной кривой распределения требуется по меньшей мере 1000 измерений для достижения более или менее надежных результатов. Это связано с тем, что микроскопические определения размеров в большей степени зависят от субъективных качеств наблюдателя, чем микроскопические определения скорости оседания, поскольку в последнем случае перед глазом наблюдателя проходят отдельные частицы, скорость которых надлежит определить, и этим самым исключается возможность невольного выбора наблюдателем из большого числа объектов наиболее заметного и удобного для измерения.

Микрометод седиментометрического анализа может с успехом применяться не только для нахождения функции распределения. В некоторых случаях он оказывается чрезвычайно удобным и для других целей. Так, например,

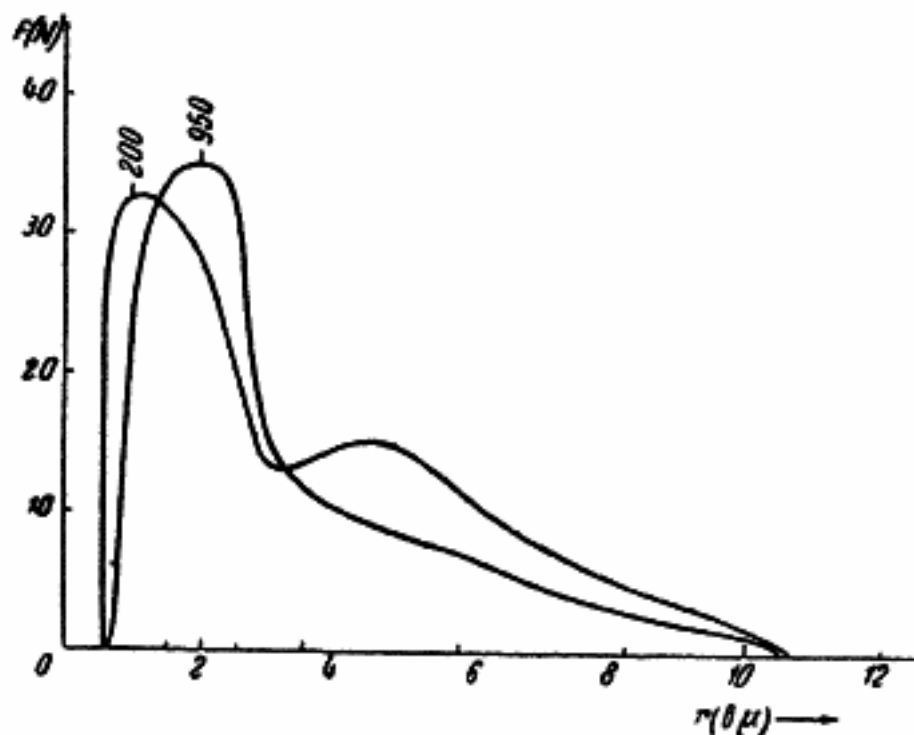


Рис. 40. Графики распределения частиц суспензии  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от числа промеров

при его помощи возможно определение истинной плотности частиц дисперсного материала. Как известно, надежные определения плотности могут быть выполнены лишь с массивными телами достаточного объема или с достаточно большими количествами жидкости. Чем более дисперсным является материал (например, порошок, пористое тело и пр.), тем труднее экспериментально найти точное значение его плотности. Поэтому для пористых и порошкообразных материалов введены понятия кажущегося и истинного удельных весов.<sup>25</sup> Наши прежние исследования показали,<sup>26</sup> что величина истинного удельного веса активированного угля, являющегося типичным пористым телом, может значительно колебаться в зависимости от природы применяемой при измерении пикнометрической жидкости.

Те же соотношения имеют место и у высокодисперсных порошков и взвешенных в жидкости частиц. Особенно резкие отклонения в значениях плотностей наблюдаются у суспендированных частиц при добавках к суспензиям и эмульсиям

коллоидных или полуколлоидных стабилизаторов. При седиментометрических определениях обычными путями такие отклонения плотности отдельных частиц от табличного значения часто не учитываются, в результате чего в анализы вносятся серьезные ошибки.

Истинная плотность суспендированных частиц может быть определена на основании закона Стокса

$$D = \frac{9\eta V}{2r^2g} + D'. \quad [(8)]$$

Если известны точные значения плотности и вязкости дисперсионной среды, то очевидно, что, определяя экспериментально скорость оседания частицы и ее размеры при помощи обычного микроскопа, мы легко находим на основании уравнения (8) значение истинной плотности отдельной частицы.

В качестве примера подобного определения приведем наши данные по установлению веса отдельной частицы цветочной пыльцы клевера. Микроскопическое исследование пыльцы показало, что она состоит из частиц, обладающих формой эллипсоидов и приблизительно изодисперсных. Точные микроскопические измерения нескольких десятков частиц показали, что размеры эллипсоидов вдоль большой оси колеблются от 49.7 до 53.8  $\mu$ , а вдоль малой оси — от 24.8 до 29  $\mu$ . Среднее значение объема отдельной частицы, вычисленное на основании этих данных, оказалось равным  $1.983 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>.

Определение веса отдельной частицы, очевидно, возможно осуществить, зная ее плотность, поскольку другие способы взвешивания в данном случае представляют серьезные затруднения. С целью определения плотности частиц в микрокамере была измерена скорость оседания нескольких десятков частиц. Наблюдения велись в течение времени, в которое частицы проходили расстояние в 0.121 см, соответствующее 20 делениям окулярной шкалы при небольшом увеличении. Опыты дали следующие значения времени, потребного для прохождения отдельными частицами этого расстояния (сек.): 14; 13; 12; 14; 11; 12.5; 13.5; 12.5; 14; 14; 13; 13.5; 14; 16; 12; 13; 13; 14; 15 и т. д.

Наиболее вероятным значением из всех определений является величина 13.8 сек., среднее арифметическое дает величину 13.4 сек. Максимальная скорость оседания отдельной частицы оказалась близкой к 0.01 см/сек., минимальная скорость оседания равна 0.00805 см/сек. На основании этих данных были определены по уравнению (8) значения плотности частиц, которые оказались лежащими в пределах от 1.144 до 1.15 г/см<sup>3</sup>. Отсюда уже легко вычислить вес отдельных частиц из объемов эллипсоидов. Максимальное значение веса оказалось равным  $2.71 \cdot 10^{-8}$  г, минимальное —  $1.84 \cdot 10^{-8}$  г. Среднее значение веса близко к  $2.3 \cdot 10^{-8}$  г.

Для достижения большей точности при подобных определениях следует брать поправки на отклонение скорости оседания частиц неправильной формы от скорости оседания шара одинакового с ним объема<sup>27</sup> и на влияние стенок камеры, о чем уже говорилось выше. В данном случае обе поправки оказались весьма малыми и не вызвали заметного изменения веса отдельной частицы пыльцы.

Очевидно, что подобные определения легко осуществимы и с другими высокодисперсными материалами при условии, что форма их частиц не сильно отличается от шарообразной и во всяком случае дает возможность достаточно точного определения объема отдельных частиц.

Микрометод седиментометрического анализа применим и для ряда других целей. Особого внимания заслуживает возможность при его помощи оценки эмульгирующего и стабилизирующего действия поверхностно-активных веществ.

В заключение следует отметить, что, несмотря на кропотливость, микрометод седиментометрического анализа является достаточно надежным и точным, конечно, при обеспечении статистически необходимого числа отдельных промеров. Большим достоинством метода является то, что скорость оседания отдельных частиц при его помощи определяется непосредственно.

## Б. Макроскопические методы

### 1. Методы, основанные на определении объема осадка

Метод седиментометрического анализа, основанный на измерении объема осадка, накапливающегося с течением времени при отстаивании суспензии, не нов. Еще в прошлом столетии Клаузен и Беннингсен<sup>1</sup> описали простейшие приборы (колбочки, снабженные длинной шейкой), позволяющие легко проследить процесс увеличения объема осадка при осаждении дисперсной фазы из концентрированных суспензий. Одно из видоизменений такого рода приборов описано у Глушкова.<sup>26</sup>

Подобные приборы, весьма простого устройства, основанные на этом же принципе, до сих пор применяются при дисперсионно-аналитических измерениях, главным образом в почвоведении, в качестве так называемых «полевых» методов механического анализа почв и грунтов.

Основными недостатками этих методов являются: а) необходимость применения достаточно высоких концентраций суспендированного материала, что способствует образованию агрегатов частиц в процессе оседания (ортокинетическая коагуляция), в особенности в присутствии электролитов; б) необходимость обеспечения при опыте строго вертикального положения прибора (этот недостаток по рекомендации Глушкова можно устранить подвешиванием прибора за колбочку; однако подвешенный прибор испытывает во время опыта колебания, отрицательно отражающиеся на точности определений); в) неравномерность сечения прибора по высоте, что вызывает

не оседание суспендированного вещества, а его сползание по стенкам колбочки и сужающейся шейки (в приборе Клаузена);<sup>1</sup> г) самым же основным недостатком метода является зависимость объема осадка от дисперсности частиц и от наличия в суспензии электролитов; эта зависимость может в сильнейшей степени влиять на весь результат анализа.

Все эти недостатки делают определения при помощи описанных приборов ненадежными и в лучшем случае грубо приближенными. Приборы такого устройства допустимо применять лишь для оценки «механического» состава почв поликомпонентного строения (например, состоящих из песка, глинистых фракций и органических продуктов). Таким образом, метод можно считать лишь полуквантитативным.

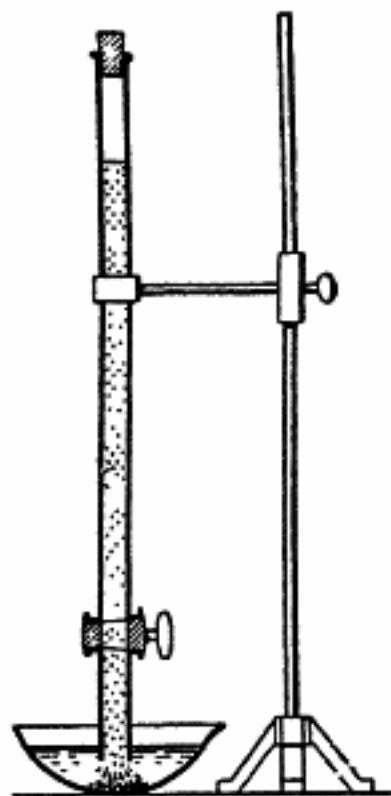


Рис. 41. Прибор Фиргеллера для отбора проб осадка

## 2. Методы отбора проб осадка

Несколько более надежными по сравнению с предыдущими являются методы, основанные на отборе и последующем взвешивании проб осадка из оседающей суспензии. Хотя исторически более сложный метод этой группы появился ранее простейших, мы опишем вначале весьма несложный типичный прибор этой группы, предложенный Фиргеллером<sup>1,29</sup> и изображенный на рис. 41. Трубка, закрытая сверху пробкой и наполненная суспензией, имеет в своей нижней части широкий кран и нижним концом погружена в воду,

помещаемую в фарфоровой чашечке для выпаривания. По мере накопления осадка у крана в процессе осаждения суспензии кран открывается, и осадок падает из трубки в чашечку. Отобранная таким образом проба подвергается в дальнейшем высушиванию и взвешиванию.

Совершенно аналогично устроен прибор Гутмана и Келера<sup>30</sup>, с той лишь разницей, что нижний конец трубки для осаждения во время анализа находится над чашечкой, а не погружен в жидкость. Из приведенного краткого описания нетрудно видеть, что, несмотря на простоту устройства, работа с приборами такого типа весьма кропотлива и требует значительной



затраты времени. Результаты опытов с помощью этих приборов дают возможность расчета функции распределения.

Наиболее известным прибором этой группы является прибор Шлезинга-старшего.<sup>31</sup> По принципу устройства этот прибор исторически оказал большое влияние на развитие техники седиментометрического анализа. Оден<sup>32</sup> считает его родоначальником современных весовых методов седиментометрирования, а в последнем образце аппарата Кюля (рис. 31) принцип вымывания осадка цементом спиртом, несомненно, заимствован из прибора Шлезинга-старшего.

Описанные здесь приборы, основанные на принципе отбора проб осадка в процессе седиментации суспензии, представляют в настоящее время лишь исторический интерес. Практически до сих пор не удалось создать прибора, основанного на этом принципе, который соединил бы в себе преимущества метода с удобствами пользования соответствующей аппаратурой и экономией времени. Из приведенных описаний нетрудно видеть, что работа с такого рода приборами весьма кропотлива и требует большой затраты труда и времени. Вместе с тем результаты анализа, полученные этим путем, носят лишь полуколичественный характер.

### 3. Методы, основанные на определении изменения концентрации суспензии в процессе ее оседания

#### а. Пипеточный метод

Шагом вперед по сравнению с вышеописанными методами седиментометрического анализа явились так называемые пипеточные приборы. Принцип их работы заключается в отборе с определенной глубины оседающей суспензии пробы через различные промежутки времени после начала оседания и в определении в дальнейшем содержания твердой фазы в отбранной пробе. Таким образом, пипеточный метод напоминает метод отбора проб осадка, однако по своему распространению в практике почвоведческих лабораторий и по своим возможностям он несколько превосходит метод накопления осадка.

Простейшим прибором, относящимся к группе пипеточных методов, является прибор, предложенный Робинзоном<sup>33</sup> и изображенный на рис. 42. Он представляет собой цилиндр с крышкой, в отверстие которой проходит конец пипетки, погружаемой на некоторую глубину в исследуемую суспензию. После отстаивания суспензии в течение определенного времени пипеткой засасывается проба с глубины  $H$ , и содержание

суспендированного продукта в ней определяется либо по весу сухого остатка в пробе, либо по плотности пробы суспензии, находямой пикнометрическим методом. Наблюдая изменение концентрации суспендированного вещества в отобранных через различные промежутки времени пробах, можно построить кривую оседания и рассчитав ее по методу Одена, описанному выше, получить кривую распределения.

Прежде чем перейти к описанию других устройств, основанных на отборе проб суспензии пипеткой, скажем несколько слов о принципе работы подобного рода приборов. При взятии пробы с определенной глубины предполагается, что отобранный объем представляет собой объем тонкого слоя суспензии на глубине  $H$ , т. е.  $\Delta H \pi R^2$  (рис. 43, а). Однако практически это не оправдывается. Исследования Кепа<sup>34</sup> показывают, что при отборе пробы в отверстие пипетки засасывается суспензия из некоторого сферического пространства радиуса  $R$  (рис. 43, б), так что в пробе оказываются не только частицы, скорость оседания которых

$$v \leq \frac{H}{t},$$

но также и некоторое количество частиц со скоростью оседания

$$v > \frac{H}{t}.$$

Рис. 42. Пипеточный прибор Робинсона

Количество этих частиц, попадающих в пробу, зависит от скорости отбора пробы, объема отбираемой пробы, величины отверстия пипетки и от других факторов.

Кеп дает следующие указания об условиях, при которых возможная ошибка, возникающая в связи с описанным явлением, может быть полностью учтена:

1) если суспензия монодисперсна, т. е. если отбирается только одна фракция, все частицы которой обладают одними и теми же размерами, то не возникает никакой ошибки;

2) если кривая распределения суспензии имеет форму, точно подчиняющуюся уравнению

$$F(r) = 2cr^2,$$

то ошибка, получающаяся за счет засасывания частиц, оседающих со скоростью, меньшей, чем  $\frac{H}{t}$ , компенсируется ошибкой, возникающей благодаря попаданию в пробу частиц, оседающих со скоростью

$$V > \frac{H}{t},$$

и таким образом в результате сложения ошибка полностью устраняется.

3) наконец, если частицы всех фракций полидисперсной суспензии имеются в отбираемой пробе в одинаковой весовой концентрации, то ошибка  $p$  в процентах составляет по Кену

$$p = 2.5 \cdot F^2, \quad (115)$$

где  $F = \frac{R}{H}$ .

Надо отметить, что, поскольку при отборе отдельной пробы при помощи пипетки дело идет о точном построении лишь небольшого участка кривой оседания, то отмеченные Кеном три случая элиминирования ошибки приблизительно охватывают все возможные комбинации случаев, встречающихся в действительности, особенно если величины скоростей оседания

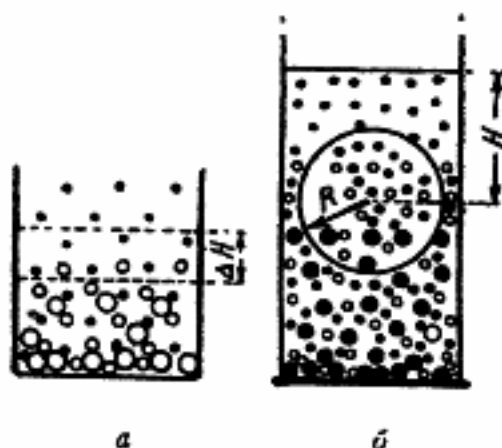


Рис. 43. Схема отбора пробы суспензии пипеткой.

а — отбор пробы из тонкого слоя;   
 б — отбор с засасыванием сферического объема суспензии

$$V = \frac{H+R}{t} \quad \text{и} \quad V_1 = \frac{H-R}{t}$$

незначительно отличаются друг от друга.

Для лучшего использования возможности устранения возникающих ошибок, очевидно, необходимо стремиться отбирать из суспензии возможно малые объемы проб и применять для анализа возможно более широкие цилиндры, вмещающие большие количества суспензии.

В качестве примера расчета ошибки по Кену возьмем случай отбора проб суспензии объемом 10 мл каждая с глубины 10 см.

В этом случае

$$R = \sqrt[3]{\frac{10.8}{4\pi}};$$

тогда

$$P = \frac{R}{H} = \frac{\sqrt[3]{\frac{30}{4\pi}}}{10},$$

и ошибка  $p$  в процентах составит

$$p = 2.5 \left( \frac{\sqrt[3]{\frac{30}{4\pi}}}{10} \right) = 0.04\%.$$

т. е. ошибка очень невелика.

Гесснер<sup>1</sup> для доказательства незначительности ошибок, возникающих при отборе проб в связи с засасыванием суспензии с различной глубины, приводит в качестве предельного случая следующий пример: объем отбираемой пробы равен 20 мл и высота, с которой отбирается проба, составляет всего 3 см.

Тогда ошибка составит

$$p = 2.5 \cdot \left( \frac{\sqrt[3]{\frac{3 \cdot 20}{4\pi}}}{3} \right) = 0.8\%.$$

Таким образом, казалось бы, что вопреки распространенному мнению о неточности пипеточных методов вследствие ошибок, возникающих при отборе проб, можно сказать, что эти методы дают хорошие результаты, если не принимать во внимание ошибок, вызываемых другими причинами. Однако на деле такое заключение не оправдывается, так как формула (115) Кена может применяться лишь в тех случаях, когда кривая оседания (кумулятивная кривая) имеет плавный ход и возможно малую кривизну, т. е. когда интервал дисперсности частиц изучаемой суспензии достаточно узок и относительное содержание частиц различных размеров по массе не сильно отличается друг от друга. В обычных же случаях изучения суспензий

с широким интервалом дисперсности частиц и с преобладанием относительного содержания определенных наиболее вероятных фракций формула Кена не применима, а возникающая ошибка оказывается в несколько раз большей по сравнению с рассчитанной по Кену.

Помимо этой ошибки, на которой главным образом сосредотачивается внимание исследователей, при выполнении анализов при помощи пипеточных методов возникает значительное количество ошибок иного характера. Так, прежде всего ошибки возможны при определении содержания сухого вещества в отобранной пробе. Сушка отделенного из пробы осадка и его взвешивание, как известно, требуют высокой аналитической точности. При весьма малых количествах осадка в отобранных пробах незначительные ошибки, возникающие при нарушении правил фильтрования, сушки и взвешивания осадка, приводят к грубому искажению результата анализа. Определение весового содержания сухого вещества по плотности отобранной пробы суспензии требует высокой тщательности работы и весьма мало надежно, поскольку, например, ничтожные нарушения постоянства температуры при пикнометрических измерениях уже вызывают серьезные ошибки.

Надежность данных, полученных при обработке проб концентрированных суспензий, конечно, увеличивается, поскольку исключаются операции с малыми количествами отделяемого при выпаривании и сушке порошка. Однако применение для исследования суспензий с концентрацией приблизительно больше 1% суспендированного вещества по весу, как мы увидим ниже, само по себе вызывает искажение результатов анализа в силу ортокINETической коагуляции дисперсной фазы, т. е. совместного оседания не отдельных частиц различных размеров, а агрегатов частиц неопределенного объема. Поэтому волей-неволей приходится ограничиваться возможно малыми концентрациями даже в случаях высокоустойчивых суспензий.

Далее при отборе проб, в особенности в случаях применения узких цилиндров для оседания суспендированного вещества, с каждой отобранной пробой изменяется высота оседания. Если, например, при анализе ограничиваются отбором пяти-шести проб, то общее изменение высоты оседания достигает значительной величины. Так, при диаметре цилиндра 6 см изменение высоты (уменьшение) составляет на каждые отобранные 10 мл (с глубины в 10 см)

$$-\Delta H = \frac{10}{9\pi} = 0.35\text{-см,}$$

а при шести пробах 2.1 см. Общее уменьшение высоты оседания составит, таким образом, более 20%.

Наконец, надо упомянуть о весьма важном источнике ошибок, возникающих при выполнении седиментометрических измерений пипеточным методом, а именно: о нарушении спокойного состояния суспензии при погружении и удалении из суспензии пипетки при отборе проб и при возмущениях суспензии в некотором сферическом пространстве, значительно превышающем сферу, равную по объему отбираемой пробе. Эту ошибку, конечно, нельзя учесть.

Многие авторы пытались путем введения различных усовершенствований в простейшие пипеточные устройства устранить отмеченные недостатки. Так, предлагалось делать боковые отверстия на конце пипетки для засасывания жидкости с той целью, чтобы отбираемая проба поступала лишь из тонкого слоя жидкости, лежащего на уровне отверстия. Помимо этого, предложено при отборе пробы одновременное применение нескольких пипеток или пипеток с несколькими отверстиями, расположенными в одной горизонтальной плоскости. Наконец, в настоящее время довольно широко применяются пипеточные аппараты, в которых пипетка остается совершенно неподвижной в течение анализа и не вынимается из цилиндра при отборе пробы.

Типичным примером «многопипеточного» приспособления является прибор Краусса.<sup>1,46</sup> Три пипетки, погруженные в широкий сосуд для отстаивания, с боковыми отверстиями для засасывания проб соединены при помощи резиновых трубок с приемником пробы — тиглем. Система устроена таким образом, что каждый раз отбирается точно 10 мл суспензии. После отбора пробы тигель опоражнивается, и вся система трубок промывается чистой водой так, чтобы при следующем отборе в пробу не попали частицы, застрявшие в трубках.

Краусс рекомендует для практических целей (дисперсионный анализ почв) применять суспензии, содержащие около 1% дисперсной фазы.

Вопреки утверждению Гесснера<sup>1</sup> о точности, простоте и дешевизне прибора Краусса, надо сказать, что этот прибор обладает весьма существенными дефектами, делающими его применение в седиментометрическом анализе нежелательным. Как уже отмечалось, система трубок после каждого отбора пробы должна промываться водой. Если этого не производится, то возникает возможность ошибок за счет попадания в следующую пробу оставшихся в трубках от предыдущей пробы частиц. Очевидно, что хотя объем отбираемой суспензии невелик (10 мл),



количество суспензии, засасываемое в систему трубок, значительно больше (вдвое или втрое). Если при этих условиях оставшаяся в трубках после отбора пробы суспензию снова сливать в цилиндр для отстаивания, то происходят взмучивание суспензии и нарушение вследствие этого ее спокойного оседания. В случае же, когда остающаяся в системе трубок суспензия удаляется последующим промыванием водой, должно происходить значительное изменение высоты отстаивания, что также приводит к ошибкам. Наконец, после промывания водой трубок необходима их тщательная сушка, так как оставшиеся в трубках капли промывочной жидкости могут сильно исказить определяемую в пробе концентрацию суспендированного вещества, особенно при малом объеме отбираемой пробы.

Таким образом, прибор Краусса является далеко не совершенным и, конечно, уступает по точности работы простейшему устройству Робинсона.

В приборе Дженнингса, Томаса и Гарднера, в отличие от устройства Краусса, имеется несколько другое приспособление для отбора проб. Пять засасывающих пробу отверстий расположены на отростках одной трубки, изогнутых так, что проба отбирается с одной высоты и не вверх, как при помощи обычной пипетки, а стекает вниз через кран в приемник.<sup>1,35</sup>

Минуя описание ряда других пипеточных устройств, отличающихся в некоторых мелких деталях от простейшего видоизменения (возникшего, кстати сказать, позднее других) прибора Робинсона, остановимся лишь на одном приборе этого типа, предложенном Андреазеном.<sup>1</sup>

Этот прибор, изображенный на рис. 44, является, пожалуй, наиболее совершенным и простым из всех пипеточных устройств. Цилиндр с притертой пробкой, в которую впаивается пипетка, снабженная краном с приспособлением для слива суспензии, отградуирован по высоте (от 0 до 20 см<sup>3</sup>). Объем пипетки равен 20 мл. Пробы с глубины 20 см берутся таким образом, что пипетка в течение всего времени анализа остается внутри



Рис. 44. Пипеточный прибор Андреазена

цилиндра, чем исключается взмучивание суспензии, связанное с выниманием и опусканием пипетки. Проба сливается в фарфоровую чашечку для выпаривания при помощи сливного крана, поворачиваемого после того, как засасываемая суспензия дойдет до метки на трубке пипетки.

К недостаткам этого прибора надо отнести наличие в нем шлифов и стеклянного крана, которые легко засоряются частицами дисперсной фазы и перестают работать.

Пипеточные методы принадлежат к числу основных методов седиментометрического анализа и получили достаточно широкое распространение в практике. Пипеточный аппарат Робинсона принят на Международном конгрессе почвоведов в 1927 г. в качестве стандартного метода для гранулометрической оценки почв, и это, конечно, содействовало его распространению в практике. Мы не можем, однако, присоединиться к мнению этого высокоавторитетного собрания и полагаем, что в настоящее время существуют более простые и надежные методы, чем пипеточные.

Следует все же сказать, что при тщательном выполнении операций отбора проб в точно фиксированное время и принятии необходимых мер предосторожности при дальнейшей обработке проб и определении в них содержания сухого вещества, посредством приборов пипеточного типа можно получить кривые распределения с достаточно хорошим приближением к действительности. По сравнению с другими методами седиментометрического анализа пипеточный метод имеет ряд несомненных преимуществ. Прежде всего он дает возможность работы со сравнительно малыми концентрациями дисперсной фазы (до 0.5% по весу в приборе Андреазена), в то время как приборы другого типа, как мы уже видели, требуют значительно более высоких концентраций дисперсной фазы (5—7%). Поэтому, несмотря на свои серьезные недостатки, пипеточный метод является одним из основных методов седиментометрического анализа. Простота устройства приборов и их легкая воспроизводимость также составляют немалое достоинство метода.

#### б. Оптические методы седиментометрического анализа

Стремление максимально сократить время, затрачиваемое на производство операций, связанных с выполнением седиментометрического анализа, привело в последнее время к созданию ряда приборов для определения концентрации оседающей суспензии оптическим путем. В сущности говоря, оптические

методы принципиально вполне сходны с пипеточным методом, но в силу того, что здесь имеется возможность определения концентрации дисперсной фазы без нарушения спокойного течения процесса оседания, оптические методы являются крайне заманчивыми для введения их в лабораторную практику.

Теоретической основой оптических методов является допущение, что величина поглощения или рассеяния света при его прохождении через слой суспензии зависит исключительно от концентрации частиц (иногда считают, что абсорбция света пропорциональна суммарной поверхности частиц). Это допущение является, однако, произвольным, так как в действительности абсорбция света при прохождении через слой суспензии определяется помимо концентрации частиц их величиной (размерами), формой и условиями их нахождения во взвешенном состоянии в данной среде (взаимодействие с жидкой фазой, стабильность и пр.). Помимо этого надо указать, что коэффициент абсорбции зависит от длины волны применяемого для исследования каждой данной суспензии света.

Можно эмпирически получить кривые поглощения или рассеяния света в зависимости от размеров частиц суспензии, или, точнее, кривые изменения коэффициента абсорбции или рассеяния света в зависимости от размеров частиц при определенной длине волны применяемого света, как это сделал, например, Ринде<sup>36</sup> для золей золота. Однако установление такой зависимости для какой-либо грубодисперсной суспензии не дает в руки исследователя никаких новых возможностей для осуществления седиментометрического анализа оптическим методом. Действительно, при каждом отдельном определении концентрации суспендированного продукта оптическим путем измеряется суммарный эффект абсорбции света, обусловленный не только наличием в суспензии определенного количества частиц, но и распределением частиц по размерам, природой дисперсной фазы, формой частиц и т. д. Таким образом появляется большое число неизвестных величин, определение которых в отдельности требует дополнительных данных.

Полученная Ринде<sup>36,37</sup> зависимость коэффициента абсорбции от размеров частиц для золей золота при длине волны света  $\lambda = 289$  м $\mu$  представляет собой убывающую функцию. Убыль коэффициента абсорбции при возрастании размеров частиц от 12 до 48 м $\mu$  составляет около 50%. Это обстоятельство указывает на значительные трудности при определении концентрации суспензии по измерению коэффициента абсорбции, возникающие в случае полидисперсных систем, в особенности с широким интервалом дисперсности.

Согласно закону Ламберта — Бэра

$$\ln \frac{I_0}{I} = Kca, \quad (116)$$

где  $I$  — интенсивность прошедшего через раствор (суспензию) света;  $I_0$  — интенсивность света того же источника, прошедшего в таких же условиях через чистую дисперсионную среду;  $K$  — коэффициент абсорбции;  $a$  — толщина слоя раствора (суспензии);  $c$  — концентрация растворенного (суспендированного) вещества.

Андреев<sup>36</sup> считает, что интенсивность рассеянного света пропорциональна поверхности частиц дисперсной фазы в том случае, если длина волны света меньше размеров частиц, рассеивающих свет, т. е.

$$I_p = K' n S, \quad (117)$$

где  $I_p$  — интенсивность рассеянного света;  $n$  — число частиц;  $S$  — поверхность одной частицы;  $K'$  — константа.

Легко видеть, что уравнение (117) соответствует действительности лишь в случае монодисперсной суспензии, для которой закон Ламберта — Бэра можно написать в виде

$$\ln I_0 - \ln I = K' n S. \quad (118)$$

Уравнение (118) получено в предположении (по Андрееву), что

$$Kca = K' n S,$$

т. е. величина

$$Kca = \ln I_p.$$

Работы Сведберга и его сотрудников<sup>36,37</sup> показали, что величина поглощения света коллоидными растворами зависит от длины волны света и для каждого дисперсного материала имеет максимум, лежащий в определенной области для каждого монохроматического света. Кроме того, Сведберг<sup>37</sup> отмечает, что разброс экспериментальных точек при установлении зависимости абсорбции света от размеров частиц, полученный Ринде, обусловлен невозможностью приготовления одним и тем же методом одинаковых по размерам и распределению частиц золь золота. Это обстоятельство еще раз подчеркивает трудности, возникающие при практическом применении законов поглощения света к случаю оседания полидисперсных систем, в особенности состоящих из грубых частиц.

Согласно закону Рэлея, интенсивность рассеянного света для частиц, слабо поглощающих свет, обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Для частиц, сильно поглощающих свет, Ми<sup>39</sup> нашел сходную зависимость. Основываясь на этом, Сведберг и сотрудники,<sup>37</sup> работавшие с различными коллоидными растворами, при применении света различной длины волны получили представление не только о размерах частиц, но в некоторых случаях и о форме частиц. Но так как применявшиеся в данном случае методы определения абсорбции зольей золота едва ли могут быть перенесены на грубодисперсные системы, то мы не будем на них останавливаться.

Осуществление возможности определения концентрации оседающей полидисперсной суспензии оптическим путем позволило бы, вероятно, создать наиболее совершенную аппаратуру для седиментометрического исследования суспензий и эмульсий. Такая аппаратура выгодно отличалась бы от других приборов и, в частности, от приборов пипеточного типа. Она позволила бы: 1) работать с малыми концентрациями суспендированного вещества; 2) производить определения на любой желаемой глубине исследуемой суспензии; 3) избежать необходимости производства кропотливых операций сушки и взвешивания проб суспендированного вещества и, наконец, 4) производить определения концентрации без нарушения спокойного оседания суспензии. Однако вышеотмеченный принципиальный недостаток метода лишает возможности использования этих ценнейших преимуществ на практике.

Некоторые авторы пытались обойти затруднения, возникающие на пути к осуществлению седиментометрических устройств, основанных на определении концентрации оседающей суспензии оптическим методом. Так, Харин и Смирнова<sup>40</sup> применяли в своих исследованиях дисперсности почв нефелометр, пользуясь при определении концентрации суспензий стандартным золем, служившим эталоном мутности. Гофман<sup>41</sup> приводит в своем обзоре данные о методах Рихардсона, а также о своем собственном методе седиментометрического анализа полидисперсных систем оптическим путем в применении к системам с ограниченными интервалами размеров частиц. Грюндер и Зауер<sup>42</sup> построили особый седиментограф для исследования дисперсности ржаной и пшеничной муки. Некоторые авторы пользуются оптическими седиментометрами, снабженными фотоэлектрическими устройствами, полагая, очевидно, что этим путем можно добиться значительного усовершенствования такого рода приборов.



Мы уже отмечали в другом месте <sup>43</sup> (в заметке, посвященной работе Эйсуевич <sup>44</sup>) нецелесообразность применения подобных фотоэлектрических устройств. Эйсуевич применяла для нахождения функции распределения полидисперсных наполнителей массы для изготовления грамофонных пластинок фотоэлектрический прибор Вагнера.

Принцип работы прибора Вагнера основан на предположении применимости к случаю определения концентрации грубодисперсной суспензии особой зависимости, найденной Вагнером эмпирическим путем и представляющей собой в несколько завуалированном виде закон Ламберта — Бэра. Вагнер странным путем обошел трудности, возникающие при применении этого закона к случаю поглощения света полидисперсными системами. Вместо того, чтобы определить изменение коэффициента абсорбции в зависимости от размеров и от концентрации частиц, он установил только концентрационную зависимость для случая частиц определенного продукта с одинаковыми размерами частиц и применил полученную зависимость в качестве основы для построения фотоэлектрического седиментометра для полидисперсных систем. Практически он брал суспензию одного и того же вещества в двух различных концентрациях, различающихся вдвое, и измерял величину абсорбции света после отстаивания обеих суспензий в течение одинакового времени и на одинаковой глубине в одном и том же сосуде. Естественно, что при этом он получил зависимость

$$S = c \lg \frac{I_0}{I_1} = c (\lg I_0 - \lg I), \quad (119)$$

где  $S$  — полная поверхность всех частиц. Эта зависимость, как вполне очевидно, совершенно аналогична уравнению (118), применимому лишь к монодисперсным системам или системам с совершенно одинаковым дисперсным составом.

Необходимо отметить, что помимо общих недостатков, присущих такого рода приборам, аппарат Вагнера имеет еще и свои специфические недочеты, заключающиеся в необходимости применения аккумуляторов для обеспечения стабильности излучения источника  $S$ , в сложности аппаратуры, в необходимости применения приспособлений для создания параллельного пучка света, подъемного устройства, микроамперметра и т. д. Все это вместе взятое делает подобные устройства почти полностью непригодными для применения в широкой практике седиментометрического анализа. Распространение подобных приборов в Америке обусловлено, вероятно, не только реклам-



ной шумихой, часто поднимаемой фирмами, приобретшими соответствующие патенты, но, конечно, в значительной мере и отсутствием хорошего и удобного седиментометра, более точного и не требующего большой затраты времени по сравнению с существующими пипеточными аппаратами. О непригодности прибора Вагнера для седиментометрических измерений говорят также кривые распределения, полученные Эйсурович<sup>44</sup> при помощи этого устройства. Волнистый характер этих кривых явно неправдоподобен. Еще Сведберг<sup>37</sup> указал, что наличие на кривых распределения двух максимумов свидетельствует чаще всего о неточности полученных данных. Во всяком случае, такое явление может иногда наблюдаться лишь у систем, полученных путем смешения порошков различного происхождения (изготовленных различными методами) или у поликомпонентных продуктов. Обычно получение кривых распределения с двумя максимумами весьма тщательно проверяется, так как реальные случаи такого рода составляют большую редкость.

Мы не останавливаемся здесь специально на описании нефелометрических устройств для седиментометрии, так как в общем все сказанное по поводу прибора Вагнера и вообще фотоэлектрических и других оптических устройств полностью относится и к нефелометрии.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что область применения оптических методов седиментометрического анализа весьма ограничена. Результаты соответствующих исследований указывают, что эти методы с вышеперечисленными ограничениями могут применяться для изучения высокодисперсных систем с узкими интервалами размеров частиц. Применение метода для изучения грубодисперсных материалов ограничено областью монодисперсных суспензий. Исследование оптическим путем полидисперсных систем, по мнению Гофмана,<sup>41</sup> в некоторых случаях пригодно, если задачей определения является установление средних размеров частиц.

#### **4. Методы, основанные на определении плотности оседающей суспензии. Поплавковые приборы**

Изменение удельного веса (плотности) суспензии в процессе ее оседания может быть фиксировано не только путем определения концентрации дисперсной фазы, как это осуществлено в приборах пипеточного типа или в только что разобранных оптических устройствах, но и другими путями. Мы уже упоминали об одном из возможных путей в этом отношении

(при обзоре приборов пипеточного типа), а именно: пикнометрическом определении плотности суспензии в пробе, отобранной с данного уровня. Этот прием не может быть, однако, рекомендован для широкого использования при определении плотности суспензии из-за кропотливости соответствующих операций, хотя он и дает сравнительно хорошие результаты, в особенности в случаях, когда концентрации дисперсной фазы в изучаемых суспензиях не особенно малы. Другой путь, более удобный, заключается в применении метода непрерывного определения удельного веса при помощи гидростатических весов или ареометров. Многие авторы<sup>1,18</sup> предлагали пользоваться для этой цели весами Мора — Вестфalia с поплавками различной формы.

Получение кривых оседания при помощи подобных приборов легко осуществимо, если применять цилиндрические поплавки достаточно большого объема и чувствительные весы. В процессе оседания суспензии плотность ее уменьшается, вследствие чего, на основании закона Архимеда, вес поплавок будет возрастать. Таким образом, задачей наблюдателя, пользующегося, например, прибором Мора, является уравнивание весов при помощи рейтеров или гирь и нанесение полученных значений гидростатического веса поплавок на кривую зависимости плотности суспензии от времени отстаивания.

Увеличение веса поплавок по мере оседания суспензии зависит от изменения плотности суспензии лишь в слое, равном длине поплавок, поэтому в качестве расчетной высоты оседания при вычислении размеров частиц надо брать толщину этого слоя, т. е. длину поплавок. Следует отметить, что при этом допускаются некоторая ошибка, связанная с неравномерным распределением плотности оседающей суспензии по длине поплавок. Если характер распределения плотности при этом неизвестен, то в результат вносится некоторая неопределенность. С другой стороны, в процессе оседания суспензии в слой, соответствующий длине поплавок, поступает некоторое количество суспендированных частиц из слоев, лежащих выше поплавок. Учесть изменение плотности суспензии, вызываемое этим обстоятельством, весьма трудно, поэтому при применении подобных устройств необходимо стремиться свести к минимуму расстояние от поверхности жидкости до верхнего конца поплавок. Свободным от отмеченных недостатков явился бы прибор, в котором измерение плотности осуществлялось бы в некотором очень тонком слое суспензии на определенной глубине. Такого рода прибор может быть построен, если в качестве поплавок применять шар малого объема, подвешенный на тонкой нити

внутри суспензии. Высотой оседания в этом случае служит расстояние от поверхности суспензии до центра шара.

Рекомендованный Гофманом <sup>41</sup> прием неполного погружения поплавка, испытанный нами еще в 1936 г., не выдерживает критики, так как в данном случае трудно учесть влияние поверхностного натяжения. Помимо этого, в случае использования для измерения этим путем весов Мора возникает ряд ошибок при отсчетах вследствие трудностей, связанных с уравниванием поплавка.

Основным недостатком весов Мора — Вестфалия в применении к седиментометрическому анализу является необходимость их многократного уравнивания в процессе оседания суспензии. В силу того, что при этих операциях производится изменение нагрузки коромысла, положение поплавка во время анализа может меняться по высоте как в том, так и в другом направлении, что сказывается не только на спокойном оседании суспензии, но и на точности отсчетов. Для того чтобы избежать ошибок, возникающих благодаря таким колебаниям, мы предложили применять вместо весов Мора стеклянные (или кварцевые) весы <sup>45, 46, 35</sup> описываемые ниже.

Из недостатков поплавковых приборов, вызываемых другими конструктивными особенностями их устройства, укажем на следующие: 1) в случае применения удлиненных поплавков размеры поплавка ограничивают высоту оседания суспензии сравнительно небольшими величинами порядка 10—20 см; 2) в некоторых случаях частицы суспензии оседают на поплавок или прилипают к нему, изменяя его вес; 3) чувствительность поплавковых приборов в общем невысока, и применение их для исследования суспензий с малым содержанием дисперсной фазы весьма затруднительно.

Простейшим поплавковым прибором для седиментометрического анализа является обычный ареометр, введенный Буйюкос <sup>1</sup> в 1926 г. и Казагранде <sup>47</sup> в 1935 г. Касаясь теоретической стороны вопроса о седиментометрическом анализе при помощи ареометра, Казагранде в своей брошюре указывает, что найденные при помощи этого метода размеры частиц оказываются преуменьшенными по сравнению с размерами, полученными путем непосредственного микроскопического определения. Поэтому данные анализа нуждаются в некоторой корректировке. Для уменьшения ошибок автор считает существенным придание груше ареометра особой формы — в виде двух конусов, поставленных основаниями друг на друга так, что сечение прибора по вертикали дает ромб. По мнению автора, при такой форме прибора центр тяжести его совпадает с геометрическим

центром груши, и если предположить, что распределение плотности оседающей суспензии по высоте представляет собой линейную или логарифмическую функцию, можно принять в качестве высоты оседания расстояние от поверхности суспензии до центра тяжести ареометра.

Необходимо, однако, отметить, что в большинстве случаев седиментометрических определений ничего нельзя заранее знать о распределении плотности оседающей суспензии с высотой, почему вопрос о центре тяжести плавающего в такой суспензии ареометра является неопределенным. Казагранде принимает, что изменение плотности суспензии по высоте столба в процессе ее оседания носит логарифмический характер.

Интересная схема ареометрического прибора была предложена Путиловым.<sup>48, 49</sup> Она основана на применении цилиндрического поплавка (пробирки), частично погруженного в суспензию. Особенностью прибора является постоянство погружения поплавка, достигаемое путем восстановления равновесия, нарушаемого при оседании дисперсной фазы.

Поплавок (пробирка определенной длины) наполнен частью легкой жидкостью или дисперсионной средой, вследствие чего он погружается в суспензию на определенную глубину. По мере оседания дисперсной фазы и, следовательно, погружения поплавка из него при помощи простого приспособления, состоящего из длинного капилляра, погруженного концом в жидкость, наполняющую поплавок, и соединенного с резиновой грушей с зажимом, снабженным микровинтом, отсасывается некоторое небольшое количество жидкости, благодаря чему восстанавливается первоначальная пловучесть поплавка.

Отсчитывая степень сжатия груши (по показаниям микровинта) в зависимости от времени, легко получить данные для построения седиментационной кривой. К сожалению, до настоящего времени прибор Путилова не испытан практически, несмотря на конструктивные особенности, делающие принцип прибора оригинальным.

Из специфических недостатков ареометрического метода упомянем следующее: в процессе оседания суспензии ареометр постепенно погружается в суспензию, вследствие чего часть трубки со шкалой также погружается в жидкость и испытывает соответствующую потерю в весе. Таким образом, величину погружения ареометра нельзя считать пропорциональной изменению плотности суспензии.

Следует также отметить, что при ареометрических определениях приходится применять сравнительно высокие концентрации дисперсной фазы для получения заметных изменений пло-

вучести прибора в процессе оседания суспензии. Это обстоятельство вносит целый ряд осложнений при получении кривых распределения, так как явления ортокинетической коагуляции, неизбежные при оседании концентрированных суспензий, резко искажают результат. Кроме того, при высококонцентрированных суспензиях количество частиц, оседающих на поверхности груши, часто настолько велико, что вызывает заметное увеличение веса всего прибора и его дополнительное погружение на большую глубину.

Все эти недостатки делают применение ареометров в седиментометрии возможным лишь в тех случаях, когда требуется получить ориентировочное представление о характере распределения. Метод ареометра применим лишь в тех производственных лабораториях, где задачей анализа не является точное нахождение функции распределения дисперсных систем, а лишь получение качественной картины сравнительного характера, например при браковке продукции. Простота устройства прибора, послужившая причиной распространения ареометрического метода, в данном случае не может быть отнесена к его достоинствам.

Из других приемов седиментометрического анализа, основанных на определении плотности оседающей суспензии, мы упомянем о видоизменении пипеточного метода, в котором определение содержания сухого вещества в отобранной пробе заменяется пикнометрическим определением плотности суспензии в пробе.<sup>36</sup> Этот метод по сравнению с пипеточным методом в его обычной форме не вносит в сущности ничего нового, и все недостатки пипеточного метода, очевидно, должны быть отнесены и к нему.

#### Глава 4

### МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ СТОЛБА СУСПЕНЗИИ (ПРИБОРЫ, ПОСТРОЕННЫЕ ПО ПРИНЦИПУ ВИГНЕРА)

В 1918 г. Вигнер<sup>60</sup> предложил пользоваться для седиментометрирования методом определения гидростатического давления столба оседающей суспензии, применив для этой цели принцип сообщающихся сосудов. Как известно, если две жидкости налить в различные колена сообщающихся сосудов, то высоты столбов этих жидкостей в обоих коленах при равновесии оказываются обратно пропорциональными плотностям жидкостей. Налив в одно из колена сосуда исследуемую суспензию, а в другое — чистую дисперсионную среду или какую-либо



подходящую легкую жидкость, мы можем наблюдать кинетику оседания суспензии по изменению уровня жидкости во втором колене прибора.

На рис. 45 изображен первоначальный образец прибора Вигнера. Он состоит из двух стеклянных трубок различного диаметра, соединенных друг с другом через кран, расположенный недалеко от дна широкой трубки. Широкая трубка *A* является цилиндром для оседания суспензии. Она имеет диаметр от 4 до 5 см и общую длину 100—120 см. В нижней части трубки, примерно 10—20 см от ее дна, имеется резервуар *B* для осадка, выпадающего при отстаивании суспензии. Вторая, узкая, трубка *B* является отсчетной, так как по изменению в ней уровня жидкости в процессе оседания суспензии производится построение графика оседания. Отсчетная трубка имеет диаметр от 0.5 до 1 см. Обе трубки снабжены в верхней части миллиметровой шкалой. Таким образом, принцип устройства прибора весьма прост, что значительно способствовало широкому распространению многочисленных видоизменений прибора в практике.



Рис. 45. Первоначальный образец прибора Вигнера

По закону сообщающихся сосудов имеем

$$\frac{H}{h} = \frac{D'}{D''}, \quad (120)$$

где  $H$  — высота столба суспензии;  $h$  — высота столба жидкости в отсчетной трубке;  $D''$  — плотность суспензии;  $D'$  — плотность жидкости в отсчетной трубке.

Перепишав уравнение (120) в виде

$$\frac{h - H}{h} = \frac{D'' - D'}{D''},$$

легко находим

$$h - H = \frac{h}{D''} (D'' - D') = \frac{H}{D'} (D'' - D').$$

Так как величину  $H$  благодаря большому различию в сечениях обеих трубок можно считать неизменной в процессе



оседания суспензии и величина  $D'$  также является постоянной, то

$$h - H = K(D'' - D'), \quad (121)$$

где

$$K = \frac{H}{D'} = \text{const.}$$

По мере оседания суспензии в широкой трубке и изменения ее плотности вследствие перемещения в нижний резервуар некоторой части суспендированного вещества величина  $D'' - D'$  уменьшается, что вызывает соответствующее уменьшение разности уровней жидкостей в обеих трубках или, практически, уменьшение высоты столба  $h$ . Легко показать, что величина  $h - H$  является в каждый данный момент оседания суспензии пропорциональной весовому количеству суспендированного вещества  $P$ , еще находящегося во взвешенном состоянии. Плотность суспензии

$$D'' = \frac{W + P}{V + v}, \quad (122)$$

где  $W$  — весовое количество дисперсионной среды (в суспензии);  $P$  — вес суспендированного вещества;  $V$  — объем среды;  $v$  — объем суспендированного вещества.

Плотность дисперсионной среды

$$D' = \frac{W}{V}.$$

Вычитая последнее уравнение из (122), получаем

$$D'' - D' = \frac{P - vD'}{V + v},$$

или

$$P = \frac{(V + v)D}{D - D'} (D'' - D'), \quad (123)$$

где  $D$  — плотность суспендированного материала и

$$\frac{(V + v)D}{D - D'} = \text{const} = K'.$$

Таким образом,

$$P = K'(D'' - D') = K(h - H). \quad (124)$$

Очевидно, что для получения большей разности высот в начале опыта необходимо применение сравнительно высоких концентраций суспендированного вещества, особенно в тех случаях, когда его плотность невелика. Для иллюстрации связи концентрации дисперсной фазы с величиной разности уровней в коленях прибора Вигнера приведем следующий расчет. Пусть мы имеем в качестве объекта исследования водную суспензию кварца (плотность которого примем равной  $2.7 \text{ г/см}^3$ ) с концентрацией дисперсной фазы в 3%. Плотность суспензии в начальный момент, рассчитанная по формуле (122), будет

$$D'' = \frac{97 + 3}{97 + \frac{3}{2.7}} = \frac{100}{98.1}$$

и разность

$$D'' - D' = \frac{100}{98.1} - 1 = 0.0194.$$

Тогда, согласно (121), при  $H = 100 \text{ см}$

$$h - H = 100 \cdot 0.0194 = 1.94 \text{ см},$$

т. е. менее 2 см.

Таким образом, весь ход анализа в данном случае определяется изменением высоты мениска в отсчетной трубке около 2 см. Понятно, что в таких условиях отдельные отсчеты необходимо производить с точностью до миллиметра или даже десятых долей миллиметра, что при помощи обычных средств весьма затруднительно и связано с ошибками.

Низкая чувствительность прибора Вигнера делает целесообразной работу с ним лишь в случае применения высококонцентрированных суспензий (5—7% дисперсной фазы по весу) или же исследования дисперсных материалов, обладающих высокими значениями плотностей (например, выше  $7 \text{ г/см}^3$ ). Некоторого повышения чувствительности прибора можно достичь путем удлинения обеих трубок до предельно возможных, в смысле удобства пользования, размеров. Действительно, для получения заметной разницы высот  $h - H$  необходимо, чтобы гидростатическое давление столба суспензии ( $\pi = HD''$ ) было воз-

можно большим. Однако здесь же надо указать, что увеличение длины прибора в пределах возможности пользования им не всегда приводит к желательным результатам. Мы только что видели, что даже такая предельная высота столба суспензии, как 100 см, допустимая в некоторых исключительных случаях, не дает нужного эффекта. Между тем с увеличением высоты соответственно увеличивается и время для выполнения анализа.

Далее необходимо отметить, что в сущности не совсем правильным является допущение, сделанное выше при получении уравнения (121), что разность высот  $h - H$  определяется в ходе анализа лишь изменением уровня  $h$  в отсчетной трубке. В действительности при обычных размерах трубок прибора (диаметр широкой трубки 4 см и узкой трубки 0.8 см) происходит одновременное изменение уровней в обеих трубках. Изменение уровня в широкой трубке в общем невелико, но взятое по отношению к общему изменению уровня  $h - H$  оно вызывает заметную ошибку при построении кривой седиментации, если не принимается во внимание при отчетах. Для приведенных выше размеров прибора сечение широкой трубки  $Q$  будет равно  $Q = 4\pi$  и узкой трубки  $q = 0.16\pi$ . Изменение высоты в трубке для оседания  $\Delta H$ , соответствующее изменению уровня в отсчетной трубке  $\Delta h$ , за все время анализа для вышеприведенного примера составит

$$\Delta H = \frac{1.94 \cdot 0.16}{4} = 0.0776 \text{ см} \approx 0.78 \text{ мм},$$

что дает ошибку

$$\frac{\Delta H}{h - H} \cdot 100 = \frac{0.0776 \cdot 100}{1.94} \approx 4\%.$$

Таким образом, изменение высоты  $\Delta H$  в трубке для оседания может вызвать довольно заметную ошибку, сказывающуюся на точности анализа.

Наконец, следует указать на возможность еще одной ошибки при отчетах, происходящей благодаря пренебрежению величиной капиллярного поднятия жидкости (воды) в отсчетной трубке. Как известно, для случая капиллярного поднятия имеется следующее условие равновесия:

$$[2\pi r\sigma = \pi r^2 h' g D',] \quad (125)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $r$  — радиус капилляра;  $h'$  — высота капиллярного поднятия;  $D'$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Отсюда для высоты капиллярного поднятия получаем

$$h' = \frac{2\sigma}{rgD}. \quad (126)$$

Хотя отсчетная трубка в приборе Вигнера обычно имеет сравнительно большой диаметр, капиллярное поднятие в ней еще вполне заметно. Действительно, так как при  $20^\circ$  поверхностное натяжение воды равно 73 дин/см, то для вышеприведенных размеров отсчетной трубки ( $2r = 0.8$  см) имеем

$$h = \frac{2 \cdot 73}{0.4 \cdot 981 \cdot 1} = 0.37 \text{ см.}$$

Таким образом, надо иметь в виду во избежание ошибки, что разность уровней в трубках прибора Вигнера будет отличаться от определяемой при опыте на некоторую величину, обусловленную капиллярным поднятием жидкости в отсчетной трубке.

Для уменьшения возможности возникновения ошибок при отдельных отсчетах, связанных с незначительностью разницы  $h - H$ , Гесснер<sup>1</sup> предложил применять автоматическое отсчетное устройство, состоящее из вращающегося при помощи часового механизма барабана с надетой на него фотобумагой, помещаемого в особой камере, и специального осветителя. Применяемый при этом (для проектирования на фотобумагу уровня жидкости в отсчетной трубке) объектив от кинопроекторного аппарата дает примерно пятикратное увеличение, и следовательно, кривая оседания записывается на фотобумагу с достаточно большой точностью. Однако этот прием, сильно усложняющий и удорожающий простой прибор Вигнера, отнюдь не избавляет от ряда других недостатков, разобранных выше. Гесснер утверждает, что введением фоторегистрирующего приспособления ему удалось настолько увеличить чувствительность прибора Вигнера, что при его помощи оказалось возможным выполнение анализов 1%-ных суспензий в тех случаях, когда плотность дисперсной фазы была не менее 2.5. Это преимущество прибора Вигнера — Гесснера, однако, далеко не исчерпывает возможностей, предоставляемых другими типами приборов для седиментометрического анализа.

Значительно проще подошли к вопросу об увеличении чувствительности прибора другие исследователи. Так, Оствальд и Ган<sup>18, 51</sup> сконструировали специальный прибор, в основу которого положен принцип Вигнера, названный ими «двухколennым седиментометром». Прибор состоит из двух узких тру-

бок диаметром 0.6 и 0.37 см, длиной 115 см. Кран расположен в верхней части отсчетной трубки. Разность  $h - H$  отсчитывается в этом приборе по менискам обеих трубок, причем благодаря тому, что позади трубок поставлена зеркальная шкала, отсчет может быть произведен с достаточной точностью.

Хотя, как будто бы, авторам прибора и удалось таким путем освободиться от одного из недостатков прибора Вигнера, однако это привело к резкому ухудшению прибора в другом отношении. Прежде всего перед каждым анализом приходится предварительно градуировать прибор с целью установления влияния на точность отсчета капиллярного поднятия, так как величина последнего может резко меняться в зависимости от физико-химической природы дисперсной фазы. Далее, мы уже упоминали, что в узких трубках частицы оседающей дисперсной фазы испытывают влияние стенок трубки, в силу чего скорость оседания этих частиц довольно сильно изменяется. В данном случае, согласно уравнению (67), до 30% частиц находится в объеме суспензии, подверженном влиянию стенок. Это обстоятельство не учтено авторами и в значительной степени обесценивает прибор. Помимо этого, двухколенный седиментометр Оствальда — Гана в полной мере обладает всеми другими недочетами, присущими его прототипу — прибору Вигнера.

Несмотря на эти недостатки, двухколенный седиментометр имел некоторое распространение в Германии и даже изготовлялся для продажи фирмами лабораторного оборудования. В книге Гана<sup>18</sup> описано несколько видоизменений такого прибора.

Цункер<sup>1</sup> использовал в целях увеличения точности отсчетов приспособление, состоящее из двух отводов у трубки для оседания: один из отводов служит отсчетной трубкой и наполняется дисперсионной средой, как и в обычном приборе Вигнера, другой отвод расположен в верхней части трубки для оседания и имеет такой же диаметр, как и первый, и служит для указания высоты уровня суспензии в широкой трубке. Разность уровней отсчитывается благодаря этому точнее, но это приспособление имеет те же недостатки, что и прибор Оствальда — Гана.

Оден<sup>32</sup> предложил для увеличения разности высот  $h - H$  применять в отсчетной трубке вместо обычной дисперсионной среды жидкости с малым удельным весом (пентан и др.). Он же описывает несколько различных видоизменений прибора Вигнера.

Келли<sup>52</sup> применил в приборе Вигнера наклонную отсчетную трубку, достигнув таким путем значительного увеличения чувствительности прибора (в 6—7 раз). Увеличение

чувствительности обусловлено тем, что разность уровней может быть отсчитана с точностью, в  $\frac{1}{\sin \alpha}$  раз превышающей точность отсчета в вертикальной трубке. Предложение Келли нашло применение во многих видоизменениях прибора Вигнера, появившихся в последние десятилетия.

Лукирский и Косман<sup>53</sup> сконструировали основанный на принципе Вигнера весьма чувствительный прибор, снабженный зеркальцем и фоторегистрирующим приспособлением, допускающим анализы весьма разбавленных суспензий. Прибор Лукирского и Космана состоит из трех широких (одинакового диаметра) трубок, одна из которых служит для помещения суспензии, две другие наполняются дисперсионной средой. Трубка для осаждения имеет пять соединений с обеими отсчетными трубками через краны, расположенные на различной высоте, благодаря чему оказывается возможным производить определение скорости оседания при различных высотах оседания. Прибор Лукирского и Космана, несмотря на свои достаточно высокие качества, не получил распространения в практике, очевидно, вследствие своей сложности.

Существует огромное число видоизменений прибора Вигнера, отличающихся от своего прототипа различного рода усовершенствованиями, более или менее улучшающими, а иногда и ухудшающими прибор. Большинство таких усовершенствований направлено главным образом к увеличению чувствительности прибора.

Помимо недостаточно высокой чувствительности, прибор Вигнера обладает и другими существенными недостатками. Среди них надо упомянуть прежде всего о том, что обе жидкости — суспензия и дисперсионная среда, или другая жидкость, применяемая для измерения гидростатического давления столба суспензии, — находятся в соприкосновении друг с другом. Благодаря этому при наполнении прибора возникают затруднения, так как обе жидкости перемешиваются, и в отсчетную трубку попадает суспензия (и, наоборот, в широкую трубку — чистая жидкость), искажая точность отсчетов разности уровней в приборе. Применение крана, особенно в нижней части прибора, не спасает от перемешивания суспензии и манометрической жидкости; наоборот, вследствие засорения крана частицами суспендированного вещества возникают новые трудности при опытах. Поэтому в некоторых случаях вместо боковой отсчетной трубки применяется центральная трубка, не имеющая соединения с трубкой для оседания. Она предварительно



исполняется дисперсионной средой и погружается в суспензию при закрытом верхнем конце.

Именно к такого рода устройствам надо отнести весьма простой и удобный прибор, предложенный В. П. Кравцом.<sup>35</sup> Этот прибор соединяет в себе все преимущества прибора Вигнера в наиболее удобных его видоизменениях и вместе с тем простоту и легкую воспроизводимость в любых условиях (рис. 46). Несомненно, что этот прибор является в настоящее время одним из лучших для полевого

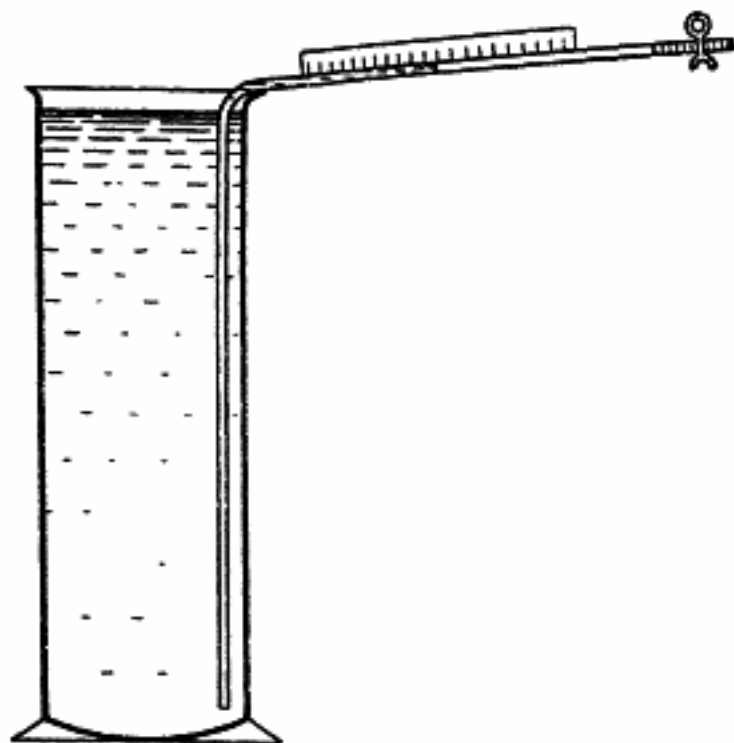


Рис. 46. Полевой седиментометр В. П. Кравца

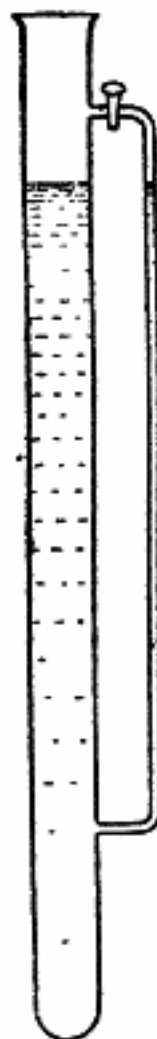


Рис. 47. Одно из современных видоизменений прибора Вигнера (Дейкомб и Уитров)

употребления. Пользование им весьма несложно. В цилиндр наливается хорошо размешанная суспензия. Изогнутая отсчетная трубка, имеющая на своем конце кусок каучуковой трубки с зажимом и наклеенную полоску миллиметровой бумаги, наполняется водой и опускается в суспензию. Одновременно открывается зажим, и по изменению уровня мениска в отсчетной трубке в процессе оседания строится кривая оседания.

Одним из последних видоизменений прибора Вигнера является прибор, описанный в одном из практикумов по коллоидной химии.<sup>54, 55</sup> Прибор изображен на рис. 47. Длина трубки для оседания 1 м. Отсчетная трубка имеет длину 90 см и диаметр 2 мм и припаяна отступя 7 см от дна трубки для оседания. Горизонтальная часть отсчетной трубки имеет длину около 5 см. В начале опыта весь прибор наполняется дисперсионной средой, затем закрывается кран и из трубки для оседания жидкость удаляется. Затем следуют наполнение прибора исследуемой суспензией, открытие крана и т. д. Отсчет разности уровней производится здесь при помощи катетометра или длиннофокусного отсчетного микроскопа, что обеспечивает в общем достаточную точность определений. Преимуществом прибора является особое устройство отсчетной трубки, обеспечивающее известные удобства работы с прибором и также отсчет при помощи катетометра. В остальном прибор не отличается от первоначального вигнеровского образца.

Стремление к усовершенствованию прибора Вигнера, и в частности к устранению возможности перемешивания суспензии и дисперсионной среды во время опыта, привело к созданию целого ряда приборов, основанных на том же самом принципе измерения разности гидростатических давлений оседающей суспензии и чистой дисперсионной среды, но отличающихся от первоначального образца тем, что обе жидкости не соприкасаются друг с другом. Такие приборы можно построить, применяя перевернутую U-образную трубку, погруженную своими концами в суспензию и дисперсионную среду. Если теперь через специальный отросток сверху прибора засасывать обе жидкости в различные колена U-образной трубки, то высоты столбов будут, как и в приборе Вигнера, обратно пропорциональны удельным весам жидкостей.

Ган<sup>18</sup> построил такой прибор, применив трубки узкого диаметра. В силу этого ценность прибора оказалась значительно меньшей, чем этого можно было бы ожидать. Ребиндер<sup>56</sup> значительно усовершенствовал прибор Гана, применив наклонную отсчетную трубку и придав ему форму, изображенную на рис. 48. Так как во всех подобных устройствах точность производимых наблюдений в большой степени зависит от постоянства температуры, изменение которой приводит к изменению упругости пара жидкостей в приборе и к соответствующему изменению высот их столбов, то в своих последних образцах прибор Ребиндера снабжен термостатной рубашкой и резервуаром, значительно уменьшающим опасность температурных влияний.<sup>57</sup> Прибор Ребиндера сыграл большую роль при мно-

гочисленных исследованиях разнообразных дисперсных систем, выполненных рядом его сотрудников. <sup>58, 59</sup>

Приборы подобного устройства обладают еще и тем преимуществом, что в них легко осуществимо применение в качестве манометрической жидкости любой легкой жидкости без опасения, что она смешается с суспензией. Однако при использовании летучих жидкостей надо иметь в виду упругость их пара и возможность колебаний этой величины в зависимости от температурных условий опыта.

В приборе, предложенном Оствальдом и Ганом, <sup>18, 61</sup> трубка для оседания является одновременно и отсчетной трубкой. Так же, как и в приборе Ребиндера, суспензия засасывается здесь на определенную высоту  $H$  при помощи водоструйного насоса. Буферный резервуар для воздуха погружен в водяной термостат. По мере оседания суспензии и, следовательно, изменения ее плотности уровень суспензии в трубке передвигается вверх, причем скорость передвижения, регистрируемая наблюдателем, и служит для построения кривой седиментации. Одноколенный седиментометр Оствальда — Гана обладает, однако, кроме меньшей чувствительности по сравнению с двухколенными приборами, и рядом других недостатков. Повышение чувствительности может быть достигнуто введением наклонной отсчетной трубки, что и было предложено автором этих строк. <sup>35</sup>

Мы не можем останавливаться здесь на описании ряда других видоизменений прибора Вигнера, получивших более или менее широкое распространение в практике седиментометрического анализа. Популярность, которую приобрел прибор Вигнера (он описан в большинстве общих и специальных руководств <sup>61, 62, 63, 1, 18</sup>), обусловлена простотой его устройства и остроумием принципа, положенного в его основу. Несмотря на недостатки приборов этого типа, при их помощи выполнено

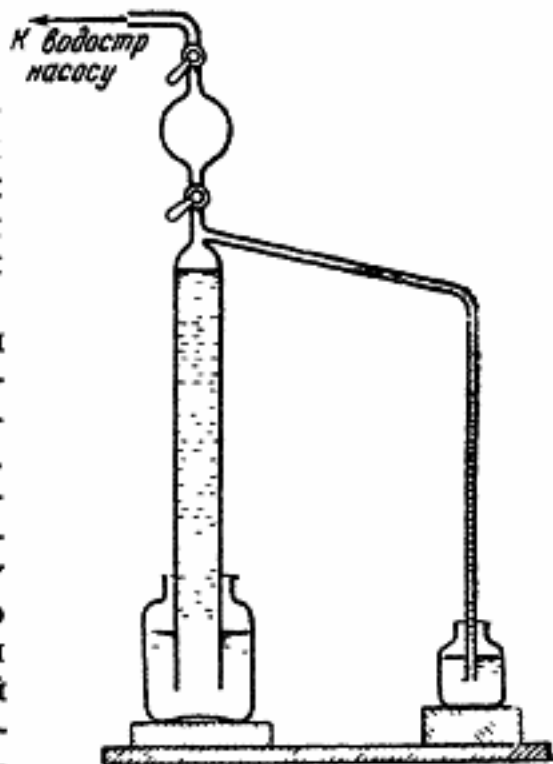


Рис. 48. Седиментометр  
П. А. Ребиндера

большое число исследований различных дисперсных систем, в особенности почв, строительных материалов и абразивов.

В настоящее время приборы вигнеровского типа постепенно отходят на второй план, уступая место более совершенным устройствам, позволяющим производить определения при весьма малых концентрациях суспендированного материала. Основные недостатки прибора Вигнера — громоздкость и неудобство работы с ним, и, что наиболее существенно, недостаточная его чувствительность — заложены в самом принципе его устройства и являются, таким образом, органическими. Поэтому едва ли возможно путем различных усовершенствований, вводимых в прибор еще и в настоящее время, полностью устранить эти недостатки.

### Глава 5

#### ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Выше уже указывалось на принципиальную возможность седиментометрических определений при помощи приборов, регистрирующих накопление осадка на дне цилиндров для оседания. Однако старые приборы такого типа: Глушкова,<sup>28</sup> Шлезинга-старшего, Кюля и др. (см. выше), обладают существенными недостатками, делающими исследование чрезвычайно громоздким и кропотливым. Между тем сам принцип построения прибора (измерение количества осадка суспендированного материала за определенный промежуток времени) оказывается одним из наиболее важных для седиментометрической практики, так как на его основе возможно осуществление наиболее чувствительной и точно работающей аппаратуры.

Как известно, измерение количества вещества с максимальной возможной точностью легче всего осуществить путем взвешивания на чувствительных весах. Принцип гидростатического взвешивания осадка с большим удобством может быть использован и в седиментометрическом анализе. Однако здесь дело осложняется условием непрерывной регистрации количества осадка в процессе его накопления и притом без нарушения скорости осаждения отдельных фракций суспензии. Создание чувствительных весов, удовлетворяющих этому условию, в основном разрешает задачу конструирования весового седиментометра.

Для производства относительно грубых седиментометрических определений можно использовать любые чувствительные весы.<sup>64,65</sup> Если одну чашку таких (кормысловых) весов подвесить на достаточно тонкой проволоке в только что взбол-

танной суспензии и затем, уравновесив весы, арретировать их, то по прошествии некоторого времени можно констатировать увеличение веса погруженной в суспензию чашечки за счет выпадения на нее осадка суспендированного материала. Произведя многократное взвешивание осадка через различные промежутки времени от начала опыта, легко построить кривую накопления осадка на чашечке в зависимости от времени. Эта кривая совершенно аналогична кривой седиментации, получаемой при помощи других приборов для седиментометрического анализа. Хотя такой метод чрезвычайно примитивен и неточен вследствие того, что при каждом взвешивании нарушается спокойное оседание суспензии, он дает в общем хорошие результаты, не уступающие по точности результатам, полученным при помощи пипеточных приборов, которые, как это ясно без особых доказательств, значительно грубее весов в отношении чувствительности.

Как указывает Ган,<sup>18</sup> впервые весовой метод седиментометрического анализа был предложен и описан Нефедовым в 1902 г. Однако до 1915 г. этот метод почти не использовался в практике седиментометрии. Причинами этого являлось, с одной стороны, отсутствие достаточно ясной теории расчета кривой накопления осадка, с другой стороны, предубеждение практиков против метода, вследствие неточности, вызываемой нарушением спокойного оседания суспензии при взвешивании. Шлезинг-старший<sup>31</sup> еще в 1903 г. дал изложенный выше метод расчета функции распределения на основании анализа кривой скорости накопления осадка. Но до 1915 г. работа Шлезинга не получила применения в широкой практике аналитических определений.

Решительный сдвиг в пользу весовых методов седиментометрического анализа произошел после появления работ Одена,<sup>32</sup> устранившего описанные препятствия. Им были сконструированы и введены в практику автоматические весы и предложены методы расчета кривых оседания и, в частности, кривых накопления осадка (см. выше). Первоначальный образец прибора Одена был сравнительно несложен, однако позднейшие улучшения, введенные в прибор, привели к весьма сложным конструкциям, с самого начала явившимся причиной весьма ограниченного распространения седиментометрических весов.

Усовершенствования прибора касались, с одной стороны, улучшения арретировки весов, выводимых из равновесия как оседанием суспендированного материала, так и падением применяемых в приборе шариков. Для этой цели снизу правой чашечки весов был поставлен специальный электромагнит. С дру-



гой стороны, была введена автоматическая запись времени, прошедшего от начала опыта до падения очередного шарика на чашку. Секундный маятник соединен с записывающим аппаратом таким образом, что в момент падения очередного шарика на чашку весов особый электромагнит приводит в движение штифт записывающего аппарата, делающий отметку (точку) на бумажной ленте.

Детальное описание устройства автоматических весов Одена не входит в нашу задачу. Очевидно, что подобные сложные устройства не могут найти сколько-нибудь широкого распространения в практике седиментометрического анализа, несмотря на известные удобства и преимущества, которые они предоставляют для исследователя. Безусловно заслуживает внимания лишь то обстоятельство, что в своих весах Оден, а также и позднейшие авторы, пользовавшиеся приборами подобного устройства, ввели ряд приспособлений, значительно увеличивающих точность работы прибора. К числу таких приспособлений надо отнести применение термостатных рубашек у цилиндра для оседания, применение кварца вместо стекла при изготовлении цилиндра для оседания и чашечек весов <sup>36</sup> или золотых чашечек и нитей для их подвешивания в суспензии <sup>37</sup> и, наконец, следует упомянуть о приспособлениях, защищающих суспензию от испарения в процессе оседания.

Дальнейшее усовершенствование аппарата Одена заключалось в изменении системы автоматической записи <sup>67</sup> и в некотором усовершенствовании схемы электромагнитного устройства. Ринде и Сведберг<sup>36, 37</sup> изменили весы Одена, улучшив принцип компенсации смещения весов. Изменение веса осадка на чашечке весов фиксировалось в приборе Ринде по силе тока, проходящего через индукционную катушку (электромагнит), причем результат определения автоматически записывался при помощи самопишущего миллиамперметра. По получаемой таким образом кривой изменения силы тока со временем строилась кривая седиментации (накопления осадка). Схему весов Ринде <sup>36</sup> см. на рис. 49. Оден и Кин <sup>68</sup> применили подобное же устройство в одном из последних образцов прибора.

Джонсон <sup>69</sup> предложил несколько менее сложное устройство седиментометрических весов. Он использовал принцип неравноплечного коромысла, длинное плечо которого снабжалось пером, записывающим на приводимом в движение часовым механизмом барабане кривую седиментации. Весы Джонсона также снабжены электрическим устройством для арретирования.

Из авторов, предложивших простую конструкцию автоматических седиментометрических весов, упомянем Стародубце-



ва <sup>70</sup> (рис. 50). Он использовал в качестве основы для прибора обычные технические весы и ограничился простейшей электрической схемой, автоматизирующей их работу в процессе фиксации количества осадка, накапливающегося на чашечке.

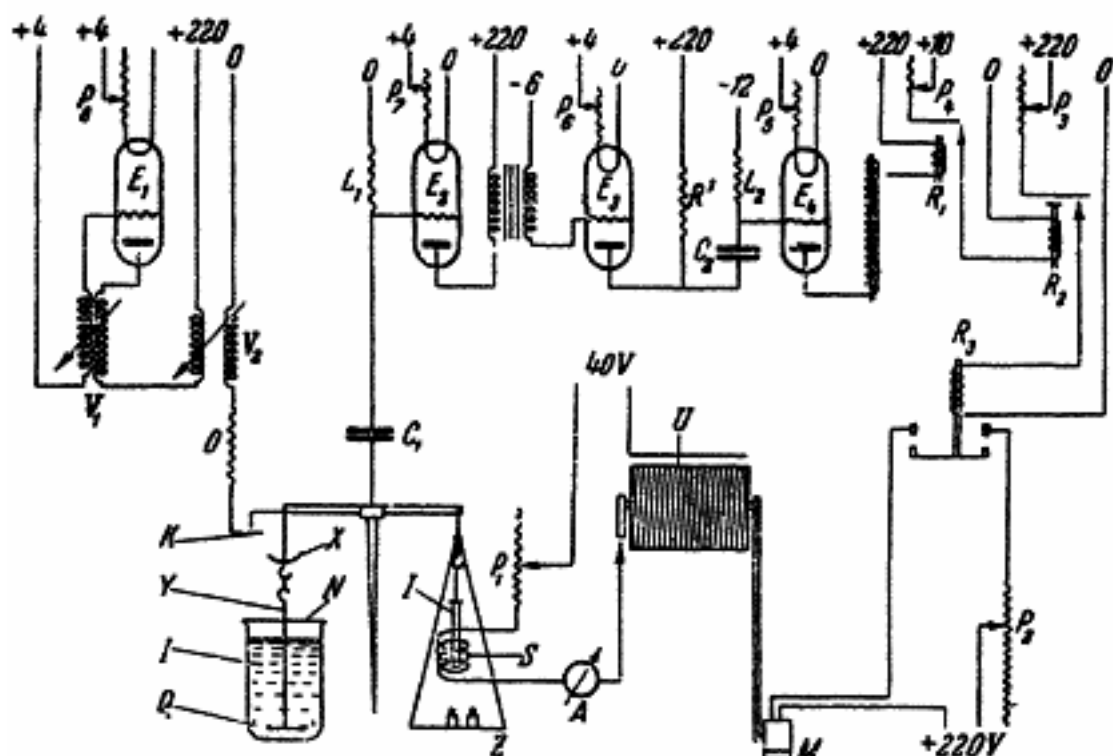


Рис. 49. Седиментометрические весы с автоматическим устройством Ринде (схема автоматики)

$R_1, R_2, \dots, R_n$  — реостаты;  $E_1, E_2, \dots, E_n$  — электронные лампы;  $R_1, R_2, R_3$  — индукционные катушки;  $L_1$  и  $L_2$  — сопротивления;  $C_1$  и  $C_2$  — конденсаторы;  $K$  — контакт;  $M$  — мостик;  $S$  — электромагнит;  $X$  — чашечка для дополнительной нагрузки;  $Y$  — золотая проволока, поддерживающая чашечку  $Q$  для осадка;  $Z$  — гири;  $I$  — суспензия;  $N$  — крышка;  $U$  — переменное сопротивление.

Кривая оседания вычерчивается на барабане, приводимом в движение часовым механизмом, и имеет зигзагообразный вид. Весы не отличаются высокой чувствительностью и точностью работы, но благодаря простоте конструкции могут быть в некоторых случаях рекомендованы при выполнении массовых сравнительных анализов одного и того же продукта (например, абразивного порошка). Тонкие анализы с малыми концентрациями дисперсной фазы при помощи этих весов производить трудно, так как чувствительность самих весов недостаточна для фиксации ничтожных изменений веса осадка на чашечке ( $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  г).

Описанные образцы весов, построенные большей частью всего в одном-двух экземплярах, позволили, однако, провести ряд исследований разнообразных суспензий. Эти

исследования касались главным образом дисперсности порошков и осадков сульфата бария и окиси алюминия, полученных в различных условиях, затем влияния на дисперсность порошков различных факторов (температуры, концентрации исход-

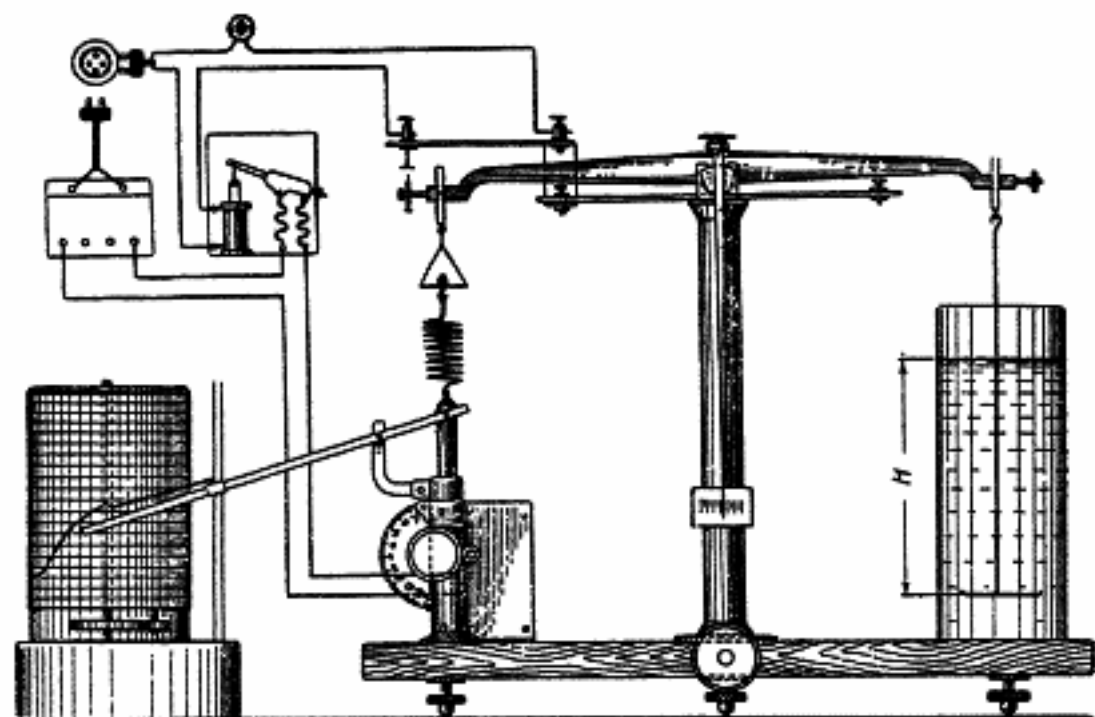


Рис. 50. Автоматические весы Стародубцева

ных для получения осадков растворов, влияния электролитов и т. д.).<sup>37, 32, 71</sup> Одна из полученных при этом кривых распределения приводится нами ниже (рис. 75). Ринде<sup>38</sup> успешно произвел при помощи автоматических весов ряд исследований по дисперсности золей золота.

Сложность автоматического устройства описанных выше седиментометрических весов Одена и других авторов совершенно обесценивает приборы подобного типа с точки зрения возможности их широкого распространения в различных производственных лабораториях и сельскохозяйственных опытных станциях. Между тем очевидно, что по своей чувствительности весовой метод является наиболее совершенным среди известных в настоящее время методов седиментометрического анализа. Поэтому вопрос о возможном упрощении конструкции седиментометрических весов является весьма актуальным.

Наряду с большим числом конструкций коромысловых седиментометрических весов с давних пор различные авторы предлагали использование пружинных устройств для целей анализа.

Мы упомянем в особенности предложение Глушкова <sup>28</sup> применять чувствительные пружинные или иные весы и отсчитывать вес осадка в отдельные моменты времени. По мнению Глушкова, это дает особенно удобный и быстрый способ анализа, не вносящий каких-либо пертурбаций в спокойный процесс осаждения суспензии.

В качестве типичного примера пружинных седиментометрических весов укажем на прибор, предложенный Нивером и Холмсом, <sup>72</sup> использовавшими принцип весов Джолли. На рис. 51 изображена схема этих весов. Количество выпавшего на чашечку суспендированного вещества регистрируется здесь по величине растяжения пружины *В*. Диск *А*, разградуированный равномерно по окружности, дает возможность сравнительно точно отсчитывать растяжение пружины. Поворачивая диск *А* до совмещения отметки в нижней части пружины *В* с указателем на штативе, можно определить удлинение пружины вследствие выпадения на чашечку *Г* осадка. Хотя этот тип весов и неудобен для работы из-за недостаточно высокой точности отсчетов, колебаний чашечки во время отсчетов по высоте столба суспензии, необходимости применения двух секундомеров и т. д., весы Нивера и Холмса дают ясное указание на возможность широкого использования принципа пружинных весов в седиментометрической практике.

В заключение опишем еще один тип седиментометрических весов, представляющих собой комбинацию весов с обычным ареометром. Прибор такого типа предложен впервые известным исследователем Гольдшмидтом <sup>47</sup> и назван «пелометром». Прибор состоит из обычного ареометра, поверх груши которого надето кольцо (шайба), служащее для собирания осадка в процессе оседания суспензии. Таким образом, в пелометре остроумно использован один из главных недостатков ареометрического метода — прилипание к поверхности груши частиц дисперсной фазы при оседании суспензии — и положен в основу при конструировании нового прибора.

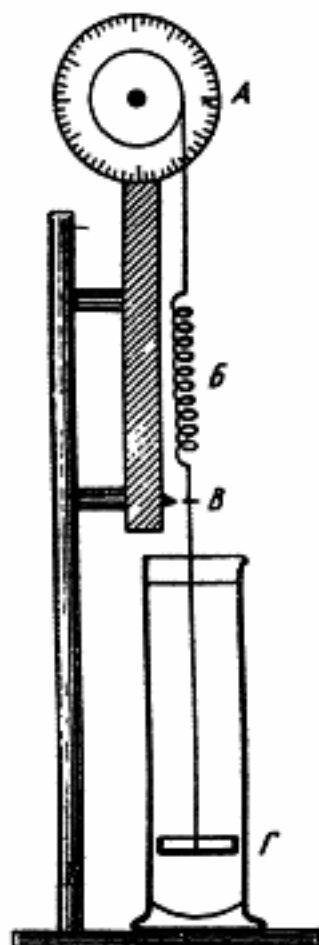


Рис. 51. Пружинные весы Нивера и Холмса

Заманчивая идея и остроумие прибора, однако, не делают его удобным для практического использования по крайней мере в том виде, в котором он был предложен Гольдшмидтом. К числу серьезных недостатков прибора следует отнести: 1) слишком большое изменение высоты оседания (учитываемое при расчете размеров частиц) в процессе анализа суспензий даже при весьма малых концентрациях дисперсной фазы; 2) метастабильность состояния пелометра в жидкости; 3) возможность изменения пловучести ареометра при оседании суспензии в результате одновременного действия двух факторов: а) накопления на пластинке осадка суспендированного вещества и б) изменения веса вытесняемой прибором жидкости вследствие изменения плотности суспензии. В результате данные, получаемые при помощи этого прибора, оказываются весьма неточными. Введение соответствующих поправок, учитывающих вносимые перечисленными факторами ошибки, весьма затруднительно.

Казагранде следующим образом оценивает этот прибор: <sup>47</sup> «Таким образом, этот метод представляет собой комбинацию устройства С. Одена и собственно ареометрического метода. Теория этого инструмента, называемого «пелометром» (Pelometer), настолько сложна, что он не может быть признан подходящим для определения величины частиц. Поэтому, оказывается необходимым применение эмпирических кривых для установления истинных значений отсчетов пелометра».

Основным преимуществом седиментометрических весов по сравнению с другими приборами является их высокая чувствительность. Если, например, сопоставить чувствительность весового метода и метода Вигнера, то окажется, что в общем весы более чувствительны в сотни раз. Действительно, выше мы уже приводили пример, характеризующий незначительность разницы уровней жидкостей в приборе Вигнера при концентрации суспензии кварца в 3%. В этих же условиях весы регистрируют изменение приблизительно в 12 г, если принять, что лишь 50% суспендированного вещества попадает на чашечку весов, и учесть гидростатическую поправку. Понятно, что такая высокая чувствительность обеспечивает возможность строгого фиксирования отдельных точек седиментационной кривой.

Благодаря своей высокой чувствительности весовой метод позволяет исследовать суспензии весьма малой концентрации. Так, при помощи предложенного автором этих строк метода стеклянных микровесов (см. ниже) возможно без труда исследовать дисперсность суспензий с содержанием 0.01 и даже 0.001% дисперсной фазы при средних значениях ее плотности.

Это обстоятельство крайне ценно для практики седиментометрического анализа, так как при таких малых концентрациях суспендированного материала процессы коагуляции даже в присутствии заметных количеств электролитов практически незаметны.

Второе, не менее важное, преимущество весового метода заключается в возможности варьирования высоты оседания суспензии и, в частности, ее ограничение весьма незначительными величинами, например несколькими сантиметрами, что практически совершенно невыполнимо в приборах, построенных по принципу Вигнера. Возможность уменьшения высоты оседания, также тесно связанная с чувствительностью метода, имеет огромное значение при анализе высокодисперсных суспензий, оседающих весьма медленно. В то время как высота оседания в приборе Вигнера практически не может быть снижена до значений менее 50 см (уже такое уменьшение приводит к необходимости применения высоких концентраций суспендированного вещества до 6—8%), высота оседания при пользовании весами, в случае сравнительно грубых порошков, колеблется в пределах от 50 до 20 см, а при исследовании высокодисперсных материалов может быть снижена до нескольких сантиметров (5—6 см) и в отдельных случаях даже доведена до 1 см.

Большинство описанных выше весовых приборов, однако, обладает недостатками, делающими их применение в широкой лабораторной практике затруднительным, по крайней мере в настоящий момент. В частности, автоматическая регистрация накопления осадка на чашечке весов, конечно, весьма удобная при практическом осуществлении седиментометрических измерений, обладает и серьезными недостатками, заключающимися в сложности, дороговизне и капризности соответствующих устройств (автоматическая часть весов), что делает подобные приборы лишь достоянием специальных научных институтов.

Необходимо указать в связи с этим, что применение обычных аналитических весов для целей седиментометрии почти всегда неизбежно связано с автоматизацией их работы. Поэтому стремление Одена и многих других авторов автоматизировать работу коромысловых весов, несомненно, является вынужденным, так как применение обычных весов в седиментометрическом анализе практически невозможно и ведет к целому ряду осложнений и ошибок опыта. Таким образом, автоматизацию коромысловых весов в целях использования их для седиментометрического анализа следует отнести скорее к недостаткам конструкции, чем к достоинствам.



### Стекланные (или кварцевые) седиментометрические микровесы

Независимо от Нивера и Холмса и других исследователей, в 1936 г. автором этих строк был предложен весовой седиментометр несколько другого устройства.<sup>35</sup> При его конструировании использованы упругие свойства тонких стекланных или кварцевых палочек (шпигцев), деформация которых при нагрузке в известных пределах точно следует закону Гука.

Следует отметить, что как стекланные, так и кварцевые весы применялись уже с давних пор для различных целей. Так, Варбург и Имори<sup>73</sup> еще в 1886 г. описали весовое устройство, основанное на упругих свойствах стекла. В начале XX в. известностью пользовались весы Сальвиони, также основанные на упругих свойствах кварца и использованные Гизеном<sup>74</sup> для определения удельных весов и для других целей. Мак Бан<sup>75</sup> сконструировал кварцевые пружинные весы, которые приобрели большую известность и распространение, особенно для изучения кинетики адсорбции из газовой фазы. Чувствительность таких весов, по данным Мак Бана, может быть доведена до высоких пределов, а именно до  $10^{-9}$  г, при пользовании соответствующими отсчетными приспособлениями (микроскоп).

Среди советских авторов, предлагавших и использовавших подобные устройства для различных целей, надо отметить Предводителя, <sup>76</sup> Румянцеву и Ребиндера.<sup>77</sup> Последние авторы применяли аналогичные устройства для исследования аэрозольей. Помимо этого большое число советских исследователей использовало и постоянно использует в своей работе весы Мак Бана.

Предложенные нами гидростатические микровесы<sup>78</sup> для исследования кинетики гетерогенных процессов имеют следующее устройство. Кварцевый или стекланный шпигц, оттянутый от палочки, диаметром 3—6 мм имеет длину от 20 до 50 см в зависимости от требуемой степени чувствительности. Диаметр шпигца, равный у места оттяжки от палочки 2—3 мм, постепенно уменьшается с длиной и у конца достигает приблизительно 0.2—0.4 мм. Хорошо оттянутый шпигц при нагрузке на конец и изгибании должен деформироваться по всей длине, а не в каком-либо одном месте. На конце шпигца устраивается крючок, на котором подвешивается либо тело, подлежащее гидростатическому взвешиванию, либо поплавков (для исследования процессов, сопровождающихся изменением плотности жидкостей), либо чашечка на длинной стеклнной нити для



седиментометрических измерений, либо «колпачок» для исследования устойчивости (скорости расслоения) эмульсий (см. ниже). В зависимости от назначения прибора поддерживающая подвешиваемый предмет нить изготавливается из различного материала. При применении весов для гидростатического взвешивания нить для подвешивания лучше всего изготавливать из платиновой проволоки диаметром 0.02—0.04 мм. Чашечку для седиментометрических анализов суспензий, наоборот, лучше всего подвешивать на тонкой стеклянной палочке, припаянной в центре и оканчивающейся на другом конце ушком для подвешивания к крючку шпнца.

Изменение деформации стеклянного шпнца (коромысла) во время опыта фиксируется при помощи отсчетного микроскопа, т. е. горизонтально поставленного микроскопа с достаточно большим фокусным расстоянием, снабженного окулярной шкалой, или катетометра. Для отчета деформации весов можно с успехом применять также оптические устройства, состоящие, например, из зеркальца, изменяющего угол поворота одновременно с изменением высоты конца коромысла весов и отбрасывающего зайчик на специальную миллиметровую шкалу. Можно использовать также фотоэлектрические устройства, электрические приспособления, основанные на изменении электрического сопротивления проводника (жидкости, тонкой проволоки и т. д.). При условии применимости закона Гука в тех пределах нагрузок, для которых предназначены весы, никакой предварительной градуировки весов или особенных шкал не требуется.

Чувствительность прибора, очевидно, зависит от длины и толщины коромысла. Для практических целей применение слишком чувствительных весов не всегда целесообразно. Обычно достаточно, если деформация коромысла, соответствующая перемещению его конца на одно деление отсчетной шкалы, будет вызываться нагрузкой в  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  г.

При седиментометрическом анализе суспензий с малыми концентрациями дисперсной фазы величина деформации коромысла весов весьма невелика, и поэтому для фиксации положения конца коромысла во время опыта удобнее всего применять отсчетный микроскоп или катетометр. Практически при обычных седиментометрических определениях для этой цели вполне пригоден прибор с ценой деления окулярной шкалы в 0.1 мм и лишь в редких случаях, при работе с весьма разбавленными суспензиями (0.001—0.0001%), необходимо применение более чувствительных отсчетных приспособлений.

Для проверки применимости закона Гука при деформации весов производят несложный опыт, состоящий в определении

при помощи отсчетного микроскопа стрелы прогиба весов при различной нагрузке гирьками аналитического разновеса. При этом полученная зависимость должна укладываться на прямой линии с углом наклона, зависящим от толщины (чувствительности) коромысла. На рис. 52 приведены результаты испытания

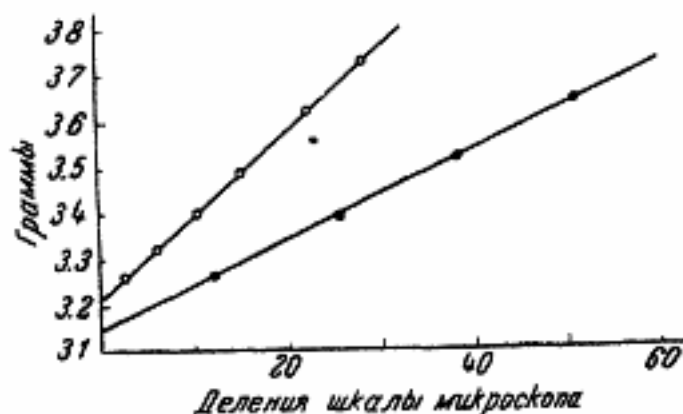


Рис. 52. Деформация стеклянного коромысла микровесов в зависимости от нагрузки (проверка применимости закона Гука)

таким путем двух шпичек различной чувствительности. Как видно из рисунка, деформация обоих шпичек линейно зависит от нагрузки при сравнительно высоких нагрузках (вес стеклянной чашечки плюс вес осадка), и мы можем сказать, что закон Гука полностью применим в этих пределах нагрузок.

Устройство прибора и отсчетного приспособления к нему, как видно из описания и рисунков (см. ниже), не встречает затруднений в любой лаборатории. В том случае, если коромысло весов почему-либо выйдет из строя, оно просто заменяется другим, и опыт начинается сначала. Необходимость в какой-либо предварительной градуировке весов для стандартизации показаний деформации коромысла обычно является совершенно излишней. Только в тех случаях, когда необходимо получение данных, связанных с характеристикой абсолютных значений гидростатического веса осадка, выпавшего на чашечку, необходимо предварительное определение константы закона Гука для каждого данного коромысла.

Во всех случаях предпочтительнее применять кварцевые коромысла вместо стеклянных. Применение металлических пружин может быть рекомендовано лишь в тех случаях, когда налицо полная уверенность в отсутствии возможностей колебаний температуры во время опыта. При этом следует иметь в виду, что для седиментометрического анализа необходимо применять сравнительно прочные пружины с малым числом

витков, дающие малые деформации, с тем чтобы общее растяжение пружины за все время анализа не превышало 1—2 мм и, таким образом, не вызывало заметного изменения расчетной высоты оседания суспензии.

Прочность кварцевого, а также и стеклянного коромысла вышеприведенных размеров и толщины вполне достаточна для производства большого числа наблюдений и анализов. Обычно (конечно, при достаточной аккуратности аналитика) коромысло не ломается при постоянной работе в течение месяцев. Слишком большие нагрузки на коромысло в течение длительного времени увеличивают его ломкость. Поэтому при седиментометрических измерениях рекомендуется по возможности работать в области небольших нагрузок и, следовательно, небольших деформаций шпнца. Стрела прогиба шпнца во время опытов не должна превышать 1.5—2 мм.

Остаточная деформация, наблюдаемая у стекла, конечно, может оказать известное влияние на точность показаний весов во время анализа. Во избежание ошибок в этом отношении рекомендуется держать коромысло весов в свободное от работы время в нагруженном состоянии. Через известный промежуток времени (15—30 дней) шпнец желательно заменять новым.

Гидростатические весы описанного устройства могут быть использованы для самых разнообразных целей. Автору этих строк уже приходилось указывать на возможность и удобство использования таких весов для исследования кинетики некоторых гетерогенных процессов,<sup>78</sup> протекающих в жидкой среде. Так, например, при помощи стеклянных весов удобно контролировать процессы, сопровождающиеся изменением плотности жидкости, изменением уровня жидкости на незначительную величину, и т. д. Помимо этого при помощи весов описанного типа легко наблюдать кинетику пропитки минералов, горных пород, пористых и трещиноватых тел вообще, порошков, скорость растворения и пр. Нами разработана также на основе использования метода стеклянных весов методика нахождения дифференциального объема пор грубопористых систем, по своему характеру напоминающая методику седиментометрических определений.

Перейдем теперь к описанию нескольких видоизменений весов в применении к собственно седиментометрическим определениям.

### Поплавковый прибор

Используя принцип стеклянных гидростатических весов, мы построили два видоизменения прибора для выполнения седиментометрического анализа. Первое видоизменение пред-

ставляет собой поплавковый прибор<sup>35, 78</sup> с цилиндрическим поплавком (рис. 53). Принцип работы прибора мало отличается от принципа вышеописанных ареометрических приборов и, в частности, от весов Мора — Вестфала. Отличительной особенностью нашего прибора является отсутствие необходимости в

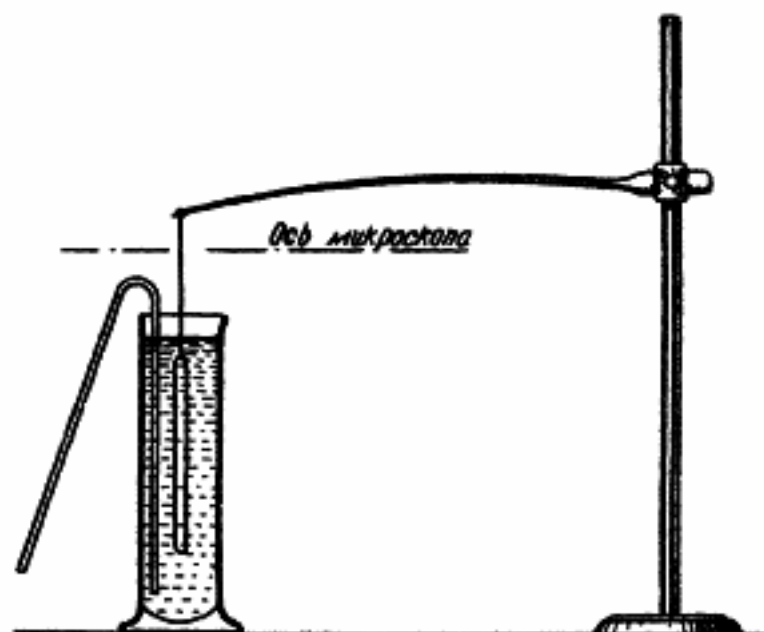


Рис. 53. Поплавковый прибор со стеклянными микровесами (Н. А. Фигуровский)

уравновешивании весов в процессе анализа при помощи разновесов или рейтеров. Операция уравновешивания должна производиться во время седиментометрического анализа несколько раз, и это не может не сказаться на спокойном оседании суспензии и вызывает другие неудобства. В нашем приборе не требуется никаких дополнительных операций за исключением визуального отсчета деформации коромысла в различное время анализа при помощи отсчетного приспособления. Чувствительность прибора такова, что позволяет работать с суспензиями сравнительно невысокой концентрации (1—2%) при плотности дисперсной фазы от 2 до 3.

В начале опыта подвешенный к коромыслу весов поплавок погружается в суспензию так, чтобы верхний конец его был лишь на несколько миллиметров ниже поверхности жидкости. Немедленно после погружения поплавок производится первый отсчет положения конца коромысла, и пускается в ход секундомер. Дальнейшие отсчеты производятся через произвольные промежутки времени, соответствующие перемещению конца ко-

ромысла на одно или несколько делений отсчетной шкалы. Ввиду того что при оседании суспензии плотность ее уменьшается, поплавков постепенно утяжеляется и увеличивает стрелу прогиба коромысла весов. Так как общее перемещение поплавка по высоте во время анализа не превышает 1—2 мм, то при достаточной длине поплавка (15—20 см) этим перемещением можно пренебречь и принять с достаточной точностью в качестве высоты оседания длину поплавка. В тех случаях, когда расстояние, пробегаемое концом коромысла весов, превышает 1—2% длины поплавка, необходимо вводить соответствующую поправку.

Недостатками прибора, как и всех поплавковых приборов, являются возможность прилипания к поплавку оседающих частиц и изменение вследствие этого его веса. В данном случае благодаря высокой чувствительности прибора эта опасность менее реальна, так как применение сравнительно невысоких концентраций суспендированного материала значительно уменьшает вероятность прилипания частиц к стеклу, конечно, при достаточной устойчивости суспензии. Применение строго цилиндрического поплавка, не имеющего шероховатости на своей поверхности, также уменьшает возможность ошибок.

Поплавковый прибор описанного типа удобно применять в случаях, когда концентрация суспендированного материала относительно высока и разбавление суспензии дисперсионной средой почему-либо нежелательно. Применение в таких случаях весов с чашечкой неудобно по той причине, что деформация коромысла весов в результате оседания дисперсной фазы на чашечку окажется слишком большой. Помимо этого объем выпавшего осадка может превысить вместимость чашечки, ввиду чего часть осадка с нее сползет.

При использовании поплавковых приборов для седиментометрического анализа и для других целей возникает весьма важный вопрос о размерах и форме поплавка. Мы уже указывали выше, что цилиндрические поплавки должны быть предпочтены другим, например, шаровым поплавкам. Это само собой понятно, если учесть отмеченное выше явление оседания частиц дисперсной фазы на горизонтальных площадках поплавка. Однако цилиндрическая форма имеет и другие преимущества перед шаровой, яйцеобразной, конической и другими формами поплавков. Изменение веса поплавка в оседающей суспензии определяется лишь уменьшением его потери в весе (гидростатическая поправка) в процессе оседания. Отсюда очевидно, что чувствительность поплавкового прибора может быть значительно увеличена путем применения поплавков,



вытесняющих большие объемы жидкости. Легко рассчитать, что при изменении плотности суспензии в процессе ее оседания (плотность суспензии обычно мало отличается от плотности дисперсионной среды) на  $0.01 \text{ г/см}^3$ , например от  $1.03$  до  $1.02 \text{ г/см}^3$ , изменение потери веса поплавка объемом  $5 \text{ см}^3$  составит  $5 \cdot 0.01 = 0.05 \text{ г}$ , в то время как поплавок объемом  $50 \text{ см}^3$  даст возможность регистрировать в этих же условиях потерю в весе в  $0.5 \text{ г}$ .

Чувствительность стеклянных микровесов достаточно высока, так что при их помощи возможно регистрировать незначительные изменения плотности суспензии в процессе ее оседания. Поэтому в предложенном типе поплавкового прибора нет необходимости беспредельно увеличивать объем поплавка, тем более что возникающие при больших размерах поплавка неудобства (влияние температуры на изменение объема поплавка, влияние стенок поплавка на оседающие частицы и пр.) создают возможность появления новых источников ошибок при анализе. Таким образом, на практике следует учитывать эти ограничения и выбирать для использования такие объемы и формы поплавков, чтобы возникновение ошибок при определениях было минимально вероятно. Цилиндрическая форма поплавка, избранная в нашем приборе, обеспечивает максимальные удобства при построении приборов высокой чувствительности.

При седиментометрических измерениях при помощи описанного прибора мы применяли в качестве поплавков полые стеклянные трубки, запаянные с обоих концов, внутрь которых вводилось некоторое количество ртути или песка. Для обеспечения возможности анализа разнообразных по удельному весу суспензий мы изготовляли несколько поплавков, начиная от очень тонких диаметром  $0.55 \text{ мм}$  и кончая сравнительно широкими цилиндрами  $1.5\text{--}2 \text{ см}$  в диаметре. Длина поплавка колебалась при этом от  $10$  до  $20 \text{ см}$ . Поправка на изменение высоты оседания (вследствие погружения поплавка в суспензию по мере ее оседания) отсчитывалась в нашем приборе при помощи микроскопа и служила одновременно величиной, характеризующей деформацию коромысла весов. Таким образом, при вычислении эквивалентных радиусов частиц поправку на увеличение высоты оседания легко учесть, вводя в формулу (8г) зарегистрированное по микроскопу изменение величины погружения поплавка  $\Delta H$ , наблюденное к моменту времени  $t$ .

$$r = K \sqrt{\frac{H + \Delta H}{t}}. \quad (127)$$



### Прибор с чашечкой

Использование поплавкового прибора значительно более ограничено различными условиями, чем использование обычных весовых приспособлений, удовлетворяющих требованиям седиментометрических измерений. Поэтому наряду с поплавковым прибором мы предложили применение весового седиментометра, построенного на той же самой основе стеклянных гидростатических микровесов. Схема приборов представлена

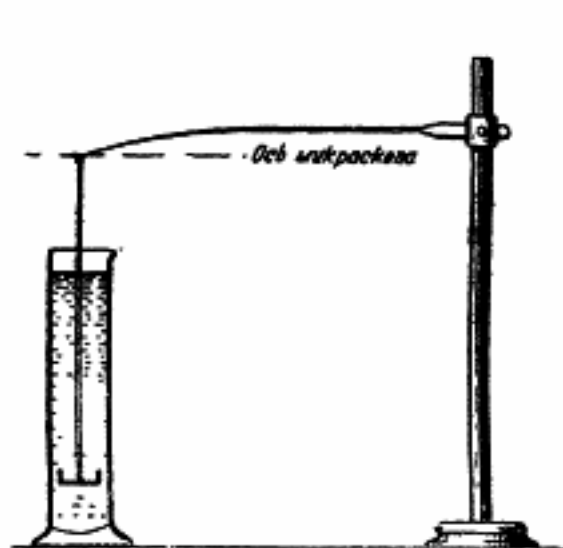


Рис. 54. Стеклянные седиментометрические микровесы (прибор с чашечкой) (Н. А. Фигуровский)

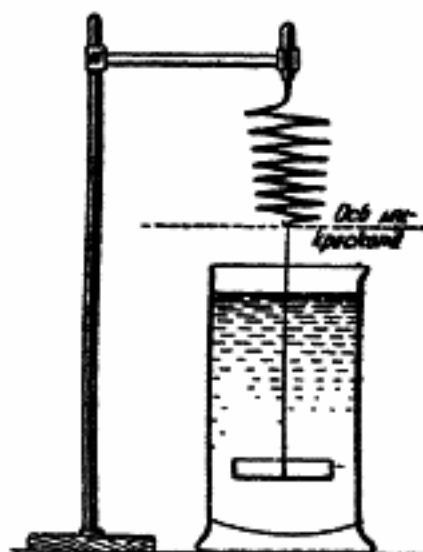


Рис. 55. Стеклянные седиментометрические микровесы (прибор с плоской пружиной) (Н. А. Фигуровский)

на рис. 54 и 55. Прибор отличается от вышеописанного поплавкового прибора тем, что вместо поплавка к концу коромысла подвешивается чашечка с несколько загнутыми кверху краями. Оседающие частицы дисперсной фазы увеличивают вес чашечки и вызывают увеличение деформации коромысла весов, отмечаемую при помощи отчетного микроскопа. \* Такое устройство вполне обеспечивает получение достаточно точных седиментометрических кривых.

\* Ввиду отсутствия в продаже обычных отчетных микроскопов с достаточно большим фокусным расстоянием (15—30 см) мы рекомендуем применять для отчета деформации микроскопы к прессу Бригеля, имеющиеся в продаже отдельно от прессы. Эти микроскопы снабжены шкалой длиной 6 мм с ценой деления 0.1 мм и вполне пригодны для целей седиментометрического анализа, хотя и имеют недостаточно большое фокусное расстояние (4—6 мм).

В первых образцах прибора мы пользовались металлическими чашечками, подвешиваемыми на металлической же нити (проволоке). Мы применяли при этом медь, алюминий и даже обыкновенную жесть. При исследовании технических суспензий, особенно в неводных средах, присутствие в суспензии металлов не имеет большого значения. Однако если среда агрессивна по отношению к металлу и если имеется налицо возможность растворения металла (перехода в ионное состояние), то в этом случае применение металлов нежелательно. В особенности важно избегать применения ионогенных материалов при исследовании суспензий с высокими концентрациями дисперсной фазы.

Значительно лучше применять в качестве материала для чашечки и поддерживающего ее приспособления стекло, в особенности химически устойчивое. Во всех позднейших образцах прибора мы использовали следующее устройство: стеклянная тонкостенная чашечка минимального веса с загнутыми вверх краями (на 4—5 мм) имеет в центре впаянную стеклянную палочку. Диаметр палочки у места впая не более 1 мм, а у крючка, при помощи которого приспособление подвешивается к коромыслу весов, около 0.2—0.4 мм. Именно в такой форме стеклянные седиментометрические весы применяются во многих лабораториях для исследования самых разнообразных дисперсных систем. Конечно, принимая во внимание некоторую, хотя и незначительную, растворимость стекла в воде, следовало бы отказаться и от него как материала для построения прибора. Но так как безупречные в отношении растворимости материалы далеко не всегда доступны, мы считаем возможным ограничиться описанным устройством. Изготовление чашечки и цилиндра для оседания из кварца затруднительно с технической стороны и является совершенно излишним в приборах, предназначенных для анализа обычных технических дисперсных систем.

Что касается размеров прибора, то здесь возможны самые различные варианты в зависимости от свойств исследуемых дисперсных систем и условий опыта. Высокая чувствительность стеклянных весов описанного устройства, позволяющая производить взвешивание с точностью до десятых и даже сотых долей миллиграмма, обеспечивает полную возможность седиментометрического анализа в малых объемах, что совершенно недостижимо при пользовании, например, приборами типа Вигнера. Если отсчетное приспособление (отсчетный микроскоп) имеет цену деления менее 0.1 мм, то при помощи стеклянных весов легко также исследовать скорость оседания весьма разбавленных суспензий с содержанием до 0.001% суспендирован-

ного материала. При этом, конечно, нельзя забывать, что при построении кривой седиментации в таких случаях необходимо обеспечить получение некоторого минимального количества экспериментальных точек, иначе сказать, требуется, чтобы пробег коромысла весов за все время анализа соответствовал по крайней мере 6—10 делениям отсчетной шкалы микроскопа. В условиях работы с весьма разбавленными суспензиями требуемое минимальное число отсчетов по шкале можно получить либо путем увеличения высоты оседания (расстояния от поверхности жидкости до дна чашечки), либо путем увеличения площади чашечки и соответствующего увеличения при этом диаметра цилиндра для оседания. Подобным же образом можно варьировать высоту оседания в зависимости от степени дисперсности или скорости оседания частиц изучаемой суспензии. В случае работы с грубодисперсными системами целесообразно пользоваться большими высотами оседания (не менее 30—40 см), в то время как высокодисперсные продукты удобнее исследовать при малых высотах оседания (5—6 см).

При анализе обычных технических суспензий с эквивалентными радиусами частиц от 1 до 25  $\mu$  мы применяли стеклянный цилиндр или стакан Дьюара диаметром 5—6 см и высотой от 15 до 30 см. Диаметр применявшейся при этом чашечки несколько меньше — 3—4 см. Фактическая высота оседания колебалась в отдельных опытах от 10 до 25 см в зависимости от свойств изучаемой суспензии. При исследовании дисперсности органических красителей и глин с размерами частиц в несколько микрон и с плотностью материала дисперсной фазы меньше 2 г/см<sup>3</sup> высота оседания уменьшалась в некоторых случаях до 4—5 см.

Работа с описанными устройствами крайне проста. Предварительно прибор устанавливается вхолостую таким образом, чтобы конец коромысла весов в нагруженном (чашечкой) состоянии был в фокусе микроскопа, причем точка, по которой производится отсчет деформации весов, должна, в случае оседающих суспензий, находиться в нижней части шкалы микроскопа, дающего обратное изображение. У суспензий же, дисперсная фаза которых при отстаивании всплывает, установка производится, наоборот, на верхнюю часть отсчетной шкалы. Если взбалтывание суспензии перед опытом производится в самом цилиндре для оседания, например, путем ритмического опрокидывания цилиндра, то целесообразно место, на котором оказался цилиндр при предварительной установке прибора, обвести мелом или карандашом с тем, чтобы сразу же после окончания взбалтывания цилиндр был поставлен строго на то же место и чашечка

весов не касалась бы его стенок. Для этой же цели удобно применять специальную подставку с углублением, вырезанным точно по форме нижней части цилиндра для оседания.

Взбалтывание суспензии перед опытом можно вести различным путем. В большинстве же случаев можно удовлетвориться обыкновенной стеклянной палочкой, к концу которой прикреплен резиновый гриб с размерами, несколько меньшими размеров цилиндра. Двигая это приспособление рукой вверх и вниз внутри суспензии, можно добиться вполне равномерного распределения суспендированного материала по всему объему цилиндра для оседания. Многократное опрокидывание цилиндра с суспензией, предварительно закрытого пробкой, применяемое в некоторых лабораториях, ведет часто к попаданию в суспензию воздуха. Во всех случаях необходимо достаточно длительное размешивание (3—5 мин.).

Немедленно после окончания размешивания суспензии цилиндр ставится на предназначенное место (обведенное кружком) или на подставку, и в суспензию погружается чашечка, подвешиваемая на конец коромысла весов. В том случае, если размешивание производится вне цилиндра для оседания, последний должен стоять на заранее установленном месте. После выливания в него суспензии к коромыслу весов подвешивается чашечка, которая, как и в предыдущем случае, погружается в суспензию немедленно после выливания последней в цилиндр для оседания. Секундомер в обоих случаях включается немедленно после погружения чашечки.

Первый отсчет положения конца коромысла производится после того, как прекратились колебания весов, вызванные погружением чашечки. Для уменьшения времени между погружением чашечки и первым отсчетом желательно устроить арретир, который прилаживается в нужное положение при холостой установке прибора. Необходимо стремиться, в особенности при работе с грубодисперсными суспензиями, сделать первый отсчет не позднее чем через 10 сек. после начала опыта, т. е. после включения секундомера. При исследовании высокодисперсных суспензий начальный отсчет может быть произведен несколько позднее, например, через 30 сек. после включения секундомера. При сравнительных опытах, в особенности с небольшими высотами оседания, первый отсчет во всех случаях производится через точно определенное время после включения секундомера, одинаковое во всех опытах.

Дальнейшие отсчеты деформации коромысла производятся так же, как и в случае поплавкового прибора, через произвольные промежутки времени, соответствующие перемещению кон-

ца коромысла на одно или несколько делений отсчетной шкалы. В большинстве случаев смещение конца коромысла достаточно велико и происходит быстро лишь в первые моменты времени от начала опыта, в течение которых выпадают грубые фракции. Это смещение становится затем все менее и менее заметным, и в тех случаях, когда в суспензии присутствуют лишь незначительные количества высокодисперсных фракций, промежутки между отдельными отсчетами могут оказаться достаточно большими, иногда в несколько часов. В обычных случаях массовых определений анализ прерывается задолго до его окончания, и предел, к которому стремится кривая накопления осадка, получаемая при опыте, определяется либо из одного градуировочного опыта с данным веществом или данной навеской, либо особыми путями, описываемыми ниже.

Седиментационная кривая, получаемая при помощи стеклянных весов описанным путем, представляет собой кривую накопления осадка, на основании которой легко найти кривую распределения дисперсной системы. Для вычерчивания кривой накопления осадка (седиментационной кривой) не требуется никаких пересчетов получаемых при опыте данных. Достаточно по оси абсцисс отложить время, а по ординатам — величину изменения деформации коромысла весов от начала опыта, пропорциональную весу осадка, выпавшего на чашечку весов. Опытные точки обычно хорошо укладываются на плавной кривой. В том случае, когда первый отсчет не удалось произвести в течение 10 сек. от начала опыта, начальный участок кривой (за время от 0 до первого отсчета) строится путем экстраполяции, причем начало координат соответственно переносится вниз. Впрочем, необходимость в таком приеме имеется лишь в случае грубодисперсных суспензий, оседание которых изучается при недостаточно больших высотах.

Расчет радиусов мы обычно производим после построения насательных на седиментационной кривой (см. ниже). В случае необходимости получения особо точных результатов при малых высотах оседания берется поправка на изменение высоты оседания, т. е. расчет ведется по формуле (127).

Для исследования высокодисперсных суспензий (красители, коллоидные металлы и пр.) удобно вместо описанного стеклянного коромысла применять стеклянную или кварцевую плоскую пружинку, изображенную на рис. 55. Такую пружинку легко изготовить, спаивая последовательно отдельные тонкие кварцевые и стеклянные нити равной длины и толщины. Чувствительность плоской пружинки зависит от толщины стеклянных нитей, от ширины пружинки и от числа спаев и может быть



доведена до высокого предела. При применении подобных пружинок для увеличения чувствительности целесообразно использовать для отсчета деформации катетометр с точностью отсчета 0.01—0.001 мм. Быстро изготовить пружинку можно самому. Для этого оттягивается от палочки или трубки достаточное количество необходимой толщины стеклянных нитей, затем они ломаются на кусочки определенной длины. Эти кусочки вкладываются в пропилы, сделанные на доске под небольшим углом, таким образом, чтобы концы кусочков соприкасались друг с другом. Достаточно теперь внести в пламя горелки последовательно эти соприкасающиеся концы, и пружинка готова. Остается припаять к ней палочку для закрепления и крючок для подвешивания к ней чашечки.

Надо заметить, что по сравнению с пружинными весами Мак Бэна<sup>75</sup> плоская пружинка обладает тем преимуществом, что ее изготовление не представляет никаких затруднений и может быть выполнено каждым лаборантом. Плоскопружинные весовые седиментометры позволяют выполнять анализы весьма разбавленных суспензий и при малых высотах оседания. Помимо этого такого типа весы удобно использовать и в других случаях, например, при диффузионных, адсорбционных, капиллярметрических и других измерениях.

Одним из серьезных недостатков весового метода седиментометрического анализа является возможность накопления под чашечкой весов пузырьков воздуха, попадающих в суспензию при ее взбалтывании. Этот недостаток отмечается и авторами, применявшими для исследования автоматические седиментационные весы.<sup>36</sup> Возможность накопления в суспензии воздуха, могущего затем выделиться в виде пузырьков под чашечкой, имеется, в особенности, в тех случаях, когда применяются добавки стабилизаторов, часто обладающих пенообразующими свойствами. Иногда при этом также наблюдается флотация некоторого количества частиц дисперсной фазы. Накопление воздуха под чашечкой весов, в особенности в чувствительных устройствах, может резко исказить получаемый результат, почему устранение этого недостатка при измерениях совершенно необходимо.

Устранение возможности образования пузырьков достигается двумя путями: 1) взбалтыванием суспензии перед опытом в отсутствие воздуха, 2) предварительным кипячением суспензии. В некоторых случаях целесообразно применять чашечку с конусообразным дном, под которым образовавшиеся пузырьки не задерживаются. Однако этот прием не устраняет явления по существу и не исключает влияния всплывающих пузырьков



на спокойное оседание частиц суспензии. Поэтому в случаях применения добавок к суспензиям стабилизаторов, могущих вызвать образование пены (мыла, сапонины и пр.), необходимо прибегать к взбалтыванию суспензии без доступа воздуха. Такое взбалтывание легко осуществить в широкогорлой колбе Эрленмейера, наполненной исследуемой суспензией доверху и закрытой пробкой. В суспензию при этом помещается некоторое количество стеклянных шариков (бус), и взбалтывание производится обычным путем. Конечно, лучше не применять такого способа и работать с суспензиями, содержащими минимальные концентрации дисперсной фазы, исключаящую всякую необходимость применения стабилизаторов при условии полного смачивания частиц дисперсионной средой.

Описанные приборы достаточно просты и удобны в обращении, и производство седиментометрических измерений при их помощи обычно не вызывает практических затруднений. Понятно, конечно, что при точных анализах необходимы тщательное термостатирование суспензий и полное устранение влияния конвекционных потоков, о чем речь будет ниже. Получаемые при помощи стеклянных весов данные не нуждаются ни в каком пересчете, что необходимо, например, при использовании автоматических седиментометрических весов,<sup>36</sup> и могут быть непосредственно использованы для построения седиментационной кривой. Главным достоинством прибора является его высокая чувствительность, дающая возможность использовать прибор для исследования суспензий, содержащих ничтожные количества дисперсной фазы. Очень важно также, что при оседании суспендированного материала на чашечку последняя не нарушает спокойного оседания частиц, как это имеет место в других типах весовых седиментометров.

### Литература

1. H. Gessner. Die Schlämmanalyse. Leipzig, 1931.
2. M. Köhn. Landwirtsch. Jahrb., 67, 485, 1928.
3. J. König. Untersuchung landwirtschaftl. und gewerbl. wichtiger Stoffe. 3 Aufl. Berlin, 1912. Цитировано по Gessner<sup>1</sup>.
4. L. Appiani. Forsch. a. d. Geb. d. Agrikultur., 17, 291, 1894. (См. Gessner<sup>1</sup>.)
5. А. Н. Сабанин. Почвоведение, № 1 и 2, 1903.
6. А. Я. Щербанов. Физический и химический анализ почвы, ч. 2 (Способы санитарных исследований), СПб, 1882.
7. H. Küh l. Tonindustrie-Zeitung, 50, 1358, 1926; 53, 1247, 1929; Zement, 15, 867, 1926.
8. Г. Кюль. Химия цемента. Л., 1930, с. 120 и далее.
9. E. Wolff. Z. f. analyt. Chem., 3, 89, 1864.
10. Dietrich. Z. f. analyt. Chemie, 5, 292, 1866.

11. Д. Менделеев. Аналитическая химия, в. 3, с. 302.
12. E. Schöne. Bulletin de la Soc. de Naturalistes de Moscou, 40, part I, 1867; см. также Gessner,<sup>1</sup> Щербаков,<sup>6</sup> а также все руководства по механическому анализу почв.
13. G. W. Thompson. Proc. Am. Soc. of Testing Materials, 10, 1910; H. A. Gardner. Untersuchungsmethoden der Lack- u. Farben-ind., Berlin, 1929.
14. J. Кореску. Int. Mitt. f. Bodenkunde, 4, 1914.
15. A. H. M. Andreassen. Kolloidchem. Beih., 27, 401, 1928.
16. Б. А. Кин. Физические свойства почвы, Л. — М., 1933.
17. F. Wahnschaffe. Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung 4. Aufl., Berlin, 1924.
18. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. М. — Л., 1940.
19. Ж. Перрен. Атомы, ГИЗ, М., 1923.
20. A. Westgren. Z. f. phys. Chem., 89, 63, 1914; см. также Т. Сведберг. Коллоидная химия, М., 1930.
21. Р. Милликен. Электроны (+ и —), протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи. ГОНТИ, М., 1939.
22. A. Westgren. Z. anorg. Chem., 94, 193, 1916; см. также Н. Фгелдич. Kapillarchemie, 2, 72, Leipzig, 1932.
23. Svedberg u. Estrup. Koll. Z., 9, 259, 1911.
24. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., 4—5, 436, 1946.
25. М. М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники. ОНТИ, 1935.
26. Н. А. Фигуровский. Капиллярные свойства активных углей. Канд. диссерт. (рукопись), Горький, 1933.
27. Sven Oden. Int. Mitt. f. Bodenkunde, 5, 261, 1915.
28. В. Г. Глушков. Новые методы механического анализа. Труды Почвенного ин-та АН СССР им. В. В. Докучаева, в. 3—4, с. 325, 1927.
29. H. Vierheller. Tonindustrie-Zeitung, 50, 1785, 1926.
30. C. Weise. Tonindustrie-Zeitung, 50, 1659, 1926.
31. Schlösing-père. Compt. Rend., 136, 1608, 1903; 137, 369, 1903.
32. Sven Oden. Sedimentation Analysis and its Application to the Physical Chemistry of Clays and Precipitates; J. Alexander. Coll. Chemistry, 1, 861, 1926.
33. G. W. Robinson. J. agric. Science, 12, 306, 1922.
34. M. Köhn. Landwirtsch. Jahrb., 67, 530, 1928.
35. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., 5, 829, 1936.
36. H. Rinde. The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols. Diss., Upsala, 1928.
37. Т. Сведберг. Коллоидная химия. ГТИ, М., 1930.
38. Н. Андреев. Koll. Z., 52, 184, 1930.
39. Mie. Ann. d. Phys., (4) 25, 377, 1908.
40. С. Е. Харини Л. Г. Смирнова. Колл. журн., 2, 543, 1936; С. Е. Харини и А. М. Шкодин, там же, 3, 587, 1937.
41. E. Hoffmann. Koll. Z., 82, 351, 1938; 83, 99, 1938.
42. Grunder u. Sauer. Koll. Z., 79, 257, 1937.
43. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., 7, 1076, 1938.
44. А. С. Эйсурович. Заводск. лаб., 7, 967, 1938.
45. Н. А. Фигуровский. Журн. прикл. хим., 10, 1142, 1937.
46. Н. А. Фигуровский. Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий. М., 1939.
47. A. Casagrande. Die Aräometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden und anderen Materialien. Berlin. 1934.

48. К. А. Путилов. Ж. техн. физ., 2, 756, 1932.
49. К. А. Путилов. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий, под ред. П. А. Ребиндера, М., 1933, с. 60.
50. G. Wiegner. Landwirtschaftl. Versuchsstat., 91, 41, 1918; см. также Г. Вигнер. Избранные работы. Сельхозгиз, М., 1941, с. 240.
51. Wo. Ostwald u. F. Hahn. Koll. Z., 30, 65, 1921.
52. W. J. Kelly. Ind. Eng. Chem., 16, 928, 1924.
53. П. Лукирский и М. Косман. Труды Ленинградской физико-химической лаборатории, в. 3, 1, 1926.
54. Dupontbea. Withrow. Coll. Symposium Monogr., 9, 31, 1931.
55. T. E. Bartell. Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry. Michigan, 1938.
56. П. А. Ребиндер. Журн. физ. хим., 1, 533, 1930.
57. П. Г. Сальков. Вопросы диспергирования и исследования тонких фракций методом плазманализа. Диссерт. (рукопись), Тепло-технич. ин-т, М., 1936.
58. Е. В. Халапина. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий, под ред. П. А. Ребиндера, М., 1933, с. 91; Е. К. Венстрем и Е. М. Зверева, там же, с. 127; Н. Н. Серб-Сербина и П. А. Ребиндер, там же, с. 131.
59. Р. В. Гинсбург и П. А. Ребиндер. Журн. физ. хим., 8, 193, 1932.
60. Wo. Ostwald u. F. Hahn. Koll. Z., 30, 65, 1922.
61. А. В. Думанский. Учение о коллоидах. М., 1937.
62. И. Н. Путилова. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., 1943. 2 изд., 1948.
63. E. Verl. Chemische Ingenieur-Technik. В. 3, S. 72, Berlin, 1935.
64. Г. Холмс. Лабораторные работы по коллоидной химии. Л., 1936.
65. С. Е. Харин, Е. С. Федорова и Н. П. Кривкина. Колл. журн., 4, 35, 1938.
66. S. Odén. Koll. Z., 18, 45, 1916; 26, 100, 1920.
67. R. H. Coultts, E. M. Crowther, B. A. Keena. S. Odén. Proc. Roy. Soc. London, 106 (A), 33, 1924.
68. Б. А. Кин. Физические свойства почвы. Л. — М., 1933.
69. H. W. Johnson a. W. Haglan. Soil Science, 16, 363, 1923.
70. П. Я. Стародубцев. Заводск. лаб., т. 9, в. 7, 1940.
71. Т. Сведберг. Образование коллоидов. Л., 1927.
72. З. Нивери и Г. Холмс, см. Г. Холмс. Лабораторные работы по коллоидной химии. Л., 1936.
73. E. Warburg u. T. Ihmori. Wiedem. Ann., 27, 481, 1886.
74. J. Giesep. Ann. d. Phys., 4, 10, 830, 1903.
75. J. W. McBain. The Sorption of Gases and Vapors by Solids. P. 23, London, 1932; русск. пер. 1934, с. 15 и 16.
76. A. Fredwoditelew u. A. Witt. Z. f. phys. Chem., 132, 47, 1928.
77. Е. И. Румянцева. Журн. физ. хим., 2, 285, 1931.
78. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., 6, 335, 1937.

## Часть IV

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

---

---

### Глава I

#### УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Рассматривая условия применимости закона Стокса к случаю оседания частиц дисперсных систем, мы уже имели случай убедиться в многообразии причин, которые могут вызвать более или менее грубые ошибки при седиментометрических определениях. Но перечисленные выше причины связаны лишь с известными допущениями, которые приходится принимать на практике при пользовании физическими законами, полностью оправдывающимися только в случае применения к идеальным дисперсным системам.

Наряду с такого рода «теоретическими» причинами возникновения ошибок существует значительное число причин «практического» характера, обусловленных большей частью влиянием внешних факторов на воспроизводимый в седиментометрической аппаратуре процесс, особенностями применяемого метода и прибора и, наконец, субъективными причинами, зависящими от самого наблюдателя. Влияние всех этих причин в некоторых случаях оказывается настолько существенным, что ошибки, вносимые ими в результат определения, далеко перекрывают сравнительно незначительные и в большинстве случаев легко учитываемые отклонения, связанные с невыполнением условий применимости закона Стокса к реальным дисперсным системам.

Разбор всех этих ошибок, оценка их возможного влияния на точность анализа и составляют теперь нашу задачу. Мы рассмотрим в настоящей главе круг вопросов, связанных с устойчивостью суспензий и являющихся основными при оценке пригодности тех или иных объектов для седиментометрического исследования.

Мы уже многократно употребляли термин «устойчивость» суспензий, не объясняя, однако, его значения. Между тем

содержание, которое вкладывается в это понятие различными авторами, довольно различно и зависит обычно от специальных точек зрения на устойчивость как фактор, определяющий те или иные свойства дисперсной системы, связанные с их практическим использованием или подвергающиеся теоретической трактовке.

Понятие устойчивости, очевидно, предполагает прежде всего неизменность (постоянство, стабильность) каких-то определенных свойств рассматриваемой системы. Можно говорить, например, о химической устойчивости того или иного соединения, о температурной устойчивости строительного материала и т. д. Применяя понятие устойчивости к дисперсным системам, мы можем, очевидно, понимать его как постоянство концентрации дисперсной фазы, постоянство размеров частиц или таких физических свойств, как вязкость, плотность, и, наконец, вообще, как термодинамическую устойчивость системы, т. е. близость ее к термодинамически равновесному состоянию. Таким образом, очевидно, что мы имеем широкие возможности для трактовки понятия устойчивости дисперсных систем с различных точек зрения.

Однородные (гомогенные) системы, как правило, легко можно классифицировать на устойчивые и неустойчивые, или, точнее, пользуясь терминологией Оствальда,<sup>1</sup> на стабильные, метастабильные и лабильные. Обычно встречающиеся в природе гомогенные системы находятся в термодинамически устойчивом (стабильном) состоянии, и это определяет постоянство и неизменность большинства их свойств. Случаи метастабильного и лабильного состояний в гомогенных системах почти всегда связаны с особыми условиями существования системы и поэтому чаще всего оказываются предметом специальных исследований.

Иное наблюдается в интересующих нас гетерогенных дисперсных системах и, в частности, суспензиях. Здесь, наоборот, термодинамическая неустойчивость является естественным состоянием, и переход к термодинамической стабильности означает часто разрушение системы. Поэтому, применяя понятие устойчивости к дисперсным системам, мы обычно имеем в виду лишь некоторую степень постоянства тех или иных свойств. Говорить об абсолютной устойчивости дисперсных систем, как следует из этих же соображений, иногда весьма трудно; во всяком случае, требуются особые доказательства абсолютно неизменного состояния тех или иных свойств дисперсной системы.

Естественно, что учение об устойчивости дисперсных систем и, в частности, теория устойчивости коллоидов, более



полно изученных в настоящее время по сравнению с различными типами грубодисперсных систем, является центральным вопросом всей физической химии дисперсных систем. Все авторы, посвящающие свои исследования дисперсным системам, неизменно принуждены в той или иной степени касаться вопросов устойчивости с интересующих их точек зрения.

В настоящей работе устойчивость суспензий может интересовать нас лишь постольку, поскольку она непосредственно связана с седиментометрическими определениями. Поэтому на основе общих представлений мы рассмотрим здесь вопросы устойчивости с точки зрения неизменности размеров частиц дисперсной фазы, т. е. степени дисперсности частиц изучаемой суспензии.

При этом естественно не следует забывать, что суспензии являются термодинамически неустойчивыми неравновесными системами не только по признаку непостоянства размеров и распределения их частиц. Если дисперсная фаза суспензии содержит частицы, приблизительно превышающие по размерам  $0.1 \mu$ , то, как правило, с течением времени наблюдается расслоение суспензии, не обязательно связанное с агрегированием ее частиц.

Таким образом, неустойчивость (или, наоборот, устойчивость) дисперсных систем может оцениваться по крайней мере с двух точек зрения: 1) постоянства дисперсности частиц при оседании дисперсной фазы; в этом случае неустойчивость выражается лишь в оседании частиц под действием силы тяжести; 2) изменения степени дисперсности частиц с течением времени, или при оседании и встряхивании. Весьма часто суспензии, в особенности с высоким содержанием дисперсной фазы, под влиянием различных факторов уменьшают степень дисперсности во времени, причем образуются агрегаты, состоящие из нескольких слипшихся друг с другом первичных частиц, между которыми заключено известное количество дисперсионной среды.

Получающиеся в результате разрушения суспензии в перечисленных двух случаях осадки существенно отличаются друг от друга. В первом случае образуются легко взмучиваемые осадки, дающие при взбалтывании суспензию с первоначальными размерами и распределением частиц. Наоборот, если при оседании суспензии произошло образование агрегатов частиц, то полученный осадок хотя и взмучивается, но дает суспензию, содержащую хлопьевидные частицы, явно указывающие на происшедшие в структуре дисперсной фазы изменения.



Таким образом, к оценке устойчивости суспензий приходится обычно подходить с двух различных точек зрения. Во-первых, необходимо иметь в виду так называемую агрегативную устойчивость по терминологии Пескова,<sup>2</sup> т. е. устойчивость, выражающуюся в постоянстве степени дисперсности и характера распределения частиц дисперсной фазы. Во-вторых, можно оценивать стабильность суспензий, наблюдая за скоростью ее расслоения (оседания), т. е. определять так называемую седиментационную устойчивость. Не надо, однако, упускать из внимания, что оба вида устойчивости самым тесным образом связаны друг с другом. Быстрое оседание относительно агрегативно-устойчивой полидисперсной суспензии может привести к частичной коагуляции дисперсной фазы. В то же самое время агрегативно-неустойчивая суспензия оседает быстрее вследствие укрупнения частиц при коагуляции.

Исследование каждого из этих двух видов устойчивости в отдельности весьма затруднительно по только что изложенным причинам. В особенности же трудно количественно оценить изменения, происшедшие в суспензии вследствие ее частичной коагуляции, так как при этом наряду с образованием агрегатов частиц имеет место изменение их скорости оседания, иногда в сторону замедления, а не увеличения, как это было бы естественно ожидать. В настоящее время для такого исследования более или менее успешно может применяться лишь один метод, основанный на наблюдении суммарного эффекта, — метод седиментометрического анализа.

Повышение седиментационной устойчивости суспензий прежде всего может быть достигнуто путем подбора оптимальных величин, характеризующих свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды и определяющих поведение суспензии с точки зрения скорости ее расслоения. К их числу относятся величины, входящие в уравнение Стокса: 1) вязкость среды, 2) разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и 3) дисперсность частиц. Изменяя эти три фактора в зависимости от поставленных при изучении данной суспензии условий, можно в широких пределах изменять седиментационную устойчивость суспензии в том или ином направлении.

Задачи такого рода решаются в производственных условиях без особых затруднений. Очевидно, что подбор оптимальных для обеспечения седиментационной устойчивости стоксовских величин в известной степени отразится в таких случаях и на агрегативной устойчивости суспензий, например, в связи с уменьшением вероятности столкновения частиц (при

высокой вязкости среды, малой разнице в плотностях фаз и пр.).

Подобного же рода влияние на седиментационную и одновременно агрегативную устойчивость оказывают и другие факторы, которые можно считать по отношению к первым косвенными. К их числу надо отнести: постоянное перемешивание суспензии, температуру, наличие в суспензии следов электролитов и пр. Эти факторы в известных условиях резко влияют на взаимодействие частиц, изменяя, например, вероятность их столкновения и слипания.

Если принять для объяснения коагуляции грубодисперсных суспензий схему, предложенную Смолуховским<sup>3</sup> для коллоидных растворов, то очевидно, что для допущения слипания частиц необходимо найти причину, которая вызывает столкновение первичных частиц, образующих в дальнейшем под влиянием поверхностных молекулярных сил агрегаты. В коллоидных золях такой причиной является броуновское движение. Ясно, что в грубодисперсных суспензиях броуновское движение не может играть никакой роли, и для осуществления акта столкновения (соударения) двух одинаковых по размерам частиц здесь необходимо, очевидно, внешнее гидродинамическое воздействие.

Вигнер<sup>4</sup> и Галецкий<sup>5</sup> показали, что в агрегативно-неустойчивых полидисперсных суспензиях коагуляция становится возможной вследствие столкновения частиц различных размеров при совместном оседании (так называемая ортокINETическая коагуляция, по терминологии Вигнера). Такого рода явление действительно наблюдается при оседании концентрированных полидисперсных суспензий с размерами частиц, лежащими в широком интервале. В суспензиях же с малыми концентрациями дисперсной фазы (0.1—0.001%) ортокINETическая коагуляция совершенно незаметна, очевидно, вследствие того, что вероятность соударения двух частиц при совместном оседании здесь настолько ничтожна, что принять ее в качестве решающего фактора коагуляции нельзя. Ясно также, что ортокINETическая коагуляция не может происходить в монодисперсных суспензиях или суспензиях, содержащих частицы, по своим размерам мало отличающиеся друг от друга.

Надо, однако, заметить, что в некоторых случаях, в особенности в присутствии больших количеств электролитов, даже разбавленные суспензии заметно коагулируют. Такая коагуляция происходит не только в результате столкновений частиц в процессе совместного оседания, когда крупные частицы, догоняя более мелкие, сталкиваются с ними и увлекают их за

собой, но также и в процессе взбалтывания суспензии, когда внутри суспензии возникает большое число местных потоков, увлекающих частицы и увеличивающих вероятность их столкновения. Однако такая коагуляция не является «перикинетической», поскольку она происходит так же, как и в случае обычного оседания в направленном потоке, возникающем при встряхивании или при перемешивании суспензии. Собственно говоря, понятие «перикинетическая коагуляция» строго применимо лишь к коллоидным системам. Это понятие предполагает, как следует из самого названия, наличие некоторой сферы действия вокруг каждой частицы системы. Попадание в эту сферу под влиянием броуновского движения соседних частиц приводит к соударению и слипанию. В случае ортокинетической коагуляции предполагается, что вместо сферы действия существует некоторое, определенным образом направленное цилиндрическое пространство (около движущейся вниз частицы), внутри которого возможны соударения.

### Краткий обзор теорий устойчивости

Обычно в качестве основного фактора устойчивости дисперсных систем с водной дисперсионной средой принимается электрический заряд частиц, обуславливающий так называемый электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал ( $\zeta$ -потенциал), обнаруживаемый при движении частиц в электрическом поле.

Не отрицая существования электрического заряда частицы, следует принимать в качестве основного условия устойчивости сольватацию частиц, т. е. образование на их поверхности особого слоя дисперсионной среды, связанной с частицей силами молекулярного взаимодействия. При этом факторами сольватации являются не только ионы, адсорбированные частицей и составляющие одну из обкладок двойного электрического слоя (см. ниже), но и адсорбированные молекулы растворенных в дисперсионной среде посторонних веществ. Сольватный слой наделяется некоторыми авторами особыми свойствами, аномальными по сравнению с обычной жидкостью, из молекул которой состоит этот слой, например, повышенной вязкостью и плотностью и даже квази-твердостью.<sup>6</sup>

При разработке большинства представлений по теории устойчивости и их экспериментальной проверке в качестве объектов исследования обычно применялись коллоидные растворы (золи), свойства которых далеко не всегда могут быть механически перенесены на грубодисперсные системы. Тем

не менее мы должны отметить, что в основных чертах эти представления, повидимому, вполне приемлемы и для объяснения большинства свойств обычных суспензий.

Теория, которая хорошо объясняет устойчивость суспензий в связи с существованием на поверхности частиц компенсированных электрических зарядов, базируется на представлении о двойном электрическом слое, впервые данном Гельмгольцем. Согласно этим представлениям, на небольшом расстоянии от заряженной поверхности в растворе располагаются заряды противоположного знака (ионы), которые компенсируют заряд поверхности. В силу этого взвешенная в растворе частица оказывается электронейтральной. Таким образом, каждая частица суспензии имеет на своей поверхности двойной слой зарядов (противоположного знака), между которыми имеется тонкий слой диэлектрической дисперсионной среды, и, следовательно, этот слой можно рассматривать как плоский конденсатор. Движение такой частицы в электрическом поле можно, очевидно, объяснить лишь смещением верхней (подвижной) обкладки двойного слоя под влиянием поля.

Представления Гельмгольца были значительно развиты Гуи,<sup>7</sup> который предположил существование на поверхности частиц диффузного слоя ионов вместо плоского слоя Гельмгольца. По представлениям Гуи, ионы верхней обкладки двойного слоя расположены не в плоскости, параллельной поверхности твердого тела, а в некотором относительно толстом слое, причем их концентрация с удалением от поверхности постепенно убывает. Такое расположение обусловлено участием ионов в общем тепловом движении.

Наконец, Штерном предложена теория, которая, развивая представления Гуи, вводит еще понятие о специфической адсорбции ионов.<sup>8,9</sup>

Переходя к оценке роли двойного электрического слоя и, следовательно, электрокинетического потенциала как фактора устойчивости дисперсных систем, следует отметить существование значительных расхождений во взглядах у отдельных исследователей по этому вопросу. Песков,<sup>23</sup> а затем и Кройт<sup>10</sup> справедливо указывают, что достаточно удовлетворительная теория устойчивости не может быть построена, если единственным фактором устойчивости, положенным в ее основу, будет принят электрокинетический потенциал. Известно также, что подобные предположения приводят к допущению существования весьма значительных величин электрокинетического потенциала частиц, в десятки раз превышающих экспериментально найденные значения.<sup>11</sup>

Весьма существенно, что величина электрокинетического потенциала самым тесным образом связана с наличием и концентрацией ионов в дисперсионной среде, окружающей частицу. Поэтому добавка в суспензии электролитов в большинстве случаев резко изменяет агрегативное состояние частиц и, следовательно, устойчивость суспензии. Экспериментальные исследования, выполненные в этой области Повисом<sup>12</sup> и другими исследователями, указывают, что электрокинетический потенциал частиц изменяется не только в зависимости от концентрации добавляемого в суспензию электролита, но и от валентности его ионов.

Как следует из данных Повиса, многократно подтвержденных в дальнейшем при исследовании разнообразных объектов, отрицательный  $\zeta$ -потенциал значительно увеличивается от добавок небольших количеств одно- и двухвалентных катионов. Однако при дальнейших добавках электролита потенциал падает вначале быстро, а затем постепенно, приближаясь к нулевому значению. В случае добавок многовалентных катионов ( $Al^{+++}$ ,  $Th^{++++}$ ) в области малых концентраций  $\zeta$ -потенциал быстро падает до 0 и при дальнейшем повышении концентрации резко растет уже в положительной области. Однако в интервале больших концентраций электролитов и в этом случае наблюдается постепенное падение потенциала до 0.

Таким образом, мы можем констатировать, что большие количества электролитов, добавляемые к суспензиям, во всех случаях уменьшают до нуля значение  $\zeta$ -потенциала (положительного или отрицательного), и только область малых концентраций соответствует заметному возрастанию потенциала и, следовательно, повышению устойчивости дисперсной системы.

Механизм изменения электрокинетического потенциала в зависимости от концентрации и валентности добавляемых в суспензию ионов может быть объяснен с двух точек зрения. Во-первых, уменьшение и увеличение потенциала может быть связано с нейтрализацией собственного заряда частицы. Ионы добавленного электролита, адсорбируясь на поверхности частицы (в диффузном слое), определяют изменение заряда частицы и, следовательно, изменение условий взаимодействия частицы со второй такой же частицей суспензии. Во-вторых, возможно допустить, что заряд частицы остается неизменным при добавках к суспензиям электролитов; в то же время такие добавки вызывают изменение толщины диффузного слоя, т. е. структуры внешней обкладки двойного электрического слоя. Представления, связанные с обеими точками зрения, обычно излагаются в учебниках, и мы не будем здесь на них останавливаться.



Что касается практического использования электролитов с целью регулирования устойчивости дисперсных систем, то здесь следует особо отметить указания Ребиндера<sup>13</sup> на возможность применения электролитов для стабилизации суспензий и для других целей (например, в качестве понизителей твердости минералов и горных пород). В литературе можно встретить также многочисленные указания на возможность применения электролитов для стабилизации суспензий.<sup>14, 15</sup> К сожалению, экспериментальных данных, посвященных влиянию электролитов на устойчивость различных суспензий, крайне мало, и делать широкие выводы в этой области преждевременно. В дальнейшем мы еще вернемся к вопросам, связанным с применением и ролью электролитов в практике седиментометрических определений.

Рассмотрим кратко одну из наиболее распространенных в настоящее время точек зрения по вопросу об устойчивости дисперсных систем, изложенную Кройтом в ряде работ.<sup>10, 19</sup>

Представления Кройта и его сотрудников базируются, с одной стороны, на признании электрокинетического потенциала как решающего фактора устойчивости. Изменение  $\zeta$ -потенциала при добавках электролитов Кройт ставит в связь с изменением структуры и, в частности, толщины наружной обкладки двойного диффузного электрического слоя. При этом особое значение придается функции градиента потенциала в диффузной оболочке двойного слоя.

Согласно Кройту, при добавках электролитов к дисперсным системам падение потенциала на различных участках поверхности частицы происходит неодинаково. Вследствие наличия на поверхности особых активных участков (углы, выступы, пики, ребра) адсорбция добавляемых ионов происходит неравномерно по всей поверхности частицы, и поэтому двойной электрический слой в результате адсорбции оказывается измененным неравномерно и, как правило, наиболее развит на особых активных участках поверхности.<sup>16</sup>

При коагуляции системы, таким образом, сцепление частиц происходит лишь на участках с наименее развитым диффузным слоем, и, следовательно, вероятность слипания не будет являться функцией только вероятности столкновения и величины суммарной поверхности частиц, но также и величины, характеризующей часть суммарной поверхности, обладающей развитой диффузной оболочкой.

Помимо этого Кройт и де-Йонг<sup>17</sup> привлекают для объяснения устойчивости гидрофильных систем и фактор гидратации, полагая, что гидратная оболочка вокруг мицеллы состоит из



слоев ориентированных диполей среды, причем структура оболочки аналогична диффузной ионной оболочке. Рабинерсон,<sup>18</sup> обсуждая эту точку зрения, указывает, что граница между гидратным слоем и средой является размытой; однако этот вопрос до сих пор еще не может считаться решенным полностью.

По современным представлениям, связь между обоими факторами — электрокинетическим потенциалом и сольватацией — является весьма сложной, и, повидному, следует допустить существование динамического равновесия между ними. Кройт считает, что чем более развит диффузный ионный слой, тем больше и гидратация, и наоборот.

Следует отметить взгляды Пескова,<sup>19</sup> являющегося противником «дисперсиондологической» теории Веймарна, Зигмонди, Оствальда и др. Песков подчеркивает, что степень дисперсности не определяет еще многих свойств системы. В частности, для обеспечения устойчивости необходимо, чтобы дисперсная фаза обладала еще так называемой энергией сольватации. Согласно Борну,<sup>20</sup> гидратация ионов определяется действием электрических силовых линий на диполи молекул воды. Песков<sup>21</sup> полагает, что одного этого фактора вполне достаточно для объяснения сольватации поверхности и, следовательно, устойчивости системы, и наличие особых жидких сольватных оболочек вокруг частицы в той форме, в которой они предполагаются Паули,<sup>22</sup> является излишним.

Таким образом, энергия взаимодействия между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды является причиной образования некоторого переходного слоя на границе раздела частица — среда, предохраняющего частицы от слипания и сообщаящего им как бы «индуцированную» растворимость. Такая растворимость может быть вызвана, как уже мы видели, наличием в системе посторонних ионов и молекул, которые, таким образом, являются стабилизаторами.

Далее, Песков<sup>23</sup> считает, что различие между лиофобными и лиофильными коллоидами состоит не только в том, что «в одной области царит электрический заряд, а в другой — сольватация», но и в том, что природа сольватизаторов-стабилизаторов в обоих случаях различна. В лиофобных системах, согласно Пескову, стабилизатор состоит исключительно из ионов. При этом во всех случаях сольватацию следует рассматривать как результат взаимодействия двух независимых факторов: связывания жидкости силами той или иной природы (электростатические, ван-дер-ваальсовские, химические) и чисто механическим увлечением жидкости вращательным движением мицелл.

Таким образом, Песков рассматривает сольватацию как следствие одновременного или раздельного действия нескольких факторов.

Другие авторы дают несколько отличные от изложенных определения сольватации. Так, Сведберг<sup>24</sup> считает, что сольватация обусловлена адсорбцией гидратированных ионов. Рабинерсон<sup>25</sup> указывает, что сольватация определяется как электростатическими силами, так и вовлечением жидкости внутрь мицелл.

В последние годы возник ряд новых теорий устойчивости и новых представлений о строении сольватного слоя. Особого внимания заслуживают исследования Дерягина, разработавшего комплекс представлений об устойчивости на основе допущения особой роли механических свойств тонких слоев жидкости.

Базируясь на исследованиях Гарди,<sup>26</sup> Бастоу и Боудена,<sup>27</sup> установивших так называемое предельное напряжение сдвига (предел текучести) в тонком слое жидкости, заключенном между двумя твердыми пластинками, Дерягин принимает прежде всего, что жидкость в достаточно тонком слое вблизи твердой поверхности находится в аномальном состоянии. В ряде специальных исследований, выполненных частично в сотрудничестве с Кусаковым,<sup>28,29,30</sup> Дерягин<sup>31,32</sup> подробно изучил механические свойства тонких слоев жидкостей. Им разработаны новые методы определения толщины слоя, изучены упругость и прочность на сдвиг тонких слоев и, в частности, установлено, что модуль упругости растет с уменьшением толщины слоя. Тонкие слои с аномальными свойствами образуются, по Дерягину, на пограничной поверхности в результате действия молекулярных поверхностных сил. Дерягин<sup>33</sup> нашел, что радиус действия поверхностных сил равен около 0.1  $\mu$ .

На основе всех этих исследований и представлений, ранее высказывавшихся другими авторами,<sup>34</sup> Дерягиным разработана теория «расклинивающего действия» тонкого пограничного слоя. Термином «расклинивающее действие» Дерягин обозначает действие достаточно тонкого слоя жидкости, выражающееся в раздвигании двух поверхностей, сближенных на расстояние, меньшее удвоенной величины тонкого сольватного слоя (имеющегося на каждой из сближаемых поверхностей). В качестве примера такого расклинивающего эффекта можно указать на явление раздвигания листочков слюды, предварительно расщепленных с одного края, каплей воды, введенной между ними.

Теория устойчивости Дерягина и Кусакова базируется исключительно на признании в качестве единственного фактора

устойчивости механических свойств тонких слоев жидкости, называемых авторами сольватными слоями.

Изложенные взгляды не касаются, или, вернее говоря, почти не касаются, вопросов, связанных со стабилизирующим действием молекулярных адсорбционных слоев. Между тем в очень многих случаях при получении и обработке суспензий и эмульсий основное значение имеют не добавки электролитов, иначе сказать, не развитие диффузного ионного слоя, а образование адсорбционного слоя, состоящего из поверхностно-активных молекул. Наиболее полные и ясные представления о стабилизирующем действии молекулярных адсорбционных слоев развиты Ребиндером<sup>35</sup> и его школой.

Механизм адсорбции поверхностно-активных веществ изучался очень многими исследователями и в настоящее время может считаться более или менее ясным. Согласно Лэнгмюру, Гаркинсу, Адаму, Фрумкину и другим исследователям, молекулы поверхностно-активных веществ являются полярными и обязательно содержат в своем составе полярные атомы или полярные группы атомов. Если такие молекулы в результате адсорбции оказываются на поверхности раздела двух фаз, то в силу химической активности полярной группы по отношению к одной из фаз они ориентируются таким образом, что полярная группа направлена к этой фазе, неполярная же часть молекулы, состоящая в простейшем случае из углеводородной цепи большей или меньшей длины, обращена ко второй фазе.

Эта картина положена Ребиндером<sup>36</sup> в основу объяснения стабилизирующего действия адсорбционных слоев, состоящих из таких полярных молекул. Согласно Ребиндеру, ориентированная по направлению к менее полярной среде часть молекулы способна сольватироваться молекулами среды. Таким образом, в зависимости от степени насыщения адсорбционного слоя мощность сольватных адсорбционных оболочек на поверхности раздела может изменяться и при полном насыщении адсорбционного слоя сольватация будет наиболее полной.

Простейшая форма такой стабилизации в суспензиях с неполярной (углеводородной) дисперсионной средой обусловлена адсорбцией поверхностно-активных молекул и сказывается уже при незначительных концентрациях стабилизаторов. Вообще же Ребиндером<sup>40</sup> было установлено, что стабилизирующее действие добавок связано с их поверхностной активностью и в гомологических рядах растет в соответствии с правилом Траубе с удлинением углеводородной цепи, но с меньшим коэффициентом по сравнению с обычной адсорбцией.

Существенно, что исследования Ребиндера и его сотрудников касаются не только простейших случаев стабилизации адсорбционными слоями, но и механизма стабилизирующего действия защитных коллоидов. Ребиндером<sup>37</sup> и Серб-Сербиной<sup>38</sup> показано, что поверхностная активность молекулярно-растворимой части мыл значительно выше, чем коллоидной, и что при добавках к суспензиям малых количеств мыл происходит преимущественно адсорбция ионов и молекул свободной жирной кислоты, получающихся в результате гидролиза. Понятно, что при этом гидратация адсорбционного слоя не может быть достаточно высокой. Напротив, при высоких концентрациях мыл (или гомологов высших жирных кислот) на поверхности частиц суспензии происходит нарастание полимолекулярной адсорбционной пленки с образованием в конечном счете слоя двухмерного геля. Таким образом, в этом случае при возникновении коллоидной пленки надо допустить образование мицелл мыла за счет ассоциации молекул. Получающаяся пленка содержит значительное количество растворителя (воды) и, следовательно, может заменять сольватный слой растворителя (дисперсионной среды) при стабилизации.

Этот последний вид стабилизации толстыми сольватными пленками является, как увидим в дальнейшем, весьма важным для практики седиментометрических измерений. Однако при обзоре теорий стабилизации суспензий и вообще дисперсных систем он обычно упускается из вида большинством исследователей. Заслугой Ребиндера является не только создание совершенно ясных представлений, объясняющих такой вид стабилизации, характеризованный им как «адсорбционная стабилизация защитными пленками»,<sup>39</sup> но и широкое внедрение в практику седиментометрических определений и вообще обработки дисперсных систем такого способа стабилизации.

При изучении стабилизирующего действия различных веществ и, в частности, при выяснении вопроса об оптимальном количестве добавки, необходимом для полной (предельной) стабилизации, Ребиндер ввел метод так называемых изотерм стабилизирующего действия и аналогичный и более наглядный метод «стабилизационного веера».<sup>41</sup> Принимая во внимание адсорбционный характер явления, легко понять, что предел стабилизации может быть достигнут лишь при образовании насыщенного адсорбционного слоя. Действительно, как показывают опытные данные, малые количества добавок ведут лишь к частичной стабилизации, что несомненно связано с неполным покрытием частиц адсорбционным слоем молекул добавок и, следовательно, с недостаточно полной сольватацией

поверхности. С увеличением количества добавки стабилизирующего действие растет совершенно аналогично возрастанию адсорбции с концентрацией.

В качестве меры устойчивости суспензии Ребиндер <sup>42</sup>, <sup>48</sup> принимает величину, обратную скорости ее оседания, т. е.  $\frac{1}{V} = L$ , представляющую собой, очевидно, продолжительность оседания. В том случае, когда частицы суспензии, свободно оседающие под действием силы тяжести, обладают скоростью  $V_{\infty}$ , являющейся истинной стоксовской скоростью оседания первичных частиц, полная стабилизация не может быть большей чем  $\frac{1}{V_{\infty}} = L_{\infty}$ . Таким образом, стабилизирующее действие не возрастает беспредельно с увеличением количества добавляемого стабилизатора, а ограничено определенным максимальным значением, соответствующим образованию суспензии, состоящей только из первичных частиц. Отсюда в качестве меры стабилизирующего действия удобно принять величину

$$L' = \frac{L}{L_{\infty}} = \frac{V_{\infty}}{V}. \quad (128)$$

При полной стабилизации  $L' = \frac{V_{\infty}}{V} = 1$ , в общем же случае  $L' \leq 1$ .

Уравнение изотермы стабилизации, полученное Ребиндером на основе применения представлений Лэнгмюра и Гаркинса к адсорбции молекул стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы, имеет следующий вид:

$$V_c = V_{\infty} + B \frac{\alpha}{c + \alpha}, \quad (129)$$

где  $V_c$  — скорость оседания частиц при данной концентрации с стабилизатора;  $V_{\infty}$  — скорость оседания частиц при предельной стабилизации;  $\alpha$  и  $B$  — постоянные величины. Уравнение (129), как легко заметить, аналогично уравнению Лэнгмюра.

Описанные закономерности оправдываются, однако, лишь в тех случаях, когда стабилизация суспензии связана только с пептизацией частиц суспензии, т. е. с разрушением имеющихся в суспензии агрегатов первичных частиц. Если же наряду с этим в суспензии происходят в силу действия добавки вторичные явления, как, например, образование поли-



молекулярных пленок стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы, химическое взаимодействие добавки с поверхностью частиц и диспергирование первичных частиц, то изотермы стабилизации могут иметь форму, отличную от адсорбционной изотермы. В подобных случаях наблюдаются, например, максимум стабилизирующего действия при определенной концентрации стабилизатора и падение стабилизации при дальнейшем увеличении концентрации. В некоторых случаях добавки стабилизаторов приводят к образованию устойчивых эмульсий воздуха в дисперсионной среде. Часто наблюдается также флотация некоторого количества суспендированного вещества, происходящая наряду с пептизацией частиц дисперсной фазы. Понятно, что во всех подобных случаях форма изотерм стабилизации будет резко отличаться от обычной.

Изложенные здесь краткие сведения о различных теориях устойчивости являются далеко не исчерпывающими. Проблема устойчивости, как уже упоминалось, это основная проблема коллоидной химии и вообще физико-химии дисперсных систем. Неудивительно поэтому, что крупнейшие современные научные физико-химические школы продолжают уделять этой проблеме неослабное внимание, разрабатывая как теоретическую сторону разнообразных явлений и процессов, связанных со стабилизацией и разрушением дисперсных систем, так и практические приемы стабилизации и разрушения.

Для наших целей существенно констатировать на основе изложенного, что проблема устойчивости, повидимому, не может быть решена исходя из одной, общей для всех случаев точки зрения на природу сил, препятствующих слипанию частиц. Иначе сказать, при практическом решении тех или иных вопросов, связанных с получением устойчивых систем, во многих случаях необходимо учитывать одновременно несколько факторов различной природы, например, дисперсность, электрический заряд, наличие адсорбционных слоев полярных веществ, температуру и пр. Практическое значение и роль некоторых из перечисленных факторов будут рассмотрены ниже.

В заключение этого краткого обзора теорий устойчивости остановимся в нескольких словах на современных представлениях о коагуляции дисперсных систем и, в частности, на так называемой ортокинетической коагуляции, имеющей большое практическое значение для седиментометрических измерений. Само собой понятно, что теории коагуляции самым тесным образом связаны с представлениями об устойчивости и факторах, которые вызывают разрушение дисперсных систем.



## Теории коагуляции дисперсных систем

В большинстве учебников коллоидной химии<sup>6,13, 2</sup> современные представления о коагуляции подробно рассматриваются, и нам кажется совершенно излишним приводить здесь обзор материала, который в настоящее время может считаться достоянием классической коллоидной химии.

Основоположителем современной теории коагуляции является Смолуховский, который в ряде статей<sup>3</sup> дает простую и ясную картину коагуляции в однородных и монодисперсных коллоидных системах. Расчеты и уравнения, полученные Смолуховским, дают возможность вычислить изменение числа частиц в процессе коагуляции и характеризуют вообще кинетику процесса. Однако теорию Смолуховского следует считать (на это указывает и сам автор) лишь формальной теорией, поскольку она основана на предположении о существовании идеальной однородной и монодисперсной коллоидной системы. Кроме того, Смолуховский совершенно не касается вопроса о «внутренних причинах» коагуляции, т. е. о тех физических явлениях и процессах, которые предшествуют слипанию частиц и образованию агрегатов.

Для дальнейшего изложения важно указать, что Смолуховский в основу своей теории кладет существование вокруг каждой частицы «сферы действия» некоторого радиуса  $R$ . При сближении двух частиц на расстояние, меньшее  $2R$ , происходит слипание частиц, в случаях же, когда частицы отстоят друг от друга на расстоянии, большем  $2R$ , они существуют независимо друг от друга. Понятие «сферы действия» перекрывает природу сил взаимодействия между частицами. Для теоретических построений Смолуховского не существенно, является ли причиной взаимодействия частиц наличие двойного электрического слоя или адсорбционного слоя на поверхности частиц или каких-либо других причин и сил.

Далее существенно отметить, что в качестве «внешней» причины, вызывающей столкновение и слипание частиц, Смолуховский принимает броуновское движение и поэтому все расчеты базируется на законах диффузии, исходя, в частности, в своих рассуждениях из выражения для коэффициента диффузии.

Общеизвестные уравнения теории Смолуховского позволяют вычислить время коагуляции, рассчитывать число частиц в различные моменты процесса и пр. Укажем, однако, что расчеты Смолуховского экспериментально подтвердились лишь для случаев так называемой быстрой коагуляции<sup>44, 45</sup> и оказались неприменимыми к медленной коагуляции.

Представления Смолуховского нашли свое развитие в работах Мюллера, разработавшего теорию быстрой коагуляции полидисперсных систем,<sup>46</sup> а также систем, содержащих частицы неправильной формы (палочки, листочки и пр.). Мюллер же был первым автором, обсуждавшим проблему коагуляции в системах, внутри которых возникают местные потоки жидкости.<sup>47</sup>

Из основных выводов теории Мюллера приведем здесь следующие:<sup>47</sup> а) Полидисперсные золи коагулируют всегда быстрее, чем монодисперсные, причем увеличение скорости коагуляции находится в зависимости от интервала дисперсности, т. е. отношения максимального и минимального радиусов частиц системы; б) большие отклонения процесса коагуляции полидисперсных золь от закономерностей, установленных Смолуховским, могут обнаруживаться в случаях, когда в системе имеются одинаковые количества частиц, отличающихся по размерам по крайней мере в 10 раз; в) влияние процессов осаждения и перемешивания на коагуляцию сказывается только в случае достаточно крупных частиц; г) для слипания двух частиц необходимо соприкосновение их поверхностей.

Из этих выводов Мюллера следует, что вероятность соударений двух различных по величине частиц в дисперсной системе больше, чем вероятность соударения двух одинаковых по размерам частиц. Следует, однако, подчеркнуть, что данный вывод не касается процессов коагуляции, происходящих под влиянием каких бы то ни было причин помимо броуновского движения. Таким образом, вопрос о коагуляции грубодисперсных систем, частицы которых испытывают соударения не в результате броуновского движения, а в процессе совместного оседания, оказывается выходящим за рамки теории перикинетической коагуляции Смолуховского — Мюллера.

В последнее время Дерягиным,<sup>64</sup> отчасти в сотрудничестве с Ландау,<sup>65</sup> развита теория коагуляции коллоидных систем, основанная на представлении о расклинивающем давлении диффузного двойного слоя.

Попытка теоретического решения вопроса о коагуляции грубодисперсных систем, содержащих различные по размерам частицы, была сделана Туорила, который развил представления Вигнера об ортокинетической коагуляции. С точки зрения седиментометрического анализа теория Туорила представляет большой интерес, так как в общем виде дает возможность установить взаимное влияние друг на друга процессов седиментации и коагуляции.

Как мы уже видели, при ортокINETической коагуляции сфера аттракции частиц при их направленном движении обуславливает соударение и слипание, вероятное лишь в направлении оседания, а не во всех направлениях, как это имеет место при перикинетической коагуляции. Образующиеся в результате соударения и слипания частиц агрегаты приобретают ускоренное движение по сравнению с исходными первичными частицами, и в результате этого скорость процесса коагуляции, связанная с захватом всех мелких частиц, встречающихся на пути оседающих крупных агрегатов, все более и более возрастает.

Естественно, что ортокINETическая коагуляция, как и обычная — перикинетическая, может иметь место лишь при условии потери дисперсной системой устойчивости, иначе сказать, потери частицами заряда сольватной или защитной оболочки. Это может наступить, например, при наличии в суспензии достаточных количеств электролитов-коагуляторов или же при неполной смачиваемости частиц системы дисперсионной средой.

Перейдем к краткому изложению взглядов Туорила.<sup>48</sup> Представим себе дисперсную систему, содержащую частицы двух различных размеров: мелкие, радиус  $r$ , и крупные, радиуса  $R$ . Концентрацию дисперсной фазы выберем таким образом, чтобы полностью исключить коагуляционные процессы в каждой из монодисперсных частей исследуемой системы и иметь возможность изучить только процессы столкновения и слипания частиц различных размеров.

В отличие от Смолуховского, принимающего наличие вокруг каждой из частиц дисперсной системы некоторого сферического аттракционного пространства, Туорила допускает существование цилиндрического аттракционного пространства около частиц больших размеров. Ось каждого из таких «полых» цилиндров совпадает с направлением движения частиц. Внешняя поверхность цилиндра описана радиусом  $A$ , равным радиусу сферы аттракции Смолуховского, внутренний радиус полого цилиндра равен  $R$  — радиусу частицы. Длина цилиндра  $L$  является некоторой функцией размеров частиц и, следовательно, скорости их оседания  $V_R$ ; но так как одновременно рассматривается движение большой и малой частиц друг около друга, то  $L$  является функцией разности  $V_R - V_r$ , где  $V_r$  — скорость оседания малых частиц. При этом Туорила для упрощения допускает вместо функциональной зависимости простую пропорциональность между  $L$  и  $V_R - V_r$ . Скорость движения (оседания) частиц Туорила принимает постоянной и зависящей только от стоковских величин. Таким образом, очевидно, что представления Туорила связаны с допущениями гипотетического характера и могут быть приняты лишь в качестве рабочей гипотезы, поскольку реальные соотношения, существующие в подобных случаях, весьма сложны и не поддаются простым расчетам и формулировкам.

Основные положения теории Туорила базируются на следующих исходных предположениях.

Длина цилиндрического аттракционного пространства, действующего в течение 1 сек, равна

$$L = k_1 (V_R - V_r) = k_1 \frac{2}{9} \frac{(D - D') (R^2 - r^2)}{\eta} g. \quad (130)$$

Здесь  $k_1$  — коэффициент пропорциональности;  $V_R$  — скорость оседания крупных частиц;  $V_r$  — скорость оседания мелких частиц;  $D$  — плотность частиц;  $D'$  — плотность дисперсионной среды;  $R$  — радиус грубых частиц;  $r$  — радиус мелких частиц;  $\eta$  — вязкость среды;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Объем цилиндрического аттракционного пространства  $b$  будет, очевидно, выражаться уравнением

$$b = \pi (A^2 - R^2) k_1 \frac{2}{9} \frac{(D - D') (R^2 - r^2)}{\eta} g. \quad (131)$$

Если теперь величину

$$k_1 \cdot \frac{2}{9} \frac{(D - D') g}{\eta}$$

обозначить через  $k_2$ , то

$$b = k_2 (A^2 - R^2) (R^2 - r^2), \quad (131 a)$$

и, заменяя теперь  $A$  равной ей величиной  $R + r$ , имеем

$$b = k_2 (r^2 + 2Rr) (R^2 - r^2) = k_2 (2R^2 r + R^2 r^2 - 2Rr^3 - r^4). \quad (132)$$

Вводя далее еще одно упрощение путем замены  $\frac{r}{R} = S$ , получим следующее выражение:

$$b = k_2 R^4 (2S + S^2 - 2S^3 - S^4). \quad (133)$$

Если теперь вычислить общий аттракционный объем  $B$  для числа крупных частиц  $N$ , содержащихся в 1 см<sup>3</sup> рассматриваемой суспензии, то, очевидно, можно написать

$$B = N k_2 R^4 (2S + S^2 - 2S^3 - S^4). \quad (134)$$

Значительно удобнее на практике пользоваться не числом частиц, а их весовым количеством. Вводя обозначение  $M$  — количество в граммах частиц, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> суспензии, мы можем заменить  $N$  в уравнении (134). Вес одной частицы равен

$$\frac{M}{N} = \frac{4}{3} \pi R^3 D,$$

или

$$N = \frac{3M}{4\pi R^3 D}.$$

Заменяя  $N$  в формуле (134) равной ему величиной, получаем

$$B = \frac{k_2 3M}{4\pi R^3 D} \cdot R^4 (2S + S^2 - 2S^3 - S^4),$$

или

$$B = \frac{k_2 3M}{4\pi D} \cdot R (2S + S^2 - 2S^3 - S^4). \quad (135)$$

И, наконец, вводя последнее упрощение, заменяя  $\frac{3k_2}{4\pi D} = k_3$  и имея в виду, что  $S = \frac{r}{R}$ , производим соответствующее упрощение и получаем для суммарного аттракционного объема системы следующее уравнение:

$$B = k_3 M r (2 + S - 2S^3 - S^4). \quad (136)$$

На основании этого основного уравнения можно сделать следующие выводы.

1. Действующий аттракционный объем оседающей системы пропорционален количеству крупных частиц, содержащихся в системе.

2. Аттракционный объем представляет собой величину, пропорциональную функции

$$r (2 + S - 2S^3 - S^4) = r \left( 2 + \frac{r}{R} - 2 \frac{r^3}{R^3} - \frac{r^4}{R^4} \right),$$

откуда следует:

а) Если  $r=0$ , то, очевидно, и аттракционный объем  $B$  также равен нулю. Таким образом, не существует никаких коагуляционных процессов при наличии в системе только одних крупных частиц. Если же  $r$  весьма мало по сравнению с  $R$ , то, очевидно, и  $B$  должно быть весьма мало. Это означает, что в бидисперсной системе не происходит ортокINETической коагуляции в тех случаях, когда малые частички обладают ничтожными по сравнению с большими частичками размерами.

б) Если  $\frac{r}{R}=1$ , (т. е. система монодисперсна, то аттракционный объем ее равен нулю. Отсюда следует, что в монодисперсной системе не может иметь места ортокINETическая коагуляция. Таким образом, ортокINETическая коагуляция происходит лишь в тех случаях, когда  $\frac{r}{R}$  имеет промежуточное значение между нулем и единицей.

На рис. 56 приведена кривая, показывающая изменение аттракционного объема системы в зависимости от величины отношения  $\frac{r}{R}$ . Из кривой видно, что в первом приближении величина

$$r \left( 2 + \frac{r}{R} - 2 \frac{r^3}{R^3} - \frac{r^4}{R^4} \right)$$

остается постоянной в промежутке значений  $\frac{r}{R}$  от нуля до 0.4. Вообще же значения этой величины лежат в промежутке от 2.1 до 0. Интересно отметить, что наибольшие значения аттракционного объема соответствуют пределам соотношения величины радиусов частиц от 0.1 до 0.6, т. е. максимальная вероятность процесса ортокINETической коагуляции

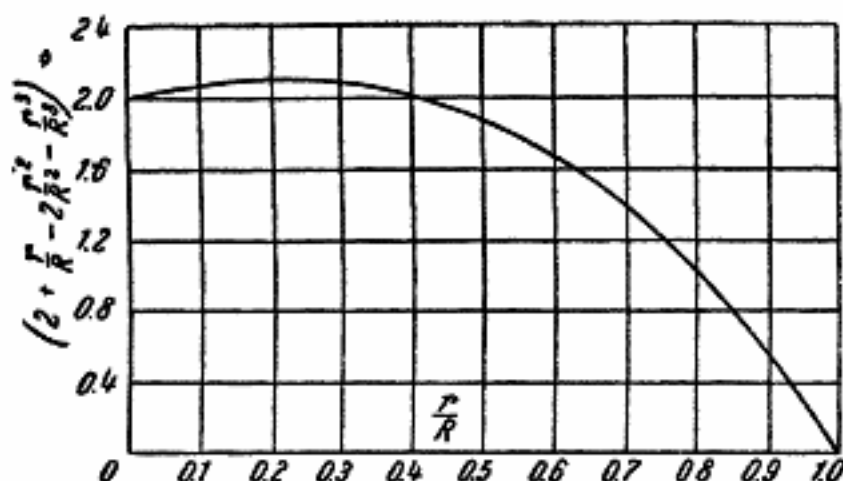


Рис. 56. Изменение аттракционного объема в зависимости от отношения радиусов частиц суспензии

имеется в тех случаях, когда крупные частицы больше мелких по крайней мере в 1.67 раза.

Переходя к расчетам, связанным с изменением числа частиц и общего аттракционного объема в процессе коагуляции, напомним, что аттракционный объем  $V$ , из которого через некоторый интервал времени исчезают маленькие частицы, равен  $V = Nb$ . Если в системе к началу коагуляции содержалось  $n$  малых частиц в  $1 \text{ см}^3$ , то в аттракционном объеме к началу коагуляции будет, очевидно, содержаться  $nV$  частиц, которые в дальнейшем исчезнут из системы благодаря захвату оседающими крупными частицами.

Уменьшение числа малых частиц вследствие этого процесса во времени может быть выражено следующим образом.

Пусть в бесконечно малый промежуток времени  $dt$  исчезает  $Vndt$  частиц. Уменьшение числа частиц в  $1 \text{ см}^3$  обозначим через  $-dn$ , тогда

$$-dn = Vndt,$$

или

$$-\frac{dn}{n} = Vdt,$$

или

$$-\frac{dn}{n} = Nbdt. \quad (137)$$



Интегрируя (137) в пределах времени от 0 до  $t$ , получаем

$$-\ln n = \int_0^t B dt = \int_0^t Nb dt. \quad (138)$$

Если  $Nb$  постоянно, то

$$\int_0^t Nb dt = Nb \int_0^t dt = Nbt.$$

Выше мы уже видели, что условие постоянства  $Nb$  выполнимо в случаях, когда:

1) концентрация выбрана таким образом, что полностью исключаются явления перикинетической коагуляции. В соответствии с теорией Смолуховского и Мюллера это условие практически выполнимо, если сумма чисел частиц крупных и мелких к началу процесса будет меньше  $10^7$ , т. е.  $N_0 + n_0 < 10^7$ ;

2)  $\frac{r}{R} < 0.4$ . В этом случае, как видно из предыдущего (рис. 56), аттракционный объем остается приблизительно постоянным;

3)  $\frac{m}{M} < 0.4$ . Здесь  $m$  — весовое количество мелких частиц и  $M$  — количество крупных частиц в единице объема. При этом условии аттракционное пространство также приблизительно постоянно.<sup>41</sup>

При интегрировании уравнения (138) в случае выполнения одного из перечисленных условий имеем

$$-\ln n = Nbt + \text{const}. \quad (139)$$

Константу интегрирования можно определить, если принять в качестве граничного условия  $t_0 = 0$ . Тогда  $-\ln n_0 = \text{const}$ , или

$$-\ln n = Nbt - \ln n_0,$$

или

$$\ln \frac{n}{n_0} = -Nbt, \quad (140)$$

где  $n_0$  означает среднее число мелких частиц к моменту начала коагуляции.

Перепишем уравнение (140)

$$n = n_0 e^{-Nbt},$$

или, имея в виду, что  $Nb = B$ , т. е. суммарному аттракционному объему крупных частиц, получаем

$$n = n_0 e^{-Bt}. \quad (141)$$

Таким образом, уравнение (141) дает соотношение между начальным числом мелких частиц  $n_0$  и числом частиц  $n$  в системе к моменту времени  $t$  после начала коагуляции.

Надо иметь в виду, что уравнение (141) применимо лишь к случаю, когда соотношение между числом крупных и мелких частиц в системе остается неизменным. В действительности же благодаря тому, что крупные частицы быстро оседают и уходят из верхних слоев суспензии, коагуляция в этих слоях уже не происходит.

Для расчета числа частиц, оставшихся в каком-либо слое суспензии, лежащем на расстоянии  $H$  от поверхности после ухода крупных частиц, вспомним, что  $t = \frac{V}{H}$ .

Отсюда

$$n = n_0 e^{-B \frac{V}{H}}. \quad (142)$$

Если требуется вычислить среднее число частиц в единице объема суспензии между слоями  $H_1$  и  $H_2$ , то, пользуясь уравнением (141), можно написать

$$n_{(H_2-H_1)} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} n_0 e^{-Bt} \cdot dt,$$

или

$$n_{(H_2-H_1)} = \frac{n_0}{B(t_2 - t_1)} (e^{-Bt_1} - e^{-Bt_2}), \quad (143)$$

где  $n_{(H_2-H_1)}$  — число частиц в 1 см<sup>3</sup>, содержащихся в суспензии в слоях, расположенных между расстояниями от поверхности  $H_2$  и  $H_1$ .

Для случая, когда  $H_1 = 0$ , т. е. когда рассчитывается среднее число мелких частиц, содержащихся в единице объема в слое суспензии от ее поверхности до глубины  $H_2$ , мы имеем  $t_0 = 0$  и  $e^{-Bt_0} = 1$ . Для этого случая уравнение (143) переписывается в виде

$$n_{(H_2-0)} = \frac{n_0}{Bt_2} (1 - e^{-Bt_2}),$$

или

$$\frac{n_{(H_2-0)}}{n_0} = \frac{1}{Nbt_2} (1 - e^{-Nbt_2}). \quad (144)$$

Приведенные уравнения получены в предположении, что мелкие частицы в рассматриваемой системе не осаждаются. Если же оседание в действительности происходит, уравнение (144) усложняется

$$n_{(H_r-0)} = \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \cdot \frac{n_0}{Bt} (1 - e^{-Bt}). \quad (145)$$

Помимо перечисленных весьма общих случаев ортокINETической коагуляции Туорила рассматривает и более сложные случаи, например, когда присутствующие в суспензии крупные частицы различаются друг от друга по величине, а мелкие остаются монодисперсными, а также и

случай, когда крупные и мелкие фракции рассматриваемой системы полидисперсны. Получающиеся при этом уравнения целиком основаны на предыдущих рассуждениях и отличаются от основного уравнения (141) лишь большей сложностью.

Пусть крупная фракция бидисперсной системы состоит из частиц, различных по величине так, что радиусы частиц

$$R_1 < R_2 < R_3, \dots, < R_n.$$

Если при этом между крупными частицами отсутствует ортокINETическая коагуляция, уравнение (141) примет вид

$$n_{H_f-0} = n_0 e^{-t \left[ B_1 + B_2 \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^2 + B_3 \left( \frac{R_1}{R_3} \right)^2 + \dots + B_n \left( \frac{R_1}{R_n} \right)^2 \right]}. \quad (146)$$

Здесь  $B_1, B_2, B_3, \dots, B_n$  представляют собой аттракционные объемы соответствующих подфракций с радиусами частиц  $R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$ .

Если же ортокINETическая коагуляция между частицами крупной фракции происходит, формула будет иметь иной вид

$$n_{(H_f-0)} = n_0 e^{- \left[ \int_0^{t_1} B_1 dt + \int_0^{t_2} B_2 dt + \dots + \int_0^{t_n} B_n dt \right]}. \quad (146a)$$

Так как точное решение уравнения (146a) затруднительно, Туорила ограничивается лишь анализом возможных результатов. Имея в виду, что время выпадения частиц крупных подфракций различно, т. е. в соответствии с размерами частиц равно  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ , он приближенно считает, что

$$t_2 \lesssim t_1 \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^2; \quad t_3 \lesssim t_1 \left( \frac{R_1}{R_3} \right)^2, \dots, t_n \lesssim t_1 \left( \frac{R_1}{R_n} \right)^2.$$

При этом следует иметь в виду, что частицы с радиусами  $R_2, R_3, \dots, R_n$  в начале коагуляции растут быстрее, чем частицы с радиусом  $R_1$  (наимень-

шие из крупных частиц). Поэтому отношения  $\frac{R_1}{R_2}, \frac{R_1}{R_3}, \frac{R_1}{R_4}, \dots, \frac{R_1}{R_n}$

уменьшаются. Таким образом, продолжительность действия частиц максимальной крупности очень быстро убывает (обратно пропорционально квадрату радиуса), поэтому их действием можно пренебречь. Если с этой точки зрения рассматривать уравнение (146), то оказывается возможным применить его для приближенных подсчетов, причем оно будет тем точнее, чем меньшим будет различие между радиусами крупных частиц.

Наконец, Туорила дает уравнения для расчета чисел частиц при ортокINETической коагуляции полидисперсных систем. При этом он, как и ранее, пользуется приближенными формулами, дающими, однако, возможность подойти к решению вопроса с достаточной для практических целей степенью точности. Допущение, которое он принимает в данном случае, состоит в том, что различие в размерах мелких частиц

принимается им не настолько большим, чтобы нельзя было пренебречь их взаимным ортокинетическим влиянием. Приближенно среднее количество мелких частиц в единице объема слоя, лежащего между уровнями  $H_1$  и  $H_2$ , выражается для этого случая

$$\Sigma n_{(H_2-H_1)} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \Sigma n_0 \cdot e^{-xt} dt,$$

или после интегрирования по предыдущему

$$\Sigma n_{(H_2-H_1)} = \frac{\Sigma n_0}{(t_2 - t_1) x} [e^{-xt_1} - e^{-xt_2}]. \quad (147)$$

Для случая же, когда  $H_1 = 0$  (см. выше), уравнение (147) принимает вид

$$\Sigma n_{(H_t-0)} = \frac{\Sigma n_0}{xt} (1 - e^{-xt}). \quad (147a)$$

Здесь  $x$  обозначает некоторую постоянную величину, представляющую собой средний аттракционный объем, получаемый из опыта.

Свои выводы Туорила подверг экспериментальной проверке. Для этой цели он использовал уравнение, аналогичное (147a) и имеющее следующий вид:

$$\frac{\Sigma m_{(H_t-0)}}{\Sigma m_0} = \frac{1}{xt} (1 - e^{-xt}),$$

или, если  $xt$  заменить через  $y$ ,

$$\frac{\Sigma m_{(H_t-0)}}{\Sigma m_0} = \frac{1}{y} (1 - e^{-y}). \quad (148)$$

Здесь  $\Sigma m_{(H_t-0)}$  — общее весовое количество мелких частиц всех размеров, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> суспензии выше уровня  $H_t$ , через промежуток времени  $t$  после начала коагуляции;  $\Sigma m_0$  — весовое количество частиц в 1 см<sup>3</sup> к началу коагуляции.

Формула (148) по существу не отличается от (147a), так как отношения левых частей уравнений равны, т. е.

$$\frac{\Sigma n_{(H_t-0)}}{\Sigma n_0} = \frac{\Sigma m_{(H_t-0)}}{\Sigma m_0}.$$

Таким образом, согласно уравнению (148), отношение количества или веса мелких частиц в какой-то момент после начала коагуляции к начальному количеству или весу является некоторой функцией  $y$ . Остается определить значения этой функции для различных  $y$ . На рис. 57 приведена кривая, дающая зависимость между величинами  $\frac{1}{y} (1 - e^{-y})$  и  $y$ . При достаточно большом масштабе рисунка можно с удовлетворительной точностью пользоваться этой кривой для практических целей.

Величина  $y$  может быть экспериментально получена с достаточной точностью путем лишь однократного определения скорости коагуляции системы. В проверочных опытах Туорила было показано, что в ходе коагуляции величина  $\frac{y}{t}$ , равная  $x$ , т. е. среднему аттракционному объему,

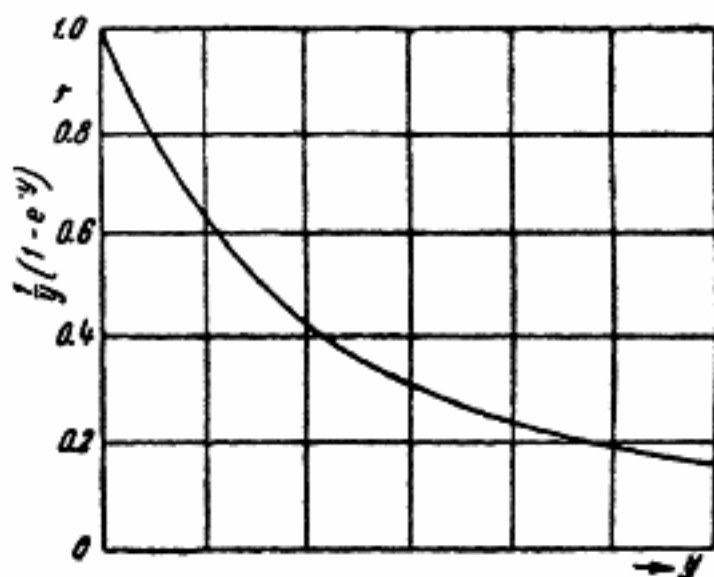


Рис. 57. Зависимость функции  $\frac{1}{y} (1 - e^{-y})$  от  $y$  по Туорила'

остаётся постоянной и при различных концентрациях суспендированного вещества является прямо пропорциональной весовому количеству частиц крупной фракции.

Уравнения Туорила были им же проверены на опыте и подтверждены для случаев так называемой медленной коагуляции, о чем будет сказано ниже.

Другую теорию ортокINETической коагуляции развил Мюллер,<sup>47</sup> который исходил из гидродинамических условий подвижной среды вокруг частицы. Некоторые выводы этой теории будут использованы нами в дальнейшем.

## Глава 2

### ОЦЕНКА ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

#### 1. Влияние примесей посторонних веществ

Посторонние примеси, содержащиеся в суспензии, в большинстве случаев влияют на результат седиментометрического анализа. Иногда они вызывают лишь незначительные изменения

в скорости оседания частиц дисперсной фазы, большей же частью ничтожные количества посторонних веществ оказывают резкое влияние на устойчивость суспензий.

Вопрос о влиянии посторонних примесей на условия оседания частиц и на устойчивость суспензий и эмульсий довольно сложен и в ряде деталей еще недостаточно ясен. Мы ограничимся здесь перечислением и кратким разбором основных правил, выполнение которых исключает или, по крайней мере, значительно уменьшает влияние примесей к суспензиям на результаты седиментометрических определений.

Посторонние примеси могут присутствовать в суспензиях во всех трех агрегатных состояниях. Рассмотрим прежде всего влияние на результат седиментометрического анализа твердых примесей к суспензиям.

В случаях неполной физической и химической однородности дисперсной фазы ее свойства могут в большей или меньшей степени отличаться от свойств основного суспендированного продукта, подлежащего исследованию. Примеси, отличающиеся от основного продукта по плотности, могут вызвать заметные изменения в плотности дисперсной фазы, определяемой на опыте, и одновременно внести соответствующие изменения в дисперсионный состав основного продукта, фиксируемый при седиментометрическом анализе. В этом случае при одинаковом дисперсном составе примеси и основного продукта скорость оседания частиц примеси будет отличаться от скорости оседания таких же частиц основного продукта, и кривая оседания (накопления осадка) будет более или менее отклоняться от нормальной кривой седиментации, соответствующей скорости оседания основного продукта.

Нетрудно понять, что для каждой фракции частиц определенных размеров величина отклонения  $E$  в этом случае будет пропорциональна отношению разности плотностей примеси и дисперсионной среды к разности плотностей основного продукта и дисперсионной среды и, одновременно, должна быть пропорциональна отношению содержания примеси к общему содержанию твердой фазы в суспензии, т. е.

$$E = k \frac{D'' - D'}{D - D'} \cdot \frac{A'}{A + A'}$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $D''$  — плотность материала примеси;  $D$  — плотность основного суспендированного продукта;  $D'$  — плотность дисперсионной среды;  $A'$  —



содержание примеси в суспензии в граммах;  $A$  — содержание основного продукта в суспензии.

Таким образом, для учета возникающей в этом случае ошибки седиментометрического определения необходимо знать функцию распределения частиц по размерам либо для основного продукта, либо для примеси и в соответствии с общим содержанием примеси и плотностью материала вычислить поправку.

В практике технических анализов при содержании твердых примесей к основному продукту менее 2%, в особенности, если плотность примеси мало отличается от плотности основного продукта, поправка обычно не берется. При большем содержании примеси необходимо отделить примесь от основного продукта путем фракционированного размучивания или классификации в текущей струе. В некоторых случаях вместо предварительного отделения примеси возможно ограничиться специальным микроскопическим исследованием дисперсного состава примеси (или основного продукта дисперсной фазы), конечно, при условии заметного различия их по окраске, или по кристаллической структуре. Найденная таким путем функция распределения одного из продуктов дает возможность внести необходимую поправку в результат седиментометрического анализа смеси.

Такого рода поправку возможно рассчитать, однако, лишь в тех случаях, когда отношение примеси и основного продукта к дисперсионной среде одинаково. Иными словами, частицы примеси должны полностью смачиваться дисперсионной средой, так же как и основной продукт (без образования краевого угла). В еще большей степени, чем смачиваемость, на результат анализа влияет растворимость примеси в дисперсионной среде, в особенности с образованием ионов, как уже упоминалось, резко влияющих на устойчивость суспензий.

Исходя из этих соображений, необходимо перед производством седиментометрического анализа каждого нового материала убедиться в его физической и химической однородности и принимать соответствующие меры к очистке материала в случае обнаружения сколько-нибудь значительных количеств примесей к основному продукту, могущих исказить результат анализа. Особенно осторожным следует быть при седиментометрическом исследовании почв и грунтов, продуктов помола сложного минералогического состава, продуктов кристаллизации из загрязненных растворов, и т. п.

Одним из приемов установления процентного содержания примесей к основному продукту является определение плотности смеси и плотности одного из продуктов. В том случае,

если в исследуемом материале содержится примесь только одного постороннего продукта, его содержание может быть рассчитано по формуле

$$P_1 = \frac{D_2 - D_c}{D_2 - D_1} \cdot \frac{D_1}{D_c} \cdot 100, \quad (149)$$

где  $D_1$  — плотность примеси;  $D_2$  — плотность материала основного компонента смеси;  $D_c$  — плотность смеси;  $P_1$  — процентное содержание примеси.

Переходя к вопросу о влиянии на результат седиментометрического анализа суспензий различных жидких примесей (жидкостей и растворов), следует сказать, что это влияние значительно более сильно и многообразно, чем влияние твердых примесей. Поэтому следует быть особо внимательным при подготовке суспензий к анализу и принимать все меры к предупреждению попадания в анализируемый продукт всякого рода посторонних жидкостей и растворенных веществ.

С другой стороны, надо иметь в виду, что рациональное использование добавок к суспензиям жидких, в особенности растворенных, веществ является одним из весьма важных приемов воздействия на суспензии при их седиментометрическом исследовании. Во многих случаях добавки к суспензиям растворов и посторонних жидкостей дают возможность весьма тонко регулировать устойчивость суспензий и изменять в следующем направлении стоксовские величины (плотность среды, вязкость), определяющие условия оседания дисперсной фазы.

Чтобы оценить роль жидких примесей в процессах седиментации суспензий и вообще в определении поведения взвешенных в жидкости частиц, рассмотрим прежде всего вопрос о смачиваемости дисперсионной средой поверхности частиц.

Если приготовить суспензию какого-либо порошка в жидкости, которая плохо смачивает его поверхность (например, сажа в воде), то обычно можно наблюдать явные признаки неустойчивости такой суспензии, выражающиеся в том, что суспендированные частицы слипаются друг с другом, образуя хлопья, или прилипают к стенкам сосуда. Такое поведение частиц вызывается тем, что энергия связи их поверхности с окружающей средой оказывается меньше, чем энергия прилипания частиц друг к другу и к поверхности стекла.

Точно так же иногда ведут себя частицы в хорошо смачивающей их дисперсионной среде, но в присутствии ничтожных примесей к ней нерастворимых или плохо растворимых жидкостей. Так, например, недостаточно хорошо высушенный

кварцевый песок, будучи суспендирован в бензоле, дает неустойчивую суспензию, склонную к коагуляции уже при размешивании, вызывающем столкновение частиц друг с другом.

Смачиваемость поверхности частиц средой является, как известно, следствием взаимодействия молекулярных сил соприкасающихся поверхностей. Количественная оценка этих сил возможна, если воспользоваться представлением о наличии на пограничных поверхностях раздела поверхностного натяжения. Если представить себе плоскую, хорошо отшлифованную поверхность материала дисперсионной фазы, предварительно хорошо очищенную и граничащую с масляной дисперсионной средой, и каплю воды, нанесенную на какой-либо участок этой поверхности раздела, то в зависимости от преимущественной смачиваемости той или иной жидкостью твердой поверхности капля воды примет определенную форму. Она либо расплывется на поверхности раздела в тончайшую пленку, в случае полного смачивания водой твердой поверхности (гидрофильный материал), либо примет сферическую форму, в случае полного несмачивания водой поверхности (гидрофобное тело). В общем же случае в таком опыте могут наблюдаться любые промежуточные формы капли от сферы до пленки.

Угол, образуемый касательной к поверхности капли в точке соприкосновения всех трех фаз (по периметру капли), носит название краевого угла и является мерой смачивания данного материала жидкостью. Величина краевого угла определяется из соотношения

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{32} - \sigma_{31}}{\sigma_{12}}, \quad (150)$$

где  $\theta$  — краевой угол;  $\sigma_{32}$  — поверхностное натяжение на пограничной поверхности твердое тело — дисперсионная среда;  $\sigma_{31}$  — поверхностное натяжение на поверхности раздела твердое тело — жидкость капли;  $\sigma_{12}$  — поверхностное натяжение на границе раздела обеих жидкостей.

Для определения смачиваемости твердых тел жидкостями существует несколько методов. Наиболее распространенными из них являются методы проектирования капли в увеличенном виде на экран и в прямом измерении краевого угла или же методы, основанные на наблюдении боковой проекции капли при помощи специального приспособления при небольшом увеличении и отсчете краевого угла при помощи транспортира.<sup>50</sup>

Практически для выяснения смачивающей способности жидкости по отношению к данному порошку в большинстве

случаев достаточно качественного испытания. Такое испытание можно осуществить, вводя в соприкосновение с порошком каплю жидкости, намечаемой в качестве дисперсионной среды. В случае несмачиваемости или плохой смачиваемости жидкость или совершенно не будет впитываться в порошок или будет впитываться медленно и неохотно. Наоборот, быстрое впитывание жидкости порошком и ее распределение в большом объеме порошка свидетельствуют о хорошей смачиваемости.

Некоторое улучшение смачиваемости частиц дисперсионной средой может быть достигнуто иногда соответствующей обработкой порошка, например, кипячением, устраняющим так называемый гистерезис смачивания (вернее, несмачивания). В большинстве же случаев для улучшения смачиваемости удобно пользоваться добавками посторонних веществ. Так, устойчивость суспензий графита, угля и сажи в воде может быть значительно повышена добавками небольших количеств щелочи. Эффект повышения устойчивости в подобных случаях оказывается значительно большим, если в качестве добавки применяется поверхностно-активное вещество, хорошо адсорбирующееся на пограничной поверхности частица — дисперсионная среда. Как мы увидим ниже, такая стабилизация суспензий поверхностно-активными веществами связана с образованием на поверхности частиц суспензии ориентированного адсорбционного слоя, который, по выражению Ребиндера,<sup>51</sup> «уравнивает полярности» обеих (твердой и жидкой) фаз, образуя своеобразный молекулярный мостик между поверхностью частицы и дисперсионной средой. В отсутствие такого мостика молекулярные силы на поверхности раздела недостаточны, чтобы создать сольватную оболочку, препятствующую слипанию частиц при их столкновении и, таким образом, «защищающую» частицы.

При практическом использовании действия стабилизирующих добавок, в особенности добавок поверхностно-активных коллоидов и полукolloидов (высших жирных кислот, их солей, белков, растительных камедей и др.), следует иметь в виду, что часто подобные вещества образуют на поверхности раздела не мономолекулярный адсорбционный слой, а толстые полимолекулярные пленки гелеобразной структуры, содержащие значительные количества иммобилизованной дисперсионной среды. Такие оболочки резко изменяют (обычно замедляют) скорость оседания частиц дисперсионной фазы, в особенности высокодисперсных. Поэтому во всех случаях, когда возможно осуществить другие пути повышения устойчивости суспензий, помимо добавок поверхностно-активных коллоидов,

следует отдать предпочтение таким приемам и способам стабилизации, которые не ведут к изменению размеров или плотности частиц, как в вышеупомянутом случае, когда частицы различных размеров изменяют скорость оседания в зависимости от толщины защитной оболочки (см. ниже).

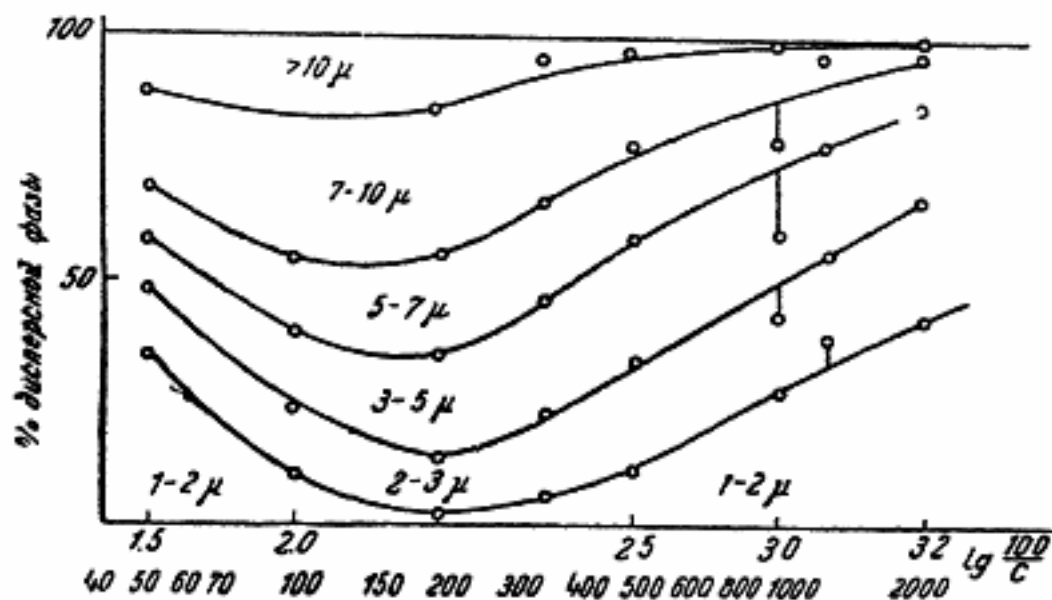


Рис. 58. Изменение дисперсности частиц суспензии сульфата бария в зависимости от концентрации дисперсной фазы (в присутствии едкого натра —  $7.2 \cdot 10^{-2}$  г/мл NaOH)

Возвращаясь к вопросу о действии небольших количеств добавляемых к суспензиям посторонних жидкостей или растворов, укажем, что коагулирующее действие их проявляется тем сильнее, чем выше концентрация дисперсной фазы и чем шире интервал дисперсности исследуемой системы. Это вытекает из вышеизложенных соображений об ортокINETической коагуляции. Однако в тех случаях, когда количество добавляемого коагулятора недостаточно для полной коагуляции всей дисперсной фазы, можно наблюдать лишь частичное уменьшение дисперсности частиц, обнаруживаемое седиментометрическим анализом. Иногда частичное коагулирующее действие добавок проявляется преимущественно в узком интервале размеров частиц полидисперсной системы и оказывается мало заметным во всем интервале дисперсности изучаемой системы.

Специальные опыты, поставленные нами<sup>62</sup> по изучению действия небольших количеств электролитов, добавляемых к суспензиям, хорошо подтверждают только что сказанное. На рис. 58 приведена сводная диаграмма серии седиментометрических анализов суспензий сульфата бария с различными



концентрациями дисперсной фазы в присутствии определенного количества щелочи ( $7.2 \cdot 10^{-6}$  г/мл NaOH). Табл. 15 объясняет картину, изображенную на рис. 58.

Таблица 15

Влияние концентрации дисперсной фазы в суспензиях сульфата бария на функцию распределения частиц в присутствии электролита ( $7.2 \cdot 10^{-6}$  г/мл NaOH)

№ п/п.	Концентрация дисперсной фазы в %	Относительное содержание в суспензии частиц сульфата бария в %						Всего
		<2	2-3	3-5	5-7	7-10	>10 μ	
1	0.05	41.2	27.4	17.6	11.8	2.0	—	100.0
2	0.08	38.4	19.2	20.7	17.7	3.9	—	99.9
3	0.1	27.3	15.6	18.0	17.0	21.4	0.6	99.9
4	0.2	10.2	24.0	25.6	16.4	22.5	1.2	99.9
5	0.3	6.2	16.7	23.5	20.9	29.2	3.6	100.1
6	0.5	2.2	11.6	22.5	20.9	27.9	15.0	100.1
7	1.0	12.0	12.0	16.1	16.1	45.0	—	101.2
8	2.0	35.6	12.6	10.5	9.4	20.0	11.7	99.8

Аналогичный и, пожалуй, еще более наглядный результат получен в другой серии опытов с теми же суспензиями, но с

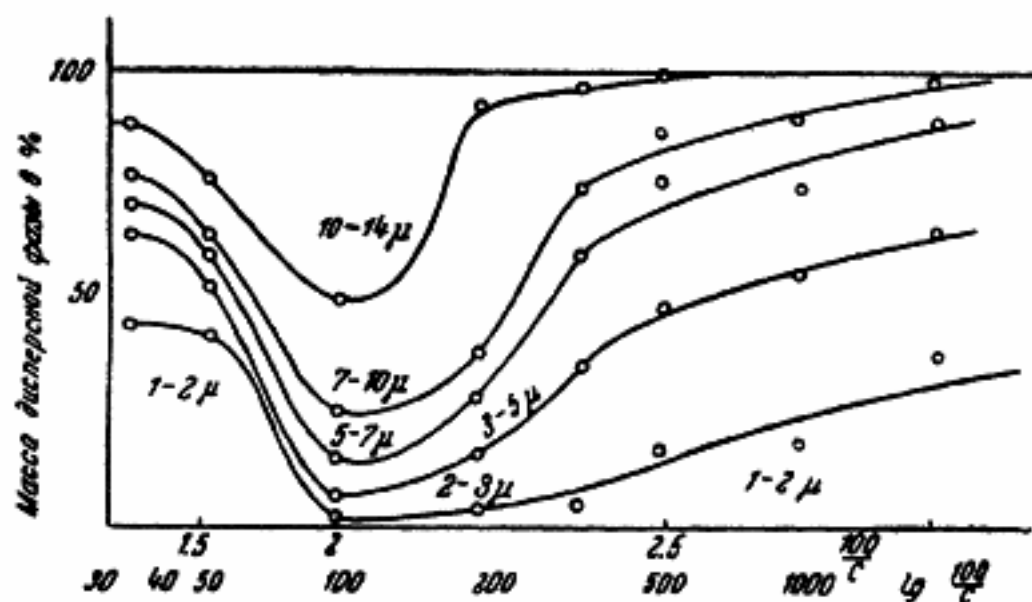


Рис. 59. Изменение дисперсности частиц суспензии сульфата бария в зависимости от концентрации дисперсной фазы (в присутствии едкого натра— $1.8 \cdot 10^{-5}$  г/мл NaOH)

большим содержанием щелочи ( $1.8 \cdot 10^{-5}$  г/мл NaOH). Этот результат приведен на сводной диаграмме (рис. 59).



Вместе с этим результаты анализов свободных от посторонних примесей суспензий сульфата бария (предварительно очищенных диализом) при различной концентрации дисперсной фазы практически не зависят от концентрации дисперсной фазы в пределах от 0.05 до 1% содержания частиц дисперсной фазы в суспензиях, как это видно из диаграммы на рис. 60.

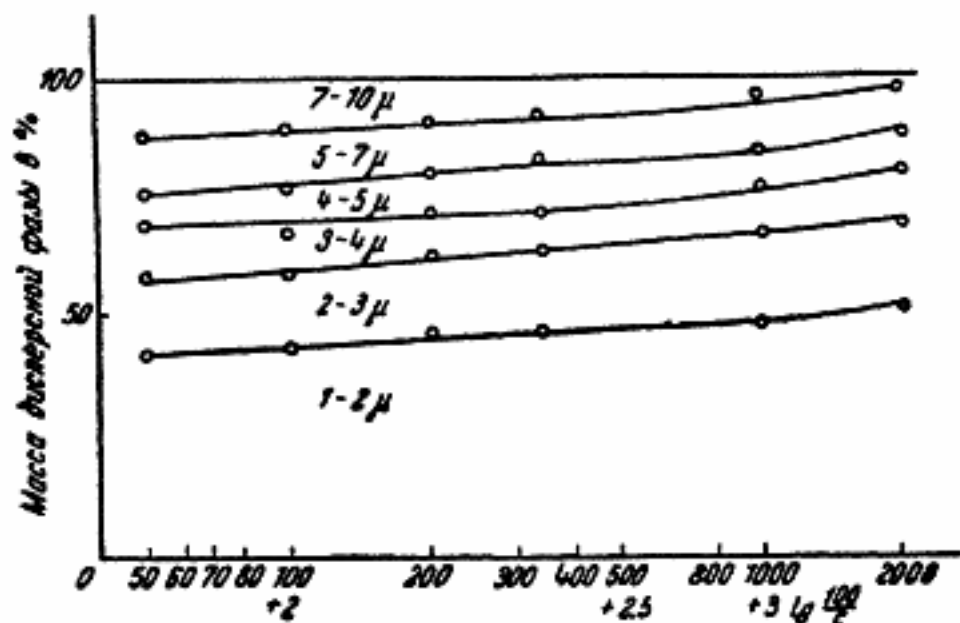


Рис. 60. Изменение дисперсности частиц суспензии сульфата бария в зависимости от концентрации дисперсной фазы (хорошо отмытый осадок)

Данные различных авторов, исследовавших влияние электролитов, позволяют сделать следующие важные для практики седиментометрического анализа выводы.

1. Седиментометрический анализ суспензий при условии их тщательной очистки от посторонних примесей (электролитов) возможен при концентрациях дисперсной фазы до 1%. Однако во всех случаях целесообразно исследовать седиментометрическим методом возможно более разбавленные суспензии, в которых действие коагуляторов практически не проявляется. При невозможности работы с малыми концентрациями допустимо в некоторых случаях пользование суспензиями с заведомо высоким содержанием дисперсной фазы. При этом, однако, всегда необходима проверка полученных данных путем повторения анализа при вдвое большей или меньшей концентрации дисперсной фазы.

2. Степень агрегации грубодисперсных систем в результате коагуляции находится в зависимости от количества добавлен-

ного в систему коагулятора. Можно говорить, по крайней мере применительно к коагуляционным явлениям в грубодисперсных системах (ортокинетическая коагуляция при оседании и при размешивании), что никакого «порога коагуляции» не существует, а имеется непрерывный переход от частичной к более полной коагуляции в зависимости от количества коагулирующей добавки, ее эффективного действия и других условий.

Действие жидких добавок и примесей к дисперсионной среде не ограничивается только изменением смачиваемости частиц или стабилизирующим и коагулирующим эффектами. Добавки и примеси посторонних жидкостей к суспензиям во многих случаях позволяют изменять по желанию и другие свойства дисперсионной среды и суспензии в целом, важные с практической точки зрения. В особенности важно иметь в виду возможность путем добавок других жидкостей изменять вязкость дисперсионной среды, чтобы увеличить или уменьшить скорость оседания частиц (например, добавки глицерина и спиртов к водной дисперсионной среде).

Добавки к суспензиям соответствующих жидкостей дают также возможность регулирования плотности дисперсионной среды с целью изменения архимедовой силы, определяющей оседание отдельных частиц (т. е.  $D - D'$ ).

Рациональное применение в качестве дисперсионной среды жидкостей с высокой плотностью или весьма вязких, конечно, в тех случаях, когда их применение не вызывает возражений с других точек зрения, дает возможность в сравнительно широких пределах изменять условия оседания частиц. В особенности важно, что такие высоковязкие жидкости, как глицерин, минеральные масла и другие, а также жидкости с высокими значениями плотности, как насыщенные растворы некоторых солей, четыреххлористый углерод и другие, позволяют расширить границы седиментометрического исследования грубодисперсных систем путем уменьшения значения критерия Рейнольдса. Понятно, что подобные изменения условий оседания могут быть достигнуты и применением добавок тех или иных количеств соответствующих жидкостей к основной дисперсионной среде изучаемой суспензии.

Следует указать еще на одну сторону использования в практике седиментометрического анализа действия добавок некоторых жидкостей. Речь идет о регулировании агрессивного действия дисперсионной среды по отношению к частицам дисперсной фазы. В ряде случаев в практике массовых седиментометрических анализов приходится иметь дело с дисперсионными средами, которые частично растворяют дисперсную фазу либо

медленно химически взаимодействуют с нею с образованием на поверхности частиц более или менее толстых пленок (окислов), либо, наконец, способствуют процессам рекристаллизации дисперсной фазы, особенно в случаях осадков, полученных конденсационными методами. Все эти процессы в той или иной степени искажают дисперсный состав изучаемых систем и требуют от аналитика принятия эффективных мер для устранения этих явлений в уже отобранной пробе. Одним из путей в этом направлении является использование добавок подходящих жидкостей и растворов к дисперсионной среде. Впрочем, указывать здесь общие пути едва ли возможно, поскольку в каждом отдельном случае приходится иметь дело с индивидуальными свойствами суспендированных частиц, поведение которых определяется природой частиц и дисперсионной среды, а также и внешними факторами.

Остановимся, наконец, в нескольких словах на вопросе о влиянии на процессы оседания частиц примесей газообразных веществ. Обычно в практике седиментометрического анализа этому вопросу не уделяется достаточного внимания. Между тем газообразные вещества, попадающие в суспензии, оказывают едва ли меньшее влияние, чем примеси жидких и растворенных веществ.

Газы могут попадать в суспензии различными путями. Прежде всего дисперсионная среда, в особенности наиболее употребительная — вода, почти всегда содержит в себе растворенные газы. При известных условиях, например, при нагревании или при понижении атмосферного давления, эти газы могут выделяться в виде тончайших пузырьков, легко прилипающих к поверхности суспендированных твердых частиц или же к стенкам сосуда для оседания и другим деталям седиментометрической аппаратуры.

Далее газы могут попадать в суспензию вместе с порошком (дисперсная фаза), поверхность которого в ряде случаев покрыта адсорбционным слоем газа. При смачивании порошка дисперсионной средой эти газы вытесняются с поверхности частиц и растворяются в жидкости. При недостаточно высоком внешнем давлении вытесняемые газы образуют микроскопические и ультрамикроскопические пузырьки, прилипающие к поверхности частиц и замедляющие ее оседание или же обуславливающие флотационный эффект.

Наконец, газы могут образоваться внутри суспензии при взаимодействии дисперсионной среды с поверхностью дисперсной фазы. Это происходит не только в результате химической реакции, но также и при процессах растворения, конденсации,

рекристаллизации и других процессах, сопровождающихся тепловыми эффектами. Часто также значительные количества газов попадают в суспензии в результате интенсивного перемешивания ее при подготовке к седиментометрическому анализу.

Влияние, которое оказывают газообразные примеси к суспензиям, связано главным образом с образованием микроскопических пузырьков газа внутри суспензии. Истинно растворенные газы обычно лишь в ничтожной степени изменяют плотность среды. Что касается пузырьков газа, то они, находясь в свободном состоянии, т. е. не в связи с отдельными частицами дисперсной фазы, искажают условия стационарного оседания отдельных частиц, двигаясь в противоположном к ним направлении. При этом в силу ортокинетической коагуляции образуются относительно крупные пузырьки, быстро всплывающие вверх и резко искажающие ламинарное движение мелких частиц дисперсной фазы. При неполном смачивании жидкостью дисперсной фазы такие пузырьки газа прилипают к частицам твердой фазы, образуя агрегат, скорость движения которого зависит от относительной величины частицы и пузырька.

Особенно сильное влияние на оседание частиц суспензии оказывают пузырьки воздуха, попадающие в суспензию при ее размешивании перед анализом. В некоторых случаях такое интенсивное размешивание приводит к образованию настолько большого количества пузырьков, что заметно изменяется плотность суспензии. При седиментометрическом анализе при помощи прибора Вигнера в этих случаях в начале опыта наблюдается некоторое повышение гидростатического давления столба суспензии, а не понижение, как это должно было бы наблюдаться в нормальном случае. Подобные же явления наблюдаются и при анализах, выполняемых при помощи поплавковых приборов.

Прилипание пузырьков воздуха к деталям аппаратуры, в особенности к чашечке весового прибора, также может привести к сильному искажению результатов анализа. Иногда во время анализа снизу чашечки весов наблюдается скопление значительных количеств воздуха, что, конечно, полностью обесценивает получаемый результат.

Меры к предотвращению попадания воздуха и вообще газов в суспензию сводятся к следующим простым приемам: 1) прежде всего следует рекомендовать применение в качестве дисперсионной среды дистиллированной или, по крайней мере, хорошо прокипяченной воды; 2) во многих случаях необходимо также кипятить перед анализом при-

готовленную для исследования суспензию; 3) размешивание суспензии перед анализом необходимо вести таким образом, чтобы исключить образование эмульсии воздуха в суспензии. Нельзя применять при размешивании суспензий интенсивно работающих механических приспособлений, нельзя также продолжительно и интенсивно встряхивать суспензию в закрытом сосуде, в котором над жидкостью имеется воздух. Лучше всего пользоваться при размешивании слабыми пропеллерными мешалками или палочками, снабженными на конце, погружаемом в суспензию, резиновым грибом, по размерам соответствующим размерам цилиндра для оседания.

Едва ли следует говорить о невозможности исследования суспензий, в которых имеют место какие-либо процессы, сопровождающиеся образованием хотя бы ничтожных количеств газов. В таких случаях надлежит выбирать другую вполне инертную по отношению к дисперсной фазе жидкость в качестве дисперсионной среды, соблюдая при этом необходимые меры предосторожности против попадания в новую среду следов первой жидкости.

Флотируемость частиц суспензии, связанная обычно с прилипанием к ним микроскопических пузырьков воздуха (например, тальк в воде), при условии недостаточно полного смачивания частиц дисперсионной средой может быть устранена почти всегда применением депрессирующих добавок или, лучше всего, смачивателей.<sup>53</sup> В качестве депрессоров в простейших случаях можно применять, например, соду или едкую щелочь, в качестве смачивателей — сульфосоединения.

## 2. Влияние полидисперсности и концентрации дисперсной фазы

Из ознакомления с основами теории ортокINETической коагуляции становится очевидным, что важными факторами, влияющими на коагуляцию седиментирующих систем, являются интервал полидисперсности и концентрация дисперсной фазы. Первый из этих факторов связан с наличием в изучаемой системе частиц различных размеров, сильно отличающихся друг от друга по скорости оседания.

Представим себе, что мы имеем бидисперсную систему. Разница в размерах частиц в этой системе такова, что частицы больших размеров оседают со скоростью, в 10 раз превышающей скорость оседания мелких частиц. При условии, что числа частиц обоих размеров в единице объема суспензии одинаковы, мы должны, очевидно, принять, что крупная частица,



находящаяся в верхней части столба суспензии, должна обогнать во время оседания 10 мелких частиц. При этом неизбежно, что в случае достаточно высоких концентраций произойдут столкновения оседающих частиц и «захват» крупными частицами мелких, и получаемый результат седиментометрического анализа окажется неверным. Как уже было показано выше, вероятность столкновения при совместном оседании частиц различных размеров находится в прямой связи с разницей в скоростях оседания крупных и мелких частиц, иными словами, определяется различием в квадратах размеров частиц, имеющих в системе. Таким образом, увеличение интервала полидисперсности системы, т. е. разницы в размерах крупных и мелких частиц, оказывается вполне равносильным увеличению концентрации дисперсной фазы, выражаемой числом частиц в единице объема полидисперсной суспензии.

Наличие в изучаемой системе резко различающихся по размерам частиц вызывает серьезные практические неудобства при седиментометрическом исследовании таких систем. Действительно, при наличии в суспензии крупных частиц, оседающих с большой скоростью, например, полностью оседающих в течение 1—3 мин., возможно при анализе «упустить» эти частицы, т. е. не заметить тех изменений (гидростатическое давление, изменение веса и пр.), которые вызываються оседанием этих грубых частиц. При выполнении анализов малоопытными операторами это почти всегда имеет место, причем часто не принимается во внимание возможность быстрой ортокинетиической коагуляции, т. е. захвата мелких частиц крупными.

Из этих соображений вытекает, что во всех случаях следует применять для седиментометрического исследования максимально гомогенизированные в отношении размеров частиц системы, предварительно удаляя из них размучиванием грубые фракции. В качестве ориентировочного правила мы можем указать здесь, во-первых, на то, что при длительности анализа более 2 час. недопустимо наличие в суспензиях частиц, оседание которых происходит в течение 3 мин. и меньше. Во-вторых, исследование систем, содержащих частицы, размеры которых относятся друг к другу, как 1 : 5, иначе сказать, оседающих со скоростями, различающимися в 25 раз, требует принятия мер предосторожности, и в первую очередь, обеспечения максимально возможной агрегативной устойчивости системы.

Аналогичное влияние на седиментацию полидисперсных суспензий оказывает и концентрация дисперсной фазы. Нетрудно понять, что в суспензиях одинакового состава, но с различными концентрациями дисперсной фазы, вероятность столк-



новений частиц при совместном оседании и, следовательно, вероятность коагуляции будет пропорциональна концентрации дисперсной фазы. Поэтому следует быть особо осмотрительным при исследовании седиментометрическим методом суспензий с высоким содержанием твердой фазы, порядка 0.5—1% по весу и выше. В случаях агрегативно неустойчивых суспензий такие концентрации всегда приводят к коагуляции частиц при оседании и, следовательно, к более или менее значительным искажениям результатов анализа.

Необходимо здесь уточнить, что именно следует понимать под концентрацией дисперсной фазы при обсуждении влияния содержания твердой фазы в суспензиях на процессы их оседания. Весовая концентрация в данном случае, очевидно, не может служить достаточно точным критерием для оценки вероятности столкновения частиц при их совместном оседании. Приведем примеры. В двух суспензиях, содержащих одинаковые по размерам и распределению, но различные по плотности частицы (например, суспензия кварца в воде и суспензия платины в воде), одинаковая весовая концентрация соответствует совершенно различным количествам частиц в единице объема, а именно: в суспензии платины число частиц будет почти в 8 раз меньше, чем в суспензии кварца (плотность платины 21.15 и плотность кварца 2.7).

Помимо этого следует иметь в виду, что одинаковые весовые концентрации в случаях суспензий одного и того же твердого материала, различающегося в разных суспензиях лишь по степени дисперсности частиц, будут соответствовать различным числам частиц в единице объема. Нетрудно представить себе, что в случае моодисперсных суспензий числа частиц в единице объема при одинаковых весовых концентрациях будут обратно пропорциональны кубам размеров частиц.

Таким образом, при оценке влияния концентрации дисперсной фазы на процесс оседания частиц следует иметь в виду концентрацию, выражаемую числом частиц в единице объема суспензии. Так как вес  $P$  числа  $n$  частиц, обладающих плотностью  $D$ , выражается

$$P = n \frac{4}{3} \pi r^3 D g,$$

то число частиц в единице объема суспензии может быть определено из соотношения

$$n = \frac{3P}{4\pi r^3 D g}. \quad (151)$$

Отсюда следует, что числа частиц в единице объема суспензий с одинаковой весовой концентрацией дисперсной фазы, но различающихся по размерам частиц и плотности материалов дисперсной фазы, будут относиться между собой, как

$$\frac{n}{n_1} = \frac{r_1^3 D_1}{r^3 D},$$

где  $n$  и  $n_1$  — числа частиц в единице объема;  $r$  и  $r_1$  — радиусы частиц;  $D$  и  $D_1$  — плотности материалов частиц.

Резюмируя все сказанное по вопросу о влиянии интервала полидисперсности и концентрации дисперсной фазы на точность седиментометрических определений, можно сформулировать следующие простые правила.

1. Следует избегать выполнять седиментометрические определения с полидисперсными суспензиями, обладающими слишком широкими интервалами размеров частиц. При необходимости анализа подобных систем следует предварительно их размучивать на две или три фракции и проводить анализы отдельных фракций, просуммировав после этого результаты.

2. При выборе подходящей оптимальной концентрации дисперсной фазы суспензии необходимо быть особо осмотрительным в случаях полидисперсных суспензий с широким интервалом размеров частиц и с низким значением плотности материала частиц дисперсной фазы. Для выяснения влияния концентрации дисперсной фазы на точность седиментометрических определений при массовых анализах следует всегда проводить повторные определения с большими концентрациями и убедиться в отсутствии процессов коагуляции при оседании частиц.

3. При работе с дисперсными материалами, обладающими плотностями в пределах от 2 до 7 и размерами частиц в интервале от 5 до 40  $\mu$ , можно рекомендовать пользоваться концентрациями дисперсной фазы не более 0.5% по весу.

Хотя из изложенного с полной очевидностью следует, что применение высоких концентраций дисперсной фазы при седиментометрических определениях недопустимо, мы приведем здесь некоторые соображения, касающиеся оседания высококонцентрированных суспензий.

Об основных отличиях «стесненного» оседания частиц в таких суспензиях от «свободного» оседания частиц в разбавленных суспензиях можно судить по эмпирическому уравнению (70), данному Робинзоном.<sup>54</sup>

Вследствие того что плотность суспензии, а также и ее вязкость изменяются в процессе оседания частиц, вычисляемые

по этому уравнению скорость оседания и размеры частиц будут изменяться в течение времени оседания. Робинзон проверил это уравнение с суспензиями кварца в воде, содержащими 21 и 14.4 объемных процента твердой фазы. Средние размеры частиц в первом случае составляли 17.5  $\mu$ , во втором — около 9  $\mu$ . Было получено удовлетворительное совпадение заданных и вычисленных по уравнению размеров частиц.

Теория стесненного оседания частиц в концентрированных суспензиях была подробно развита Лященко,<sup>58</sup> который нашел ряд закономерностей, получивших значение в практике гравитационного обогащения минералов. Не имея возможности рассматривать здесь этот материал, отсылаем интересующихся к цитируемой работе Лященко. Нет надобности говорить о том, что теория стесненного оседания частиц в концентрированных суспензиях едва ли имеет какое либо значение для седиментометрического анализа.

### 3. Влияние температуры. Конвекционные потоки

Влияние температуры на точность седиментометрических определений многообразно и в некоторых случаях весьма значительно. Прежде всего температура, при которой производится определение, оказывает влияние на величины важных стоксовских констант — плотности и вязкости дисперсионной среды. Однако значительно большее влияние на процессы оседания оказывают температурные конвекционные потоки, являющиеся в ряде случаев основной причиной неуспеха даже тщательно и продуманно поставленных опытов.

Влияние температуры на плотность и вязкость некоторых жидкостей, применяемых в качестве дисперсионных сред при седиментометрических измерениях, видно из соответствующих таблиц, приложенных в конце книги. Температурное изменение вязкости среды оказывается более значительным, чем изменение плотности с температурой. Суммарное влияние температурного изменения обоих факторов на значение стоксовской константы видно из табл. 16, взятой из работы Гесснера.<sup>58</sup>

Из рассмотрения и сравнения цифр табл. 16 очевидно, что во всех случаях при седиментометрическом определении должны быть точно известны температура оседающей суспензии и определяемые ею значения вязкости и плотности дисперсионной среды. Во всяком случае, расчеты размеров частиц по уравнению Стокса должны производиться с обязательным учетом температуры опыта.

Таблица 16

Значение стоксовской постоянной при различных температурах в связи с температурными изменениями вязкости и плотности воды

$$K=10^{-4} \cdot \frac{2(D-D')g}{9\eta}$$

Температура в °C	Плотность D' в г/см <sup>3</sup>	Вязкость η.1000 пуаз	Значение константы K уравнения Стокса для разности (D-D')=			
			1.5	1.65	1.70	2.0
0	0.9999	17.94	1.827	2.005	2.067	2.430
5	1.0000	15.19	2.158	2.370	2.440	2.872
10	0.9997	13.10	2.495	2.745	2.830	3.328
15	0.9992	11.45	2.857	3.142	3.237	3.809
16	0.9990	11.16	2.931	3.224	3.322	3.908
17	0.9988	10.88	3.007	3.307	3.408	4.009
18	0.9986	10.60	3.084	3.392	3.495	4.112
19	0.9984	10.34	3.162	3.479	3.584	4.217
20	0.9982	10.09	3.242	3.566	3.674	4.322
21	0.9980	9.84	3.322	3.654	3.765	4.430
22	0.9978	9.61	3.403	3.744	3.857	4.538
23	0.9976	9.38	3.486	3.835	3.951	4.648
24	0.9973	9.16	3.569	3.926	4.045	4.760
25	0.9971	8.95	3.654	4.019	4.141	4.872
30	0.9958	8.00	4.100	4.495	4.635	5.450

Если температурные изменения стоксовских постоянных, как следует из изложенного, возможно легко учесть, то значительно труднее дело обстоит с учетом таких явлений, как конвекционные потоки, вызываемые локальными изменениями температуры внутри оседающей суспензии.

Возникновение всякого рода потоков и завихрений внутри суспензии во время анализа вызывается и другими причинами, кроме температурных влияний. Прежде всего после окончания перемешивания суспензии, перед ее исследованием, в ней в течение некоторого времени наблюдаются местные потоки, т. е. движение отдельных струй жидкости в различных направлениях. Очевидно, что чем больший объем суспензии используется при исследовании, тем дольше не наступает полного успокоения жидкости после ее перемешивания. В данном случае в одинаковой степени отрицательно сказываются как высота, так и сечение цилиндра, применяемого для наблюдения оседания.

Потоки, вызываемые интенсивным размешиванием суспензии перед опытом, отрицательно отражаются на точности результатов определения, в особенности в случаях высокодисперсных суспензий. Эти потоки вызывают частичное взмучивание

уже осевших частиц, а в некоторых случаях местные противотоки соответственно замедляют оседание частиц. Одновременно, конечно, имеет место и движение струй жидкости в направлении движения оседающих частиц.

Борьба с такого рода явлением может состоять в том, что в цилиндре для оседания устраиваются поперечные перегородки, расположенные на различной высоте столба суспензии и препятствующие вертикальным потокам. Можно, например, вставлять в цилиндр для оседания приспособление, состоящее из двух стеклянных палочек, между которыми впаяны на различной высоте плоские кольца.

Сохранение в течение длительного времени после перемешивания беспокойного состояния жидкости тесно связано с подвижностью дисперсионной среды. Поэтому во всех случаях выгоднее применять в качестве дисперсионной среды вязкие жидкости.

Одной из серьезных причин возникновения местных потоков в направлении, противоположном движущимся частицам, является наличие в исследуемых суспензиях мельчайших пузырьков воздуха. Само по себе это обстоятельство способно вызвать возникновение турбулентных микропотоков благодаря всплыванию пузырьков с большой скоростью вследствие малой плотности. Часто, особенно при неполном смачивании частиц дисперсионной средой, как мы уже видели, наступает частичная флотация дисперсной фазы, причем также образуются противотоки.

Устранить эти явления возможно применением вполне смачивающих дисперсную фазу сред и использованием для предварительного взмучивания суспензии перед опытом таких приспособлений, которые полностью устраняют попадание в суспензию воздуха. Способ седиментометрического анализа в «пустой» среде, т. е. введение дисперсной фазы в виде концентрированной суспензии в частую среду и наблюдение раздельного оседания частиц различной дисперсности, едва ли может быть рекомендован для борьбы с пузырьками воздуха. Выливание концентрированной суспензии в верхнюю часть «пустой» жидкости связано с образованием суспензии высокой плотности в верхней части цилиндра для оседания. Это явление может вызвать перемещение всей массы частиц вниз и, наоборот, всплывание вверх более легких слоев «пустой» жидкости.

Весьма существенной причиной возникновения потоков внутри суспензии, которые являются в данном случае собственно конвекционными, может быть неравномерное нагревание



или охлаждение суспензии в процессе анализа. Так, например, если в холодной комнате исследовать суспензию, приготовленную путем размешивания порошка в предварительно подогретой дисперсионной среде, то в процессе анализа она будет постепенно охлаждаться, причем теплопередача будет идти либо через стенки сосуда для оседания, либо через поверхностный слой суспензии. Местные конвекционные потоки вблизи стенок сосуда или поверхности суспензии, возникающие благодаря такому изменению температуры, являются исключительно серьезным злом, борьба с которым весьма затруднительна. Особенно вредное влияние температурная конвекция оказывает на результаты исследований высокодисперсных и коллоидных суспензий. Сведберг специально отмечает в своей книге<sup>57</sup> неудачи исследования коллоидных растворов при помощи ультрацентрифуг, происходящие в силу возникновения в пробах конвекционных потоков. Он рекомендует для борьбы с ними возможно более полную тепловую изоляцию исследуемой пробы. В частности, он предлагает на поверхность водных суспензий наливать слой парафинового масла, защищающий от тепловых воздействий.

В практике обычных седиментометрических исследований в поле земного тяготения для борьбы с конвекционными потоками следует рекомендовать применение сосудов Дьюара в качестве цилиндров для оседания. Наполнять эти цилиндрические сосуды следует лишь до трех четвертей их объема. Кроме этого безусловно необходимо для изготовления суспензий, подлежащих седиментометрическому исследованию, применять жидкости, нагретые до равновесной в данном помещении температуры. Полезно также защищать всю установку при анализе стеклянным колпаком, устраняя таким образом воздействие на суспензию воздушных потоков, теплового действия более нагретых окружающих предметов и т. д.

В заключение этого беглого обзора мы еще раз напоминаем о безусловной необходимости обращать самое серьезное внимание на меры к устранению всякого рода причин, вызывающих возникновение потоков внутри седиментирующей суспензии в процессе анализа.

#### 4. Влияние структуры частиц и защитных оболочек. Стабилизация суспензий

Мы уже рассмотрели своевременно вопрос о влиянии формы частиц на скорость их оседания. Однако не только резкие отклонения от сферической формы вызывают изменения скорости



оседания частиц. Значительно сильнее сказывается на поведении частиц их внутренняя структура, а также наличие на поверхности раздела частица — среда пленок посторонних веществ или прилипших слоев, пузырьков или частиц иной плотности по сравнению с истинной плотностью основного материала частицы. С примерами последнего рода мы только что имели дело при рассмотрении вопроса о влиянии пузырьков воздуха на скорость оседания суспензий.

Вполне естественно, что при седиментометрическом определении возможно получить достаточно точный результат лишь тогда, когда при расчете размеров частиц по Стоксу используются надежные значения истинной плотности оседающих частиц и, конечно, вполне точные значения других величин, входящих в уравнение Стокса.

Представим себе две частицы одного и того же материала с одинаковыми массами. Пусть одна из частиц является сплошной сферой (рис. 61, а), другая же частица, также сферическая, имеет внутри полое пространство, заполненное дисперсионной средой (рис. 61, б). Из рассмотрения условий стационарного оседания обеих частиц легко видеть, что, несмотря на их одинаковую массу и несмотря на то, что внешние размеры второй сферы больше, чем первой, скорость оседания второй сферы оказывается меньшей, чем первой. Это легко понять, если иметь в виду, что средняя истинная плотность второй сферы будет меньше, чем у первой, а так называемый радиус сопротивления второй сферы будет большим по сравнению с радиусом сопротивления сплошной сферы.

Аналогично ведут себя и агрегаты, состоящие из нескольких первичных частиц, пространство между которыми заполнено дисперсионной средой. Такого рода рыхлые структуры дисперсной фазы возможно наблюдать в коагулированных суспензиях (рис. 61, в). Очевидно, что в подобных случаях нельзя удовлетворяться при исследованиях дисперсности нахождением эквивалентных размеров путем обычного седиментометрического анализа, а приходится прибегать к различным приемам для предварительного разрушения таких агрегатов, иначе сказать, предварительно пептизировать изучаемую суспензию (стабилизация).

Конечно, не только в случаях, упомянутых нами с целью дать читателю наглядное представление о рассматриваемых явлениях, могут наблюдаться разкие отклонения скоростей оседания от нормальных значений, соответствующих скоростям оседания сплошных частиц. Сильное и трудно учитываемое влияние на скорость оседания оказывают и пленки различной

природы, образующиеся на поверхности частиц при наличии примесей к дисперсионной среде посторонних веществ. Этот последний случай особенно важен с практической точки зрения при оценке так называемого стабилизирующего действия добавок к суспензиям поверхностно-активных веществ.

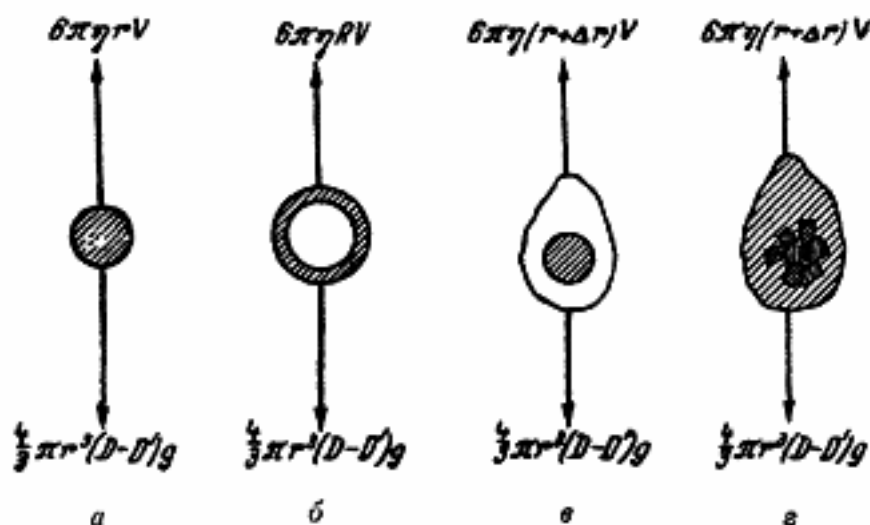


Рис. 61. Схема действия сил при оседании частиц различной структуры.

а, б — оседание массивной и поллой частиц; в, г — оседание массивной частицы и агрегата частиц с защитной оболочкой

Вернемся к рис. 61. Рассматривая его, мы можем, очевидно, заметить, что уменьшение скорости оседания частиц будет зависеть от разницы между значениями истинной и кажущейся плотности частиц или для случая защищенных оболочками частиц от толщины защитной оболочки. Таким образом, из сравнения скоростей движения защищенной и незащищенной частиц возможно определить эффективную толщину защитной оболочки.

Согласно (6), сила сопротивления для незащищенной частицы равна

$$w_{Cr} = 6\pi\eta r_a V, \quad (6)$$

где  $r_a$  назовем «радиусом сопротивления».

При наличии на поверхности частиц защитной пленки сила сопротивления, очевидно, будет

$$w'_{Cr} = 6\pi\eta(r_a + \Delta r)V, \quad (6')$$

где  $r_a + \Delta r$  — радиус сопротивления и  $\Delta r$  — толщина защитной оболочки.

Тогда скорость оседания защищенной частицы может быть, очевидно, выражена по закону Стокса в следующем виде:

$$W' = \frac{2r^2(D - D')g}{9\eta(r_a + \Delta r)} \quad (152)$$

Объединяя постоянные, получаем

$$W' = k \frac{r^2}{r_a + \Delta r} \quad (152a)$$

Если же пленка, образованная на поверхности частицы (например, пленка геля), обладает плотностью, отличающейся от плотности частицы и дисперсионной среды, то скорость оседания частицы будет изменяться не только благодаря тормозящему действию пленки, но также и вследствие изменения истинной плотности оседающего комплекса. В этом случае

$$W' = \frac{2\rho^2 \left( \frac{D_1v_1 + D_2v_2}{v_1 + v_2} - D' \right) g}{9\eta} \quad (153)$$

где  $\rho = r_a + \Delta r$  — радиус защищенной частицы (радиус сопротивления);  $D_1$  — плотность основного материала частицы;  $v_1$  — объем частицы без учета защитного слоя;  $D_2$  — плотность материала защитной оболочки;  $v_2$  — объем защитной оболочки;  $D'$  — плотность среды.

Сравнивая уравнения (8) и (153), мы видим, что в тех случаях, когда плотность материала оболочки  $D_2$  невелика сравнительно с плотностью дисперсионной среды, тогда скорость оседания незащищенной частицы больше скорости оседания частицы, несущей на поверхности защитную оболочку, несмотря на то, что  $\rho > r$ .

В тех случаях, когда плотность оболочки можно без оговорок принять равной плотности дисперсионной среды, из сравнения уравнений (8) и (153) получаются следующие соотношения.

Обозначим

$$\frac{D_1v_1 + D_2v_2}{v_1 + v_2} = D_A \quad (154)$$

и, имея в виду, что  $D_1$  равна  $D$ , т. е. истинной плотности материала дисперсионной фазы [ср. (8)], и  $D_2 = D'$  (например, для гидратированного геля мыла) ( $v_1$  — объем незащищенной

шарообразной частицы, а  $v_2$  — объем шарового пояса стабилизатора, толщиной  $\rho - r$ , находим из (154)

$$\frac{D_x - D'}{D - D'} = \frac{r^3}{\rho^3}. \quad (154a)$$

Взяв теперь отношение скоростей оседания защищенной и незащищенной частиц

$$\frac{V}{W} = \frac{kr^3(D - D')}{k\rho^3(D_x - D')} \quad (155)$$

и подставляя из (154a) значение  $D_x - D'$  в (155), получаем для случая, когда плотность оболочки равна плотности дисперсионной среды,

$$W = \frac{Vr}{\rho} \quad (156)$$

или

$$W\rho = Vr. \quad (156a)$$

Если теперь точно определить размеры оседающих частиц, например, капелек эмульсий, и скорости их оседания, то, очевидно, не представит затруднений вычисление эффективной толщины защитной оболочки, т. е.  $\rho - r$ .

Определения такого рода были выполнены автором совместно с Футран<sup>58</sup> микроскопическим путем. Исследуемая система (разбавленная эмульсия) помещалась в микрокюветку типа перреновской камеры (см. стр. 147). Скорость оседания определялась путем отсчета числа делений окулярной шкалы, пройденных частицей за определенное время, фиксируемое по секундомеру. Размеры частицы (капельки) определялись также микроскопически при помощи той же отградуированной окулярной шкалы. Расстояние между стенками микрокюветки (покровным и предметным стеклами) составляло несколько более 1 мм. Поэтому поправка на влияние близости стенок не принималась во внимание.

Объектами изучения служили сильно разбавленные эмульсии чистого вазелинового масла в воде как в отсутствие эмульгатора, так и при добавках различных количеств олеата натрия и сапонина. Контрольным образцом служила эмульсия вазелинового масла, не содержащая добавок посторонних веществ. Как известно, при встряхивании небольших количеств вазелинового масла в воде можно получить высокодисперсную, но недостаточно устойчивую эмульсию. При очень больших раз-

ведениях коалесценция капелек в такой эмульсии практически исключается, и поэтому оказывается возможным наблюдать стоксовское движение отдельных капелек. Небольшие добавки эмульгаторов полностью устраняют коалесценцию даже при значительных концентрациях внутренней фазы эмульсии.

Данные, полученные нами в результате многочисленных промеров скоростей оседания и размеров капелек эмульсии, представлены на рис. 62. Так как на основании уравнения (156) трудно рассчитать размеры защищенных частиц и, следовательно, толщины защитных оболочек, мы воспользовались методом графического расчета. По ординатам рис. 62 отложены величины  $Vr$  и  $W\rho$ , т. е. произведения скоростей оседания на радиус для незащищенных и защищенных частиц. По абсциссам отложены измеренные микроскопически радиусы капелек эмульсии. Представленные на рис. 62 кривые для эмульсий без добавок и с добавками эмульгаторов оказываются почти параллельными друг другу. Расстояние между кривыми, соответствующее различным размерам капелек, строго одинаково. Это замечательное обстоятельство свидетельствует о том, что толщина защитной оболочки на капельках различных размеров вполне одинакова. На рис. 62 левая кривая относится к незащищенной эмульсии; кривые, лежащие справа от нее, дают зависимость  $W\rho = f(\rho)$  для частиц, защищенных различными количествами эмульгаторов.

Очевидно, что толщина защитной оболочки может быть определена на основании рис. 62 из определения расстояния между кривой для эмульсии, защищенной соответствующим эмульгатором, добавленным в определенном количестве, и кривой для эмульсии, не содержащей эмульгатора. В наших опытах получаются на основании такого графического определения следующие значения эффективной толщины защитных оболочек  $\Delta r$ :

Для эмульсии с добавкой	0.1%	олеата натрия	0.25—0.3 $\mu$
»	»	»	»
»	»	0.82%	»
»	»	»	0.5—0.55 $\mu$
»	»	0.1%	сапонина
»	»	»	0.2—0.25 $\mu$
»	»	0.82%	»
»	»	»	0.8—0.9 $\mu$

Высокие значения толщины защитной оболочки сапонина при добавке его в количестве 0.82% объясняются, вероятно, тем, что его гель имеет плотность, практически не отличающуюся от плотности воды. Речь идет, конечно, об эффективных оболочках.

Мы не можем останавливаться здесь на обсуждении вопроса о структуре защитной оболочки. Очевидно, что ее можно

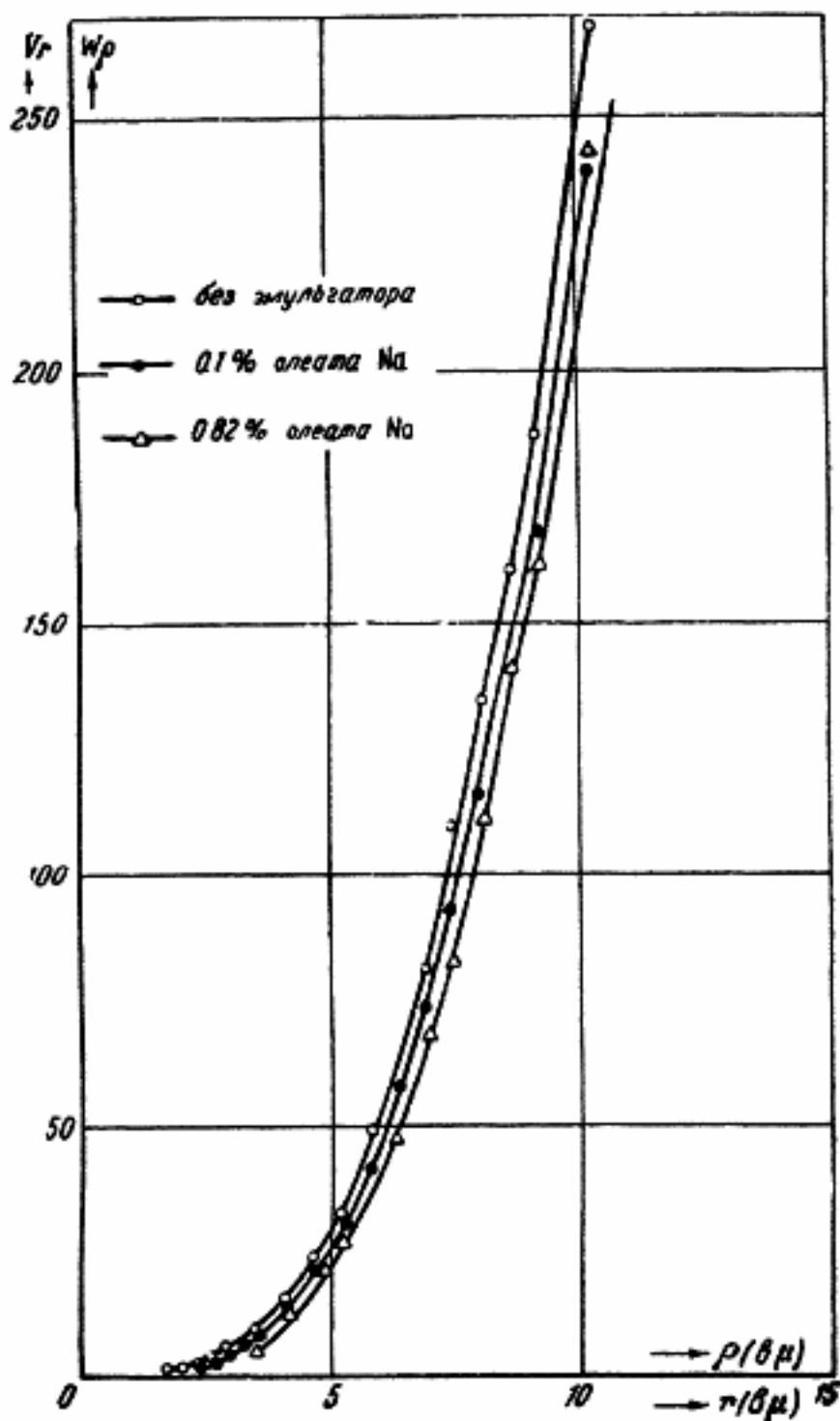


Рис. 62. Определение эффективной толщины защитной оболочки на капельках эмульсии вазелинового масла в воде

○ — без эмульгатора; ● — 0.1%, олеата Na;  
 △ — 0.82%, олеата Na



рассматривать как пленку, поверхность которой резко ограничена от дисперсионной среды. Едва ли можно говорить о диффузном строении таких пленок, поскольку имеется целая серия работ, в которых описаны случаи непосредственного наблюдения оптическим путем подобных пленок.<sup>59</sup>

Защитные пленки оказывают довольно сильное влияние на скорость оседания частиц. В нашей вышецитированной работе<sup>58</sup> получены опытные данные, дающие представление об этом влиянии. Для всех вышеприведенных случаев работы с различными добавками были рассчитаны на основании многочисленных измерений средние значения константы уравнения Стокса  $K = \frac{1}{r^2}$ .

Для незащищенной эмульсии опытное значение константы оказалось равным около 0.2471. Теоретически рассчитанное значение константы не совпало с экспериментальным, а именно: равнялось для данных условий 0.2512. Разница, таким образом, составляет около 1%. Влияние добавок эмульгаторов, т. е. образование на поверхности капелек эмульсии защитных пленок, сказывается на значительном уменьшении константы. При добавках различных количеств эмульгаторов получены следующие значения константы:

		Отклонение от начального значения составляет	
Для 0.1%	олеата натрия	0.2264 . . . . .	8.4%
» 0.82%	» »	0.2151 . . . . .	13%
» 0.1%	сапонина	0.2291 . . . . .	7.2%
» 0.82%	»	0.1647 . . . . .	33%

Таким образом, следует констатировать, что наличие защитной пленки на поверхности частиц может вызвать весьма значительные отклонения в скоростях оседания, далеко выходящие за допустимые пределы ошибок опыта.

В последнее время Фрумкиным и Левичем<sup>60</sup> была теоретически показана возможность такого же тормозящего действия, связанного с поляризацией поверхности капли эмульсии и другими электрохимическими эффектами на границе раздела фаз дисперсных систем. Этот эффект, подтвержденный экспериментально,<sup>61</sup> представляет собой не только выдающийся теоретический интерес, но имеет и практическое значение при седиментометрических определениях, в особенности в случае исследования легко поляризующихся частиц (металлы, электролиты и пр.).

В заключение вернемся еще раз к вопросу о стабилизации дисперсных систем уже с точки зрения всего круга рассмотренных вопросов.

Мы видели, что основным условием успеха любого седиментометрического определения является условие постоянства степени дисперсности частиц дисперсной фазы. При этом существенно, чтобы дисперсность изучаемой системы была предельной в том смысле, чтобы отдельные частицы не представляли собой агрегатов, состоящих из некоторого числа первичных частиц, а являлись бы строго первичными. В течение всего процесса оседания во время анализа должна быть безусловно исключена ортокINETическая коагуляция. Таким образом, задачей стабилизации дисперсных систем как объектов седиментометрических операций является обеспечение во время анализа такого состояния.

В литературе <sup>62, 63</sup> весьма часто под стабилизацией суспензий подразумевается лишь действие добавок к суспензиям разнообразных пептизирующих средств, образующих на поверхности частиц либо сравнительно толстую и прочную защитную оболочку, либо адсорбционный мономолекулярный слой, усиливающий степень сольватации частиц дисперсной фазы молекулами окружающей их жидкости. Это, однако, далеко не единственный путь для достижения поставленной цели. В большинстве случаев этот простой и внешне эффективный путь стабилизации вообще не может применяться на практике по только что изложенным причинам. Наоборот, в огромном большинстве случаев следует рекомендовать совершенно иные пути, которые в общем приводят к значительно более надежным и безукоризненным с точки зрения строгости эксперимента результатам.

На основании изложенного можно сказать, что стабилизация суспензий может быть осуществлена следующими путями.

а) Подбором подходящей дисперсионной среды для каждого исследуемого порошка. Мы видели, что дисперсионная среда должна вполне хорошо смачивать частицы дисперсной фазы, не оказывая вместе с тем агрессивного действия ни на материал аппаратуры, ни на дисперсную фазу.

б) Уменьшением концентрации дисперсной фазы в пробе для седиментометрического исследования до возможного минимума. Здесь, как мы уже видели, речь идет о концентрациях, выражающихся в малых долях процента, а отнюдь не в целых процентах. Естественно, что чем выше дисперсность системы и чем меньше величина истинной плотности частиц, тем большее значение будет иметь этот прием, уменьшающий вероятность взаимного столкновения частиц при совместном оседании.

в) Освобождением суспензии от содержащихся в ней примесей электролитов и других веществ, оказывающих коагулирующее действие на дисперсную фазу. Этот путь, к сожалению, еще мало используется в практике седиментометрических определений. Между тем во многих случаях вполне достаточно провести диализ или промывание частиц порошков, чтобы обеспечить достаточную устойчивость разбавленной суспензии, подлежащей анализу.

г) Применением малых добавок стабилизирующих веществ, в частности органических веществ полярной структуры и электролитов.

Мы уже убедились, что рассмотрение соответствующих материалов для оценки действия каждого из этих путей позволяет нам предвидеть тот или иной эффект, достигаемый применением одного из способов стабилизации. Нам остается теперь дать лишь краткие практические указания, связанные с выполнением анализа, к чему мы и перейдем в следующей главе.

### Л и т е р а т у р а

1. В. Оствальд. Основы физической химии. СПб., 1910, с. 413.
2. Н. П. Песков. Физико-химические основы коллоидной науки. Госхимиздат, М., 1932, с. 69.
3. М. Смолуховский, *Z. f. phys. Chem.*, **92**, 129, 1918; см. Сб. Коагуляция коллоидов, под ред. А. И. Рабиновича и П. С. Васильева, 1936, с. 12.
4. Г. Вигнер. Избранные работы. Сельхозгиз, М., 1941, с. 209.
5. G. Wiegner u. Tuorigla. *Koll. Z.*, **38**, 3, 1916.
6. Г. Р. Кройт. Коллоиды. Л., 1933, с. 70.
7. М. Гуи. О строении электрического заряда на поверхности электролита. Сб. Коагуляция коллоидов, 1936, с. 99; см. *J. de Physique*, (4) **9**, 457, 1910.
8. W. Pauli u. E. Valko. *Elektrochemie der Kolloide*, S. 125, Wien, 1929.
9. Н. А. Бах. Дополнения к кн. Г. Ж. Клейтона «Основы электрохимии», Л., 1934, с. 385.
10. Г. Р. Кройт. *Успехи химии*, **7**, 5, 1938.
11. А. И. Рабинерсон. *Проблемы коллоидной химии*. Л., 1937, с. 138.
12. F. Rowis. *Z. f. phys. Chem.*, **89**, 91, 1915.
13. П. А. Ребиндер. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий. М., 1933, с. 34.
14. Н. Freundlich. *Kapillarchemie*, B. 2, S. 135 ff., Leipzig, 1932.
15. В. С. Веселовский. Дисперсность водных суспензий графита в щелочной среде в отсутствие органических стабилизаторов. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий под ред. П. А. Ребиндера. М., 1933, с. 83.
16. Kruyt u. de Haen. *Koll. Z.*, **51**, 61, 1930.
17. Kruyt u. de Jong. *Koll. Z.*, **50**, 39, 1930.
18. Рабинерсон, см.<sup>11</sup>, с. 204.

19. Н. П. Песков, см.<sup>2</sup>, с. 121.
20. Vogt, Z. f. Elektroch., 26, 401, 1920; Z. f. Physik, 1, 45, 1920.
21. Н. П. Песков. Проблема сольватации коллоидных систем. Изд. Университета физико-химии им. Зелинского. М., 1936.
22. Pauli u. Valko, см.<sup>8</sup>, с. 50.
23. Н. П. Песков, см.<sup>21</sup>
24. Т. Сведберг. Коллоидная химия, М., 1930.
25. Рабинерсон, см.<sup>11</sup>
26. Hardy, Phil. Trans., (A) 230, 1, 1931.
27. F. Bowden. Phys. Zs. der Sowietunion, 4, 185, 1933.
28. Б. В. Дерягин. Свойства тонких жидких слоев и их роль в дисперсных системах. М., 1937.
29. Б. Дерягин и М. Кусанов. Изв. АН СССР, ОМОН, с. 741, 1936.
30. Б. Дерягин и М. Кусанов. Изв. АН СССР, ОМОН, с. 1119, 1937.
31. Б. В. Дерягин. Журн. физ. хим., 5, 379, 1934.
32. Б. Дерягин и М. Кусанов. Acta physicochimica URSS, X, 25, 1939; X, 153, 1939.
33. Б. Дерягин и М. Кусанов, см.<sup>20</sup>.
34. F. Bowden, см.<sup>27</sup>.
35. P. Reh binder. Biochem. Z., 187, 19, 1927.
36. P. Reh binder. Z. f. phys. Chem., 129, 161, 1927.
37. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий, под ред. П. А. Ребиндера. М., 1933.
38. Н. Н. Серб-Сербина. Журн. физ. хим., 10, 627, 1937; там же указаны предыдущие статьи по этому вопросу.
39. П. А. Ребиндер, см.<sup>27</sup>
40. П. А. Ребиндер. Адсорбционные слои и их влияние на свойства дисперсных систем. Изв. АН СССР, ОМОН, 639, 1936.
41. П. А. Ребиндер, гл. IX в Коллоидной химии В. А. Наумова, 3-е изд., Л., 1932.
42. P. Reh binder u. E. Wenström. Koll. Z., 53, 145, 1930.
43. Е. К. Венстрем и Е. М. Зверева, Сб. Исследования по физико-химии технич. суспензий, под ред. П. А. Ребиндера. М., 1933.
44. Р. Зигмонди. Коагуляция и притяжение частиц. Сб. Коагуляция коллоидов, под ред. А. И. Рабиновича и П. С. Васильева. М., 1936, с. 40.
45. М. Смолуховский. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов, там же, с. 7.
46. Ганс Мюллер. Теория коагуляции полидисперсных систем, там же, с. 70.
47. Ганс Мюллер. Коагуляция коллоидов с частицами, имеющими форму палочек и листочков, и пр., там же, с. 74.
48. P. Tuoriga. Kolloidchem. Beih., 22, 191, 1926; 24, 1, 1927.
49. P. Tuoriga. Kolloidchem. Beih., 24, 39, 1927.
50. Сб. Физико-химия флотационных процессов, под ред. П. А. Ребиндера. М., 1933.
51. P. Reh binder. Z. f. phys. Chem., 129, 161, 1927.
52. Н. А. Фигуровский и В. Н. Розанова. Журн. физ. хим., 14, 73, 1940; Acta physicochimica URSS, 11, 361, 1939.
53. Ф. Белаш. Диссертация, 1946.
54. C. S. Robinson. Ind. Eng. Chem., 18, 869, 1926.
55. П. В. Лященко. Гравитационные методы обогащения. М., 1940.
56. H. Gessner. Die Schlamm-analyse. Leipzig, 1931, S. 232.
57. Т. Сведберг. Коллоидная химия. М., 1930.

58. Н. А. Фигуровский и М. Ф. Фурман. К вопросу о природе и толщине защитных пленок эмульгатора на поверхности капелек эмульсий. Колл. журн., 9, 392, 1947.
  59. W. C l a u t o n. The Theory of Emulsions and their technical Treatment. London, 1943, p. 56.
  60. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. Acta physicochimica URSS, 21, 193, 1946. Журн. физ. химии, 19, 573, 1945, 20, 953, 1947.
  61. Т. А. Крюкова. Журн. физ. хим., 20, 1179, 1946.
  62. П. А. Ребиндер. Сб. Исследования в области поверхностных явлений. М., 1936 (см., например, статью Н. М. Лубман).
  63. R. L i e s e g a n g. Kolloid-Chemische Technologie. Dresden und Leipzig, 1932. S. 6.
  64. Б. В. Дерягин. Trans. Farad. Soc. 36, 730, 1940; 36, 203, 1940.
  65. Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау. Acta physicochimica URSS, 14, 633, 1944.
-

*Глава I*

**ПОДГОТОВКА ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ К АНАЛИЗУ**

Перейдем теперь к краткому обзору основных правил и практических приемов, связанных с выполнением седиментометрического анализа. Многие из этих приемов и правил уже непосредственно вытекают из рассмотренного материала, однако наряду с ними следует иметь в виду некоторые моменты аналитического и технического характера, которые не могли быть затронуты выше. К их числу относятся, например, правильная подготовка пробы к анализу, выбор подходящего для каждого данного объекта метода исследования, высоты оседания и т. д.

Очень важно также иметь в виду многие приемы, связанные с выполнением самого определения, например, обеспечение устойчивости аппаратуры в процессе измерений, способ фиксации количества осевшей дисперсной фазы во времени, определение предела седиментационной кривой, определение максимального и минимального размеров частиц, способы графического изображения результатов определений и пр.

Рассмотрение всех этих вопросов на основе теории седиментометрического анализа имеет целью дать читателю основные указания о практических приемах подготовки и выполнения определений и обработки его результатов.

**1. Отбор и подготовка пробы;**

Объектами седиментометрического анализа являются: 1) порошки; 2) осадки; 3) суспензии; 4) эмульсии. Далеко не всегда эти разнообразные объекты могут быть непосредственно подвергнуты седиментометрическому исследованию. Каждый поступающий для дисперсионно-аналитического исследования



материал должен быть предварительно испытан с точки зрения пригодности его для седиментометрирования. Ошибочно думать, что простым разбалтыванием или разбавлением того или иного образца в достаточном количестве дисперсионной среды можно ограничить всю подготовку к дисперсионному анализу седиментометрическим методом.

Основными требованиями, предъявляемыми к каждой дисперсной системе, размеры и распределение частиц которой предстоит определить седиментометрическим методом, являются: 1) химическая гомогенность дисперсной фазы; 2) ограниченная полидисперсность частиц; 3) отсутствие в порошке растворимых примесей и, в особенности, примесей электролитов; 4) полное смачивание частиц дисперсионной средой.

Под химической гомогенностью порошка понимают однородность его химического состава. Если порошок состоит из различных по химическому составу компонентов, обладающих, естественно, различной плотностью и не индифферентных по отношению друг к другу, то возникает непреодолимое затруднение при попытках точного определения размеров частиц такой смеси по скорости оседания. Во всяком случае, как мы уже видели, совершенно недопустимо исследование седиментометрическим методом продуктов с низким содержанием основного компонента, в особенности при наличии значительной разницы в плотностях отдельных компонентов смеси.

Особого внимания исследователя заслуживает вопрос об ограничении полидисперсности систем в процессе подготовки ее к седиментометрическому анализу. Речь идет здесь главным образом об удалении грубых фракций, оседающих в данном цилиндре в очень короткие промежутки времени. В нашей практике выработалось следующее правило: если в системе содержится некоторое количество частиц, которые седиментируют в избранных для опыта условиях в течение менее 3 мин., подлежащий исследованию продукт должен быть размучен. Из него должны быть 5—6-кратным размучиванием удалены фракции, оседающие быстрее, чем за 3 мин., в цилиндре избранной для опыта высоты.

Отделенная при таком размучивании часть грубодисперсного порошка при особой необходимости может быть исследована микроскопически или же подвергнута отдельно седиментометрическому анализу в приборе с большой высотой оседания. Количество отмученных грубодисперсных фракций тщательно определяется. Для этой цели размучиванию подвергается определенная навеска порошка. Размучивание производится в суспензиях, содержащих не свыше 5% твердой фазы.

После отделения грубодисперсные фракции отфильтровываются, высушиваются и взвешиваются. Таким образом находится суммарное содержание фракции с размерами частиц, превышающими определенное пограничное значение, избранное при размучивании для расчета необходимой высоты оседания.

Тот же самый прием следует использовать и для установления содержания тонких фракций, оседующих в течение весьма длительного времени (10 час. и более). Для этой цели при размучивании грубых фракций производят дополнительную операцию отделения средних фракций, оставляя во взвешенном состоянии в суспензии тонкие фракции, скорость оседания которых в избранном для опыта цилиндре измеряется несколькими часами. Конечно, отделение тонких фракций весьма кропотливо и требует большой затраты времени. Однако при необходимости выполнения весьма точных анализов такое отделение необходимо.

Описанный прием, как будет видно из дальнейшего, не только дает приблизительное представление о гранулометрическом составе подлежащей исследованию пробы, но и позволяет с большой точностью выполнить седиментометрический анализ основного по дисперсности продукта пробы. В случае необходимости производится отдельный дисперсионный анализ грубых и тонких фракций, и общая картина распределения получается путем суммирования результатов всех трех анализов.

Отделение высокодисперсных фракций целесообразно производить и при относительно малом их содержании в системе (меньше 10%), когда обычное определение (седиментометрический анализ всей пробы) не может привести к точному установлению их количества в исследуемой пробе (см. ниже).

В ряде случаев содержание высокодисперсных фракций в системе, подлежащей исследованию, является решающим для оценки пригодности ее для тех или иных целей. Понятно, что в этих случаях необходимо особо тщательно проводить отделение и специальное дисперсионное исследование этих фракций.

Дальнейшая подготовка к анализу связана с подбором подходящей дисперсионной среды и с учетом и устранением всякого рода причин, вызывающих неустойчивое состояние изучаемой суспензии.

Обычно каждый поступивший для анализа образец подвергается грубому испытанию в широкой пробирке высотой около 15 см. Для этого небольшое количество подлежащего исследованию порошка размешивается в определенном количестве дистиллированной воды или другой жидкости, которая может быть применена в дальнейшем в качестве дисперсионной среды.

Содержание твердой фазы при этом должно составлять около 1% (1 г на 100 мл воды). Полученная таким путем суспензия подвергается отстаиванию в пробирке в течение 1 часа, причем в первые 3—5 мин. производится наблюдение за скоростью накопления на дне пробирки осадка, состоящего преимущественно из грубых фракций. Через 1 час определяется положение границы осветления суспензии, и, таким образом, решается вопрос о необходимости предварительного размучивания суспензии или о примерной продолжительности анализа в случае отсутствия необходимости в предварительном размучивании.

Отбор пробы порошка для седиментометрического исследования из доставленного образца производится путем обычного квартования. Недопустимо брать пробу, насыпая порошок непосредственно из банки с образцом, так как в случаях полидисперсных порошков даже незначительное встряхивание приводит к своеобразному распределению частиц различных размеров по высоте слоя. При этом грубые фракции, состоящие из более тяжелых частиц, собираются преимущественно в нижних слоях вблизи дна банки. Проба, отобранная сверху, может иметь распределение частиц по размерам, резко отличающееся от среднего распределения в образце. Поэтому при отборе проб от образца необходимо пользоваться общепринятыми правилами, т. е. из большого количества порошка, рассыпанного на бумаге слоем одинаковой толщины и разделенного на равные квадратные участки, отбирать часть продукта в шахматном порядке и, смешивая затем отобранное количество, вновь повторять операцию, отбирая меньшую часть. Другие подобные приемы отбора проб описываются в соответствующих учебниках.<sup>1,2</sup>

Если для исследования поступает уже готовая суспензия, она должна быть подвергнута после тщательного размешивания и соответствующего разбавления описанному выше предварительному испытанию в пробирке. На основании такого испытания в необходимых случаях производится отмучивание грубых и высокодисперсных фракций, которые в дальнейшем могут быть подвергнуты особому изучению. Так как сушка фракций, выделенных из поступивших образцов суспензий, в некоторых случаях нежелательна, для определения содержания твердой фазы может быть использован пикнометрический метод (определение плотности суспензии).

Отбор пробы из образца суспензии для седиментометрического анализа производится при помощи пипетки, конец которой погружается в суспензию на  $\frac{3}{4}$  высоты ее столба, считая сверху. Проба отбирается после тщательного переме-

шивания суспензии, желательнее в несколько приемов (5—6 отборов). Отобранные пробы затем смешиваются и разбавляются дисперсионной средой до желательной концентрации твердой фазы, суспензия после этого вновь тщательно размешивается и подвергается седиментометрическому анализу.

Необходимо отметить, что при такого рода обработке предварительно отобранной пробы, связанной с размешиванием порошков в больших количествах жидкости, возможны частичное растворение или нежелательная рекристаллизация частиц. Как известно, эти процессы с большей вероятностью идут при повышенных температурах. Поэтому при практическом осуществлении подобных приемов обработки следует быть осторожным и не допускать возникновения упомянутых процессов.

### 2. Предварительная обработка проб недостаточно устойчивых суспензий

В тех случаях, когда окажется, что подлежащая анализу суспензия недостаточно устойчива, следует установить причины появления тех или иных признаков неустойчивости. В основном имеется три причины, которые могут вызвать флокуляцию частиц, образование агрегатов, флотацию или прилипание их к стенкам сосуда: 1) неправильно подобрана дисперсионная среда, недостаточно хорошо смачивающая частицы; 2) слишком высока концентрация дисперсной фазы и 3) в суспензии присутствуют в значительных количествах электролиты или другие растворенные примеси, вызывающие коагуляцию дисперсной фазы.

Едва ли следует указывать здесь на преимущества, связанные с выбором в качестве дисперсионной среды обыкновенной дистиллированной воды. Седиментометрический анализ в иных дисперсионных средах, помимо воды, выполняется, на практике довольно редко и обычно лишь в специальных случаях, как, например, при изучении дисперсионного состава цементов, графита, различных органических продуктов, совершенно несмачиваемых водой порошков (смолы, пластмассы и пр.) или же порошков, легко растворимых в воде или взаимодействующих с водой.

Однако даже в тех случаях, когда исследованию подлежит минеральный и устойчивый по отношению к воде продукт, далеко не во всех случаях вода оказывается вполне пригодной для изготовления суспензий с целью их седиментометрического исследования. Часто смачивающая способность воды по отношению к минеральным частицам оказывается недостаточной для

обеспечения их устойчивости в суспендированном состоянии. Впрочем, во многих случаях, а практически почти всегда, смачиваемость водой различных порошков возможно значительно улучшить.

Простейшим приемом для улучшения смачиваемости частиц порошков избранной для опыта дисперсионной средой является их кипячение, которое позволяет преодолеть так называемый гистерезис смачивания и одновременно полностью удалить прилипшие к поверхности частиц пузырьки воздуха, вызывающие частичную флотацию дисперсной фазы (тальк, графит и пр.). Кипячение можно рекомендовать во всех случаях, когда заметна частичная флотация частиц или тенденция к их флокуляции с образованием хлопьевидных агрегатов. Впрочем, далеко не всегда кипячение приводит к желательным результатам. Часто оказывается необходимым принятие дополнительных мер, из которых в первую очередь следует рекомендовать изменение кислотности (рН) среды.

Хорошо известно, что неустойчивое состояние суспендированных частиц тесно связано с близостью системы к изоэлектрической точке. В грубодисперсных системах, однако, уже при незначительном отклонении от изоэлектрического состояния суспензия обычно становится вполне устойчивой. Это может быть особенно хорошо проиллюстрировано при осуществлении процессов так называемой гетерокоагуляции, связанной с взаимным прилипанием частиц различной химической природы, например, высокодисперсного катализатора на носителе, кубового красителя на ткани при суспензионном крашении, красителя и наполнителя в производстве цветных карандашей и т. д. Опыт показывает, в частности, что кривая коагуляции частиц кубового красителя на ткани (суспензионное крашение по Ильинскому) в зависимости от рН среды имеет резко выраженный острый максимум, соответствующий определенному оптимальному рН. Такая же картина наблюдается и в случаях взаимной коагуляции частиц красителя на каолине, окиси алюминия и других минеральных порошках.

Однородные по химическому составу частицы твердой фазы суспензии коагулируют также в строго определенной для каждого продукта области рН. Поэтому изменение рН, вообще говоря, может привести к изменению устойчивости суспензии и, в частности, значительно повысить устойчивость частично или полностью коагулированных суспензий. В практике седиментометрического анализа для повышения устойчивости чаще всего используются добавки едкой щелочи. Однако для тех же целей с успехом могут быть использованы и добавки небольших



количеств кислот. Совершенно подобное же действие на суспензии оказывают и добавки солей как кислых и основных, так и нейтральных. Особенно сильное влияние обнаруживают в таких случаях добавки электролитов, содержащих такие же ионы, как и те, которые входят в состав кристаллической решетки дисперсной фазы изучаемой суспензии.

Понятно, что при использовании добавок электролитов, особенно кислот и щелочей, а также и солей, содержащих одинаковые ионы с имеющимися в поверхностном слое частиц твердой фазы, следует быть весьма осторожным, так как часто подобные добавки вызывают значительное повышение растворимости частиц, особенно высокодисперсных, или же далеко идущие изменения в химическом и гранулометрическом составе твердой фазы (рекристаллизация). При предварительных испытаниях действия избранной добавки на суспензию во всех случаях необходимо убедиться, что повышение устойчивости суспензии обусловлено только пептизацией образовавшихся агрегатов, а отнюдь не растворением частиц. Некоторое представление об агрессивности действия тех или иных добавок может дать повторный седиментометрический анализ одной и той же пробы, проведенный примерно через сутки. Если при таком анализе обнаружатся заметные изменения в дисперсионном составе изучаемой системы, такие добавки неприменимы.

Некоторые авторы рекомендуют в качестве стабилизирующих добавок соли органических кислот, например, уксусной, щавелевой, лимонной, салициловой и т. д.<sup>3</sup> Действие таких добавок в общем аналогично действию сильных электролитов. Однако, в то время как дозировка добавок сильных электролитов часто весьма затруднительна из-за их чрезвычайно сильного влияния на устойчивость суспензий, дозировка органических электролитов может быть установлена значительно легче и проще. Отметим кстати, что при испытании добавок электролитов следует пользоваться разбавленными растворами и добавлять к суспензиям лишь незначительные их количества.

О действии добавок высокомолекулярных стабилизаторов (эмульгаторов) типа жирных кислот и их солей, сапонинов, белков и т. д. было уже сказано. Обширные исследования в этой области выполнены Ребиндером и его сотрудниками. Мы отсылаем читателей, интересующихся этими вопросами, к оригинальным работам.<sup>4, 5, 6</sup>

Стабилизация суспензий путем добавок к ним различных посторонних веществ связана со значительными осложнениями и риском ошибок при седиментометрических исследованиях.



Резюмируя все сказанное по этому вопросу, следует сделать вывод, что применение стабилизирующих добавок может быть рекомендовано лишь в тех случаях, когда другие приемы стабилизации по каким-либо причинам невозможны или затруднительны.

Среди других приемов увеличения устойчивости суспензий мы особенно настаиваем на максимально возможном уменьшении концентрации дисперсной фазы исследуемых суспензий. Конечно, при этом никоим образом не могут быть упущены из внимания такие приемы получения устойчивых суспензий, как подбор для каждого отдельного случая вполне подходящей дисперсионной среды, предварительное кипячение подлежащей исследованию суспензии и, наконец, освобождение суспензии от содержащихся в ней коагулирующих примесей растворенных веществ, особенно электролитов. Этот последний путь, особенно в комбинации с исследованием суспензии при весьма малых концентрациях дисперсной фазы, дает во всех случаях вполне надежные результаты.

Мы уже многократно упоминали о том, что даже следы электролитов способны вызвать частичную и даже иногда полную коагуляцию суспензии, в результате чего получаемые при анализе значения эквивалентных размеров частиц оказываются преувеличенными. Относительное количество вторичных частиц, и вообще частиц высших порядков, тесно связано при коагуляционных явлениях с концентрацией дисперсной фазы и резко возрастает с концентрацией электролитов, в особенности в области малых концентраций.

Появление в суспензиях примесей электролитов обусловлено либо растворимостью частиц дисперсной фазы, в особенности в тех случаях, когда она не является химически однородной, либо тем обстоятельством, что некоторые детали седиментометрической аппаратуры являются в избранной дисперсионной среде ионогенными.

Необходимо иметь в виду два случая растворимости частиц дисперсной фазы. При изготовлении водных суспензий некоторых образцов глин и почв содержащиеся в них электролиты почти полностью переходят в растворенное состояние и обычно легко могут быть удалены из суспензии путем диализа. Здесь мы имеем дело с ограниченным содержанием растворимых электролитов в суспензии. Однако часто приходится иметь дело с такими порошками, которые при суспендировании в воде образуют некоторое равновесное количество ионов, связанное с переходом части твердой фазы в растворенное состояние. К числу таких порошков относятся, например, плохо

растворимые в воде соли металлов (сульфаты, карбонаты, хлориды и пр.), а также минеральные порошки, содержащие такие соли. Диализ суспензий, полученных из таких порошков, не ведет, конечно, к полному освобождению от электролитов, однако при его помощи достигается удаление адсорбированных ионов, не принадлежащих к кристаллической решетке данного порошка. Несомненно, что именно эти посторонние ионы вызывают нарушение устойчивого состояния суспензии и ее частичную коагуляцию.

Наличие посторонних ионов в суспензиях, изготовленных из практически нерастворимых в воде порошков, обычно связано с обменными реакциями, протекающими на поверхности частиц. Аналитическая химия дает не мало примеров, когда при таких реакциях заметно возрастает растворимость практически нерастворимых веществ или же суспендированный порошок повышает свою дисперсность вследствие пептизации. Так, например, известно, что порошки кварца, не растворимые в чистой воде, обнаруживают явную растворимость в присутствии хлоридов одновалентных и двухвалентных металлов и т. д. Все это заставляет особенно тщательно следить за содержанием в суспензиях электролитов, особенно посторонних, и стремиться к возможно полному их удалению.

Практика работы с коллоидными растворами выработала ряд путей и приемов освобождения их от примесей электролитов. Особенно важным методом очистки является диализ растворов, основанный на применении полупроницаемых перегородок. Необходимо, однако, заметить, что обычные классические приемы диализа требуют длительного времени для достижения хороших результатов и поэтому едва ли могут быть применимы в практике технических седиментометрических определений. Применение электродиализаторов, конечно, сокращает время освобождения порошков и суспензий от нежелательных растворимых примесей, но оно связано с наличием в распоряжении исследователя специальной аппаратуры, источника постоянного тока достаточно высокого напряжения, измерительных приборов и т. д.

Большого внимания заслуживают методы так называемого горячего диализа, заключающиеся в применении нагретых жидкостей в качестве среды, окружающей полупроницаемую перепонку диализатора. Среди приборов, позволяющих вести процесс диализа непрерывно, без периодической смены промывочной жидкости, отметим весьма удобный прибор, описанный в книге Гана<sup>2</sup> и изображенный на рис. 63. Подлежащая очистке суспензия помещается в коллоидный мешок, под-

вешенный на проволочных крючках к пробке, закрывающей сосуд *А*. Коллоидный мешок окружен со всех сторон теплой водой, поступающей из холодильника *Б*. Избыток воды содержащей прошедшие через коллоидную перепонку ионы, стекает через трубку *Г* в колбу. Кипячение воды в колбе создает непрерывную циркуляцию теплой воды около стенок мешочка, наполненного очищаемой суспензией. Благодаря тому,

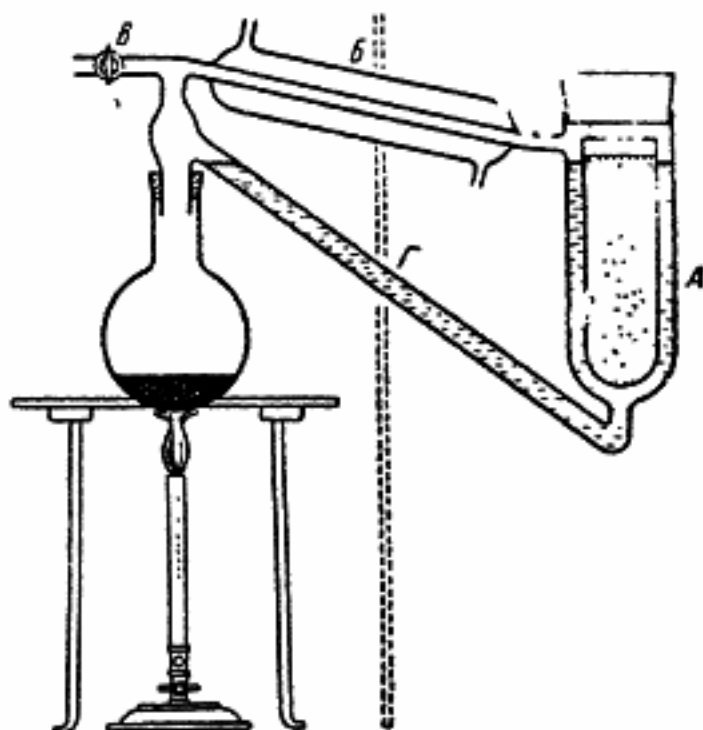


Рис. 63. Прибор для «горячего» диализа суспензий (по Гану)

что из холодильника поступает все время чистая вода, процесс диализа значительно ускоряется. Кран *В* позволяет вести диализ при уменьшенном давлении.

Очистку грубых порошков можно вести также и путем простой промывки порошка на фильтре, вложенном в воронку, либо путем многократной декантации промывной воды с осадка порошка, полученного отстаиванием больших объемов суспензии, и добавления после декантации новых порций чистой воды. Однако последний путь, как показали поставленные нами опыты, требует относительно длительного времени.

Хорошо отмытые или освобожденные иным путем от посторонних примесей суспензии и порошки не обнаруживают при седиментации явлений ортокинетической коагуляции даже

при относительно высоких концентрациях дисперсной фазы — около 1%. Наши специальные исследования показали, что дисперсный состав очищенного порошка сульфата бария не изменяется в пределах концентраций дисперсной фазы от 0.05 до 2%. Тот же порошок, не подвергшийся предварительной очистке диализом, обнаруживает уже при концентрации около 0.5% дисперсной фазы довольно резкое изменение дисперсного состава, выражающееся в появлении больших количеств грубых фракций. Таким образом, предварительная очистка порошков и суспензий особенно необходима, когда по каким-либо причинам невозможно выполнять седиментометрический анализ при малых концентрациях дисперсной фазы, не превышающих 0.1—0.2%.

Предварительно испытанная и подготовленная к анализу суспензия может быть теперь подвергнута седиментометрическому анализу тем или иным методом.

## Глава 2

### ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполнение седиментометрического анализа обычно не представляет затруднений, если все необходимые условия и меры предосторожности, о которых было сказано в предыдущих главах, выполнены. Лишь в отдельных случаях возникают некоторые дополнительные осложнения, связанные помимо свойств самой суспензии с теми или иными недостатками аппаратуры для седиментометрических измерений и с недоучетом различных внешних факторов, оказывающих влияние на результат измерений. Чтобы дать практическим работникам некоторые указания в этой части, кратко рассмотрим влияние на точность анализа некоторых факторов, связанных с материалом аппаратуры и внешними условиями опыта.

#### 1. Практические указания по устройству и установке прибора

Многочисленные конструкции приборов для седиментометрического анализа, предоставляемые современной лабораторной техникой в распоряжение исследователя, далеко неравноценны с точки зрения удобства пользования ими, а также и в отношении точности полученных при их помощи результатов. Однако не только сами по себе конструктивные недостатки, свойственные тому или иному прибору, могут влиять на успех

анализа. Источники ошибок могут быть обусловлены такими, например, факторами, как химическая стойкость материала, из которого изготовлены отдельные детали аппаратуры, и в особенности внешними условиями, при которых выполняется анализ.

Вне зависимости от того, каким прибором пользуются для производства седиментометрического анализа, следует принимать меры к устранению всякого рода воздействий на суспензию в процессе ее седиментации. К числу такого рода воздействий следует прежде всего отнести ионогенность отдельных деталей аппаратуры, соприкасающихся во время опыта с изучаемой суспензией. Ионогенными оказываются в данном случае различные металлические детали приборов, подвергающиеся химическому воздействию воды и других компонентов суспензии. Во многих случаях такое воздействие нелегко обнаружить аналитическим путем. Между тем, в особенности в условиях длительного анализа высокодисперсных суспензий, в дисперсионную среду может перейти некоторое количество металлических ионов, изменяющих агрегативную устойчивость дисперсной фазы в процессе ее оседания. Поэтому Сведберг и его сотрудники<sup>9, 10</sup> рекомендуют в седиментационных устройствах применять лишь неионогенные материалы: кварц, благородные металлы, в частности, золото. В автоматических седиментометрических приборах Одена, Ринде и других авторов чашечки весов и нити, ее поддерживающие, как правило, изготовлены из золота или кварца.

Неблагоприятное влияние на устойчивость суспензий во время анализа может оказать также стекло цилиндра для оседания. Уже давно известно, что стекло, особенно не бывшее в употреблении, отдает в водный раствор значительное количество ионов, также могущих оказать влияние на устойчивость суспензии. Конечно, в большинстве случаев технических анализов при исследовании весьма разбавленных суспензий, а также анализов в углеводородных средах, можно и не принимать во внимание небольших искажений результатов, вызываемых растворимостью стекла. Однако для точных анализов весьма желательно применение кварца или химически стойкого стекла. В случаях, если аппаратура изготовлена из обычного химического стекла, необходимо предварительное пропаривание стекла с целью удаления с его поверхности легкорастворимых продуктов.

В некоторых случаях при неизбежности применения обычного стекла и металлов (медь, алюминий и пр.) целесообразно парафинировать стенки сосуда и металлические части прибора,



предохраняя их тем самым от непосредственного соприкосновения и взаимодействия с суспензией. Обычно такое парафинирование осуществляется обработкой сухой поверхности толстым раствором парафина, дающим тонкий и в то же время достаточно прочный слой. Можно, конечно, нанести слой и путем погружения соответствующей детали в расплавленный парафин. Именно к такого рода обработке поверхностей мы прибегаем при центрифугальном анализе, где применение хрупких стеклянных частей прибора невозможно, и приходится удовлетворяться металлическими конструкциями. Обычно же при производстве седиментометрического анализа при помощи стеклянных весов мы пользуемся предварительно хорошо пропаренной стеклянной аппаратурой.

Необходимо также принимать меры к устранению попадания в суспензию, в процессе ее исследования, пыли, а также следов кислых или щелочных газов, часто содержащихся в воздухе промышленных предприятий (соляная и азотная кислоты, аммиак и пр.). Цилиндр с суспензией в таких случаях лучше всего закрывать во время опыта хотя бы куском картона с прорезью для нити, поддерживающей чашечку весов.

Выбор места для производства анализа и создание надлежащих условий для его выполнения без помех связаны также с необходимостью устранения всякого рода нежелательных внешних влияний, которые могут оказаться причинами грубых ошибок при исследовании.

Важно прежде всего иметь в виду влияние температуры на точность анализа. Изменение температуры в помещении во время опыта ведет к неравномерному изменению температуры в разных частях оседающей суспензии. Поэтому применение термостатирования является в особенности желательным в случаях изучения высокодисперсных суспензий. Термостатирование практически просто осуществить либо путем установки цилиндра для оседания в специальном кожухе из войлока или опилок, либо, еще лучше, применением в качестве сосудов для оседания дьюаровских цилиндров. Водяные термостаты с автоматическим регулированием температуры целесообразно использовать особенно тогда, когда сосуд для осаждения имеет небольшие размеры.

Краусс<sup>11</sup> рекомендует при выполнении анализа следить за тем, чтобы цилиндр для оседания не подвергался различным термическим воздействиям, в частности, действию прямых солнечных лучей или источников холода. Для устранения подобных явлений он рекомендует монтировать установку в середине отдельной комнаты. Для этих же целей целесообразно приме-



нять стеклянные колпаки и шкафы, предназначенные для предохранения установки не только от температурных воздействий, но и от возмущений воздуха, также могущих влиять на ход анализа. Во всяком случае, установку следует помещать вдали от открытых окон, нагревательных приборов и иных источников тепла и холода.

Следует учитывать также возможность случайных сотрясений прибора в процессе опыта. При недостаточно устойчивом столе или в помещении, где возможны вибрации пола вследствие близости улицы, загруженной транспортом, или вследствие работы машин и моторов в соседних помещениях, оседающие частицы подвергаются дополнительным воздействиям, влияющим на точность определения. Целесообразно поэтому установку располагать в нижнем этаже, применяя консоли, вделанные в капитальную стену. В отдельных случаях, когда обычные меры предосторожности осуществить невозможно, целесообразно использовать амортизаторы сотрясений, применяя в качестве таковых резиновые прокладки и подкладки, ящики с песком и пр.<sup>12</sup>

Температурные влияния и всякого рода вибрации неблагоприятно отражаются не только на спокойном оседании частиц суспензий, но и на точности микроскопических отсчетов деформации коромысла весов во время анализа и на самой деформации коромысла. Поэтому надлежит следить за тем, чтобы прибор и микроскоп были установлены вполне устойчиво и не могли подвергаться случайным перемещениям от толчков и вибраций стола.

Для закрепления коромысла весов, а также и отсчетного микроскопа мы рекомендуем применять возможно более тяжелые штативы с массивными частями. Штатив должен иметь устойчивую опору. Лучше всего пользоваться общепринятой системой опоры на трех винтах, обеспечивающих вполне устойчивое положение прибора. Необходимо также убедиться, что коромысло весов прочно закреплено в зажиме штатива. При закреплении коромысла рекомендуется применять прокладки из пробки или резины.

К сожалению, все эти меры предосторожности в очень многих случаях либо вовсе не принимаются во внимание при анализах, либо осуществляются лишь частично, благодаря чему достоверность получаемых экспериментальных результатов оказывается сомнительной. Между тем большинство перечисленных мероприятий не вызывает практических трудностей при реализации и в той или иной степени осуществимо в любой лаборатории. Соответствующие правила, конечно, могут видоизме-

няться в каждом конкретном случае, однако их выполнение совершенно необходимо в особенности тогда, когда объектами исследования являются высокодисперсные продукты.

## 2. Производство анализа

Кинетика оседания подготовленной к анализу суспензии, с избранной концентрацией дисперсной фазы, исследуется в специальном сосуде для оседания, составляющем основную часть любого седиментометра. В качестве сосуда для оседания лучше всего использовать цилиндрический сосуд Дьюара. Предварительно устанавливаются необходимая высота оседания, размеры чашечки, подвешиваемой к коромыслу весов, и объем суспензии, соответствующий условиям опыта.

Высота оседания рассчитывается на основании предварительных опытов седиментации суспензии в пробирке. Если частицы испытуемой суспензии оседают при этом быстро, в течение 10—20 мин., желательно применять высокие цилиндры 40—50 см высотой. Наоборот, при работе с высокодисперсными продуктами возможно ограничиться высотой оседания 10—15 см, а в некоторых случаях даже 2—3 см. При выборе малой высоты оседания следует считаться с тем, что количество твердой фазы может оказаться недостаточным для того, чтобы вызвать заметное изменение деформации коромысла. Естественно, что уменьшение высоты ведет к пропорциональному уменьшению веса частиц, содержащихся в пространстве над чашечкой. Необходимо компенсировать это уменьшение применением широких чашечек с большой площадью и соответствующим увеличением сечения цилиндра для осаждения. Это дает возможность при малых высотах оседания исследовать весьма разбавленные суспензии.

Оптимальной высотой оседания, обеспечивающей хороший результат анализа и вместе с тем удобной для работы, является высота порядка 15—20 см. Желательно, чтобы это расстояние проходило частицами всех размеров изучаемой суспензии за время, не превышающее 2 час. Так как это время является вполне приемлемым для обычных массовых анализов, при определении высоты оседания в зависимости от дисперсности частиц изучаемой суспензии целесообразно исходить из этого времени продолжительности анализа.

Производство самого анализа состоит из ряда последовательных операций:

1) У с т а н о в к а п р и б о р а. Отдельные части прибора располагаются на вполне устойчивом столе с соблюдением

вышеизложенных условий, исключающих возникновение конвекционных токов. В зависимости от дисперсности и свойств подлежащей исследованию суспензии выбираются размеры цилиндра, чашечки и коромысла весов. Цилиндр наполняется водой, чашечка подвешивается к коромыслу весов, будучи погруженной в воду на избранную для опыта высоту (глубину). Отсчетный микроскоп наводится на конец коромысла так, чтобы точка, перемещение которой при анализе наблюдается в микроскоп, находилась в нижней части шкалы микроскопа (обратное изображение). Проверяются неподвижность и устойчивость штативов, цилиндра для оседания или его подставки, прочность закрепления коромысла и микроскопа.

2) **Взбалтывание суспензии.** Лучше всего подлежащую анализу суспензию взбалтывать непосредственно в цилиндре для оседания. Для этого чашечка снимается с конца коромысла, вода из цилиндра выливается, и он наполняется суспензией из запасного сосуда. Необходимо следить за тем, чтобы в запасном сосуде после сливания не оставалось никаких следов осадка. Цилиндр для оседания устанавливается на прежнее место, и размешивание суспензии производится при помощи стеклянной палочки, на конце которой имеется грибок из тонкой резины. Размешивание производится путем осторожных передвижений грибка вверх и вниз по крайней мере в течение 2 мин. Необходимо добиться при этом совершенно равномерного распределения частиц разной степени дисперсности по всему объему суспензии. При сравнительных определениях должно быть обеспечено полное однообразие взбалтывания.

3) **Первый отсчет.** Немедленно после окончания взбалтывания суспензии цилиндр ставится на заранее отмеченное место, чашечка погружается в суспензию и подвешивается к концу коромысла. Тотчас же определяется при помощи отсчетного микроскопа начальное положение конца коромысла весов на шкале микроскопа. В первые моменты после окончания размешивания в суспензии еще наблюдаются местные потоки и возмущения, которые постепенно исчезают. Поэтому целесообразно первый отсчет производить спустя некоторое время после окончания размешивания. Время это, конечно, может быть различным для суспензий различной дисперсности. Для относительно грубодисперсных суспензий мы рекомендуем первый отсчет производить через 10 сек. от начала опыта (окончание размешивания), конечно, лишь в тех случаях, когда наблюдение в микроскоп за положением конца коромысла не обнаруживает его колебаний. В противном случае первый отсчет производится на 10—20 сек. позднее.

4) Наблюдение за скоростью накопления осадка на чашечке. Одновременно с первым отсчетом пускается в ход секундомер. Дальнейшая задача наблюдателя сводится к последовательному фиксированию положения конца коромысла весов в течение всего времени оседания частиц суспензии. Отсчеты при этом производятся в промежутки времени, соответствующие перемещению конца коромысла весов на одно или несколько делений отсчетной шкалы.

Начало опыта с полидисперсными суспензиями обычно характеризуется наибольшей скоростью процесса седиментации. Поэтому отсчеты в первые минуты опыта должны производиться возможно чаще. Из приведенной ниже таблицы с результатами одного из опытов видно, что время, протекающее между двумя последовательными отсчетами, постепенно увеличивается в ходе опыта. В начале опыта целесообразно делать отсчеты через 30—60 сек., к концу опыта время между отсчетами удлиняется до 20—30 мин. Более чувствительные отсчетные приспособления позволяют произвести большее количество отсчетов за время опыта.

5) Запись наблюдений. Результат наблюдений (отсчетов) записывается в журнал следующим образом: в первой графе заранее заготовленной таблицы отмечается номер отсчета от начала опыта; во второй графе фиксируется время отсчета также от начала опыта; в третьей графе записываются отсчеты по микроскопу, соответствующие каждому времени от начала опыта; в четвертой графе записывается общая деформация коромысла весов от начала опыта, выраженная в делениях шкалы отсчетного приспособления и получающаяся путем вычитания из начального показания микроскопа показания, соответствующего каждому данному моменту, зафиксированному в графе второй; наконец, в пятой графе отмечается изменение высоты оседания за время опыта, связанное с погружением чашечки, вследствие утяжеления при осаждении на нее частиц твердой фазы.

Высота оседания определяется в начале или в конце опыта по длине погруженной в суспензию нити, на которой подвешена чашечка весов, либо при помощи полоски миллиметровой бумаги, наклеенной на стенку цилиндра для оседания. В большинстве случаев изменение высоты оседания в процессе опыта весьма незначительно и может не приниматься в расчет при вычислении размеров частиц, тем более, что накопление осадка на чашечке компенсирует происшедшее изменение высоты оседания. Однако в точных опытах, при необходимости работы

Таблица 17

Седиментометрический анализ суспензии сульфата бария  
 Концентрация дисперсной фазы 0.1% по весу  
 Начальная высота  $H_{нач} = 22.5$  см. Температура 19°

№ от- счетов	Время от на- чала опыта	Отсчет по мик- роскопу	Деформация коромысла весов	Изменение высоты осе- дания $\Delta H$	Примечание
1	0	4.5	0	0	$H = 22.5$ см
2	40 сек.	4.4	0.1	—	
3	90 »	4.3	0.2	—	
4	150 »	4.2	0.3	—	
5	210 »	4.1	0.4	—	
6	5 мин.	4.0	0.5	0.05	
7	7 »	3.9	0.6	—	
8	10 »	3.8	0.7	—	
9	15 »	3.65	0.85	—	
10	25 »	3.5	1.0	0.1	$H = 22.6$ см
11	40 »	3.4	1.1	—	
12	55 »	3.35	1.15	—	
13	100 »	3.3	1.2	0.12	$H_{кон} = 22.62$ см

с малыми высотами оседания, мы рекомендуем пользоваться для расчета эквивалентных радиусов частиц формулой

$$r = K \sqrt{\frac{H + \Delta H}{t}}, \quad (127)$$

где  $\Delta H$  — изменение высоты оседания в процессе опыта — учитывается при помощи отчетного приспособления, как это показано в табл. 17. \*

б) Построение графика оседания. Данные, полученные при наблюдении за скоростью седиментации и представленные в табл. 17, необходимо для графического расчета функции распределения изобразить в виде кривой седиментации или кривой накопления осадка. Построение этой кривой производится на миллиметровой бумаге, причем по оси ординат откладывается величина деформации (графа 4 табл. 17), пропорциональная количеству частиц твердой фазы, накопившихся на чашечке весов, по абсциссам — время. Существенно при построении графика выбрать удачный масштаб, удобный для дальнейшего графического расчета. При длительных ана-

\* Цена деления отчетной шкалы в данном случае равна 0.1 м. Таким образом, пробег конца коромысла весов в десять делений шкалы соответствует изменению высоты оседания на 1 мм.



лизах, продолжающихся часами, выбор большого масштаба времени приводит к получению растянутых кривых седиментации. Для построения кривых мы пользуемся обычно стандартными размерами бумаги —  $20 \times 40$  см.

Получаемая при помощи седиментометрических весов кривая оседания обычно имеет плавный ход, причем на ней, как правило, хорошо укладываются все опытные точки (рис. 64, А).

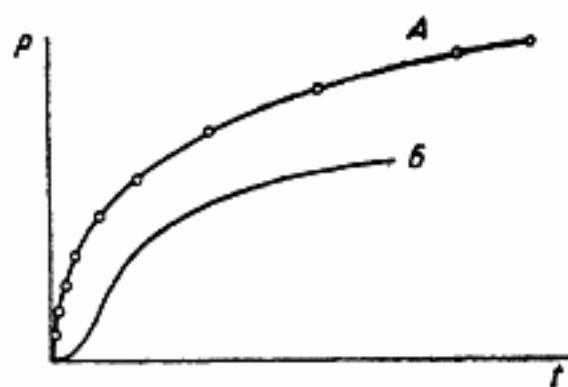


Рис. 64. Кривые седиментации.

А — нормальная; Б — аномальная

Приборы, построенные на принципе Вигнера, не дают таких результатов, и это обстоятельство часто вызывает серьезные затруднения при графическом расчете кривых оседания.

В большинстве случаев кривые оседания имеют совершенно правильную, характерную форму, без извилин и всякого рода отклонений от плавного хода. Наличие аномалий обычно указывает на ошибочность отдельных отсчетов или на недостаточную устойчивость установки. При исследовании агрегативно-неустойчивых суспензий часто наблюдаются аномалии в начальной части кривой, связанные с ортокинетической коагуляцией системы (рис. 64, Б); в особенности это явление свойственно неустойчивым высокодисперсным суспензиям. Иногда отклонения от нормального хода кривой могут быть обусловлены также явлениями флотации, идущими параллельно с оседанием частиц, а также и конвекционными потоками в начале опыта, нарушающими нормальный ход оседания высокодисперсных фракций. При надлежащем термостатировании цилиндра для оседания обычно исключается также появление в суспензии вследствие ее нагревания пузырьков воздуха, собирающихся снизу чашечки и нарушающих нормальный ход анализа.

Время окончания анализов обычно определяется по осветлению суспензии или же по неизменности положения конца коромысла весов в течение длительного промежутка времени. Последний прием, однако, не может быть применен при работе с высокодисперсными суспензиями, так как оседание тонких фракций может продолжаться весьма долго. В некоторых случаях и после полного осветления суспензии наблюдается перемещение конца коромысла весов, как будто бы указывающее на дальнейшее оседание частиц. Это явление связано с выделе-



нием из осевшего порошка тончайших пузырьков воздуха, попавших в суспензию при взбалтывании или появившихся в дисперсионной среде вследствие изменения ее температуры во время опыта. Прекращение анализа до полного осветления суспензии допустимо лишь в тех случаях, когда заведомо известно, что содержание в суспензии тонких фракций, еще не осевших ко времени окончания опыта, ничтожно, и пренебрежение ими вызывает ошибку, находящуюся в пределах ошибок опыта.

Необходимо, конечно, в каждом отдельном случае учитывать специфические особенности избранного метода или прибора и вносить соответствующие изменения в порядок и последовательность операций.

### 3. Графический расчет кривой оседания

Данные, полученные в результате анализа и представленные в виде кривой оседания, подлежат расчету для установления процентного содержания частиц различных размеров в изучаемой суспензии. Удобнее всего вести такой расчет графически. Для успешного выполнения расчета необходимо иметь полную кривую оседания и точно знать размеры максимальных и минимальных частиц, имеющих в суспензии, т. е. точно установить интервал дисперсности частиц дисперсной фазы.

**Предел кривой оседания.** При пользовании седиментометрическими весами иногда удается значительно сократить время анализа за счет уменьшения высоты оседания. Однако при достаточно высокодисперсном продукте часто все же невозможно довести анализ до конца даже при малых высотах оседания, порядка нескольких сантиметров.

Из предыдущего ясно, что полная кривая распределения может быть получена лишь тогда, когда точно известен предел, к которому стремится кривая седиментации. В том случае, если анализ не доведен до конца, этот предел может быть найден путем экстраполяции. Такой прием, однако, не всегда надежен и не может быть рекомендован при анализах систем, содержащих большое количество высокодисперсных частиц, в особенности тогда, когда невозможно обычным путем определить минимальные размеры частиц.

Несколько лучшие результаты в некоторых случаях дает прием экстраполяции, предложенный Штыхновым.<sup>13</sup> Он состоит в том, что одновременно с кривой седиментации в обычных координатах строится вторая кривая в координатах  $P, \frac{A}{t}$ ,

где  $A$  — любое целое число,  $t$  — время. На рис. 65 параллельно изображены оба графика, причем по абсциссам левого графика отложена величина  $\frac{100}{t}$ . Построение левого графика осуществляется переносом соответствующих точек кривой оседания в но-

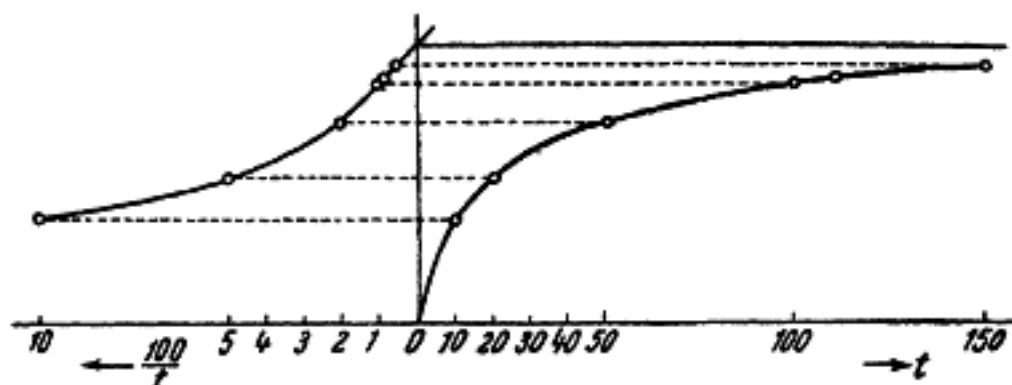


Рис. 65. Нахождение предела кривой седиментации (по Штыхову)

вую координатную систему. При этом участок левой кривой, характеризующий скорость оседания высокодисперсных фракций (большие значения времени оседания и малые значения величины  $\frac{100}{t}$ ), оказывается приблизительно прямолинейным.

Проводя прямую через несколько точек этого участка и продолжая ее до пересечения с осью ординат, получаем точку, лежащую на параллельной оси абсцисс прямой, являющейся пределом кривой седиментации. Этот прием является, конечно, также приближенным и может рекомендоваться только в случаях: 1) когда кривая седиментации плавно приближается к пределу, т. е. когда скорость оседания частиц в момент окончания опыта очень мала; 2) когда уже выпала большая часть суспендированного продукта и в суспензии остается лишь 2—5% высокодисперсных фракций по отношению к общему количеству дисперсной фазы; 3) когда исследованию подвергаются суспензии, содержащие вообще весьма мало высокодисперсных фракций.

Наиболее надежно рассчитать предел кривой седиментации следующим образом: неосевшая часть суспензии после окончания опыта сливается осторожно до уровня чашечки при помощи сифона и в ней определяется содержание твердой фазы. Такое определение можно осуществить по плотности суспензии при помощи пикнометра или же выпариванием жидкости и уста-

новлением количества неосевших частиц весовым методом. Если при этом известно весовое содержание частиц твердой фазы (весовое на 100 мл суспензии или плотность суспензии) перед опытом, то на основании этих данных, пересчитанных на объем слитой суспензии, можно вычислить и нанести на график предел седиментационной кривой. Лучше, однако, предварительно отделять тонкие фракции и устанавливать их содержание по весу.

**Определение максимальных и минимальных частиц.** Частицы максимальных и минимальных размеров определяют интервал дисперсности изучаемой дисперсной системы. Их определение совершенно необходимо для точной гранулометрической характеристики порошков.

Определение размеров максимальных частиц может быть проведено еще в процессе подготовки суспензии к анализу, т. е. при отмучивании, путем расчета пограничного значения размера частиц по высоте оседания. Лучше всего, однако, уточнить полученный таким образом результат, определяя микроскопически размеры максимальных частиц, присутствующие в суспензии. Иногда на практике пользуются приемом определения, основанном на графическом расчете максимальных размеров, для чего в начале кривой оседания строится касательная. Принимается, что начальный прямолинейный участок кривой оседания фиксирует выпадение максимально грубых фракций. Поэтому время, соответствующее точке отрыва построенной касательной от кривой,  $t_{\min}$  (рис. 66) может быть использовано для расчета средних размеров частиц наиболее грубых фракций, присутствующих в суспензии. Этот прием дает лишь приблизительные значения максимальных размеров и не может применяться при малых содержаниях в суспензиях грубых фракций.

Минимальные размеры частиц легко определяются по скорости перемещения границы осветления оседающей суспензии. Лишь в некоторых случаях требуется дополнительное определение микроскопическим путем. Для этого проба из верхней части неосевшей суспензии помещается в микрокювету (микрометод анализа, см. стр. 144) и наблюдается скорость оседания отдельных частиц при помощи отчетного микроскопа с окулярной шкалой, цена деления которого заранее известна. Из ряда полученных таким путем значений скоростей оседания выбираются минимальные значения и определяется путем расчета по Стоксу минимальный размер частиц, присутствующих в изучаемой суспензии.

#### 4. Нахождение функции распределения

Дальнейшие операции, связанные с расчетом полученных при опыте данных или с графическим расчетом кривой седиментации, не вызывают затруднений и требуют лишь некото-

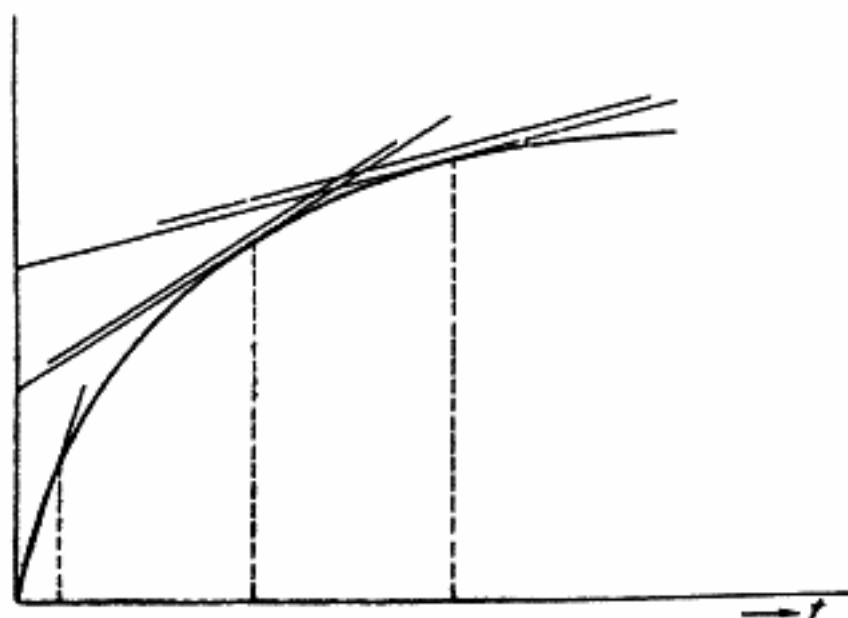


Рис. 66. Построение касательных к кривой седиментации

рого навыка для быстрого выполнения. Существует несколько методов такого расчета, из которых наиболее удобным и распространенным является метод графического дифференцирования кривых седиментации, разработанный и введенный в практику Оденом.<sup>12</sup> Метод Одена состоит в следующем. На различных участках кривой седиментации проводятся касательные, продолжающиеся до пересечения с осью ординат. Для построения касательных удобно выбирать наиболее пологие места кривой.<sup>13</sup> Этот прием избавляет от возможных дальнейших ошибок при построениях. Действительно, если кривая и касательная совпадают друг с другом на достаточно большом участке, этим самым гарантируется точность построения. Точное построение касательных возможно и другими путями. Так, например, вблизи какого-либо участка кривой (на расстоянии 1—2 мм от нее) проводится прямая (рис. 66). Касательная строится как параллельная линия к этой прямой в той точке, которая ближе всего подходит к исследуемой кривой седиментации. Другие приемы построения касательных описаны в практиках по коллоидной химии.<sup>14</sup>

Общее число построенных касательных в различных случаях может колебаться от 3 до 15 в зависимости от желательного числа фракций, избираемых для характеристики системы. Основываясь на опыте, мы считаем, что в большинстве случаев для характеристики системы вполне достаточно 5—7 касательных, отсекающих на оси ординат отрезки примерно одинаковой величины. Дальнейшие построения дают возможность определения относительного количества фракций в системе в любых пределах эквивалентных размеров.

Через полученные при предыдущем построении точки касания проводятся ординаты. При этом необходимо иметь в виду, что в случаях, когда кривая и касательная на определенном участке полностью сливаются, точка для построения ординаты выбирается вблизи места отрыва касательной от кривой, удаленного от оси ординат

(рис. 67). Это правило вытекает из вышеизложенного анализа кривых седиментации (см. стр. 90). Действительно, если отдельные участки кривой можно считать приблизительно прямолинейными, то время для расчета размеров частиц, скорость оседания которых описывается таким ходом кривой, должно выбираться максимальное и притом соответствующее точке, в которой становится заметным нарушение прямолинейного хода участка кривой. Каждая из построенных ординат соответствует определенному времени оседания, отложенному в избранном масштабе по оси абсцисс. На рис. 67 приведен пример построения ординаты на прямолинейном участке кривой оседания. Пунктиром показано неправильное построение.

Далее производится расчет эквивалентных радиусов частиц, полностью осевших к моментам времени, соответствующим построенным ранее ординатам. При этом прежде всего определяется для каждого данного случая значение константы уравнения Стокса

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(D-D')g}}$$

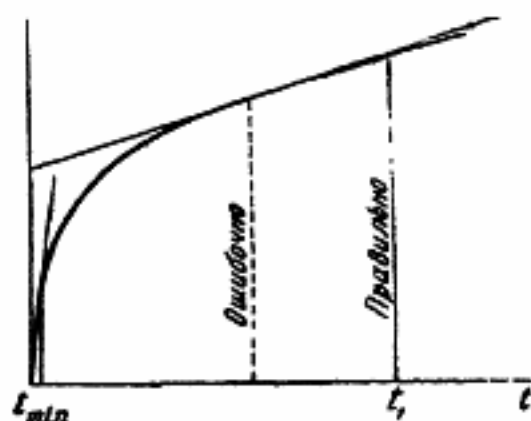


Рис. 67. Определение точки построения ординаты при анализе кривых оседания

включающее заранее определенные постоянные величины, выраженные в единицах CGS. Таким образом, в формулу Стокса

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}} \quad (8г)$$

остаётся лишь поочередно вставлять значение времен, соответствующих каждой из построенных ординат. Высота оседания  $H$  при этом во всех случаях берётся одинаковой в соответствии с определением ее во время анализа, конечно, если нет необходимости принимать во внимание ее изменение, согласно (127). Полученные при таком расчете значения эквивалентных радиусов выражены в сантиметрах; если желательно получить размеры частиц в микронах, значение константы  $K$  умножается на 10 000.

Расчет размеров частиц весьма удобно производить при помощи простой номограммы, специально составленной для этой цели и приложенной в конце книги. Порядок пользования номограммой крайне прост, и необходимые для расчета операции показаны на ней штриховыми линиями. Прежде всего при помощи линейки сопоставлением соответствующих точек шкал  $1a$  и  $1b$  находится значение константы  $K$  на шкале  $1$  в соответствии с данными опыта. Вторая операция состоит в опре-

делении тем же путем значения  $\sqrt{V} = \sqrt{\frac{H}{t}}$  на шкале  $2$  при

помощи вспомогательных шкал  $2a$  и  $2b$ . И, наконец, сопоставляя найденные на шкалах  $1$  и  $2$  точки, соответствующие зна-

чению константы  $K$  и  $\sqrt{\frac{H}{t}}$ , при помощи линейки на шкале  $3$

непосредственно находят значение эквивалентного радиуса в микронах. Существуют и другие номограммы, составленные для тех же самых целей.<sup>3</sup>

Приводим числовой пример расчета эквивалентных радиусов частиц суспензии сульфата бария согласно данным седиментометрического анализа, приведенным в табл. 17 и нанесенным на график (рис. 68), на котором воспроизведены вышеописанные построения. Значения времен, входящих в расчет, соответствуют точкам касания каждой из касательных к кривой седиментации, построенных на рис. 68.

Вычисленные таким путем значения эквивалентных радиусов частиц являются пограничными для фракций, относительное содержание которых в системе (по массе) определяется по длине



отрезков, отсекаемых касательными на оси ординат (рис. 68). При этом длина ординаты от 0 до предельной линии кривой седиментации принимается за 100%. Длины, отсекаемые

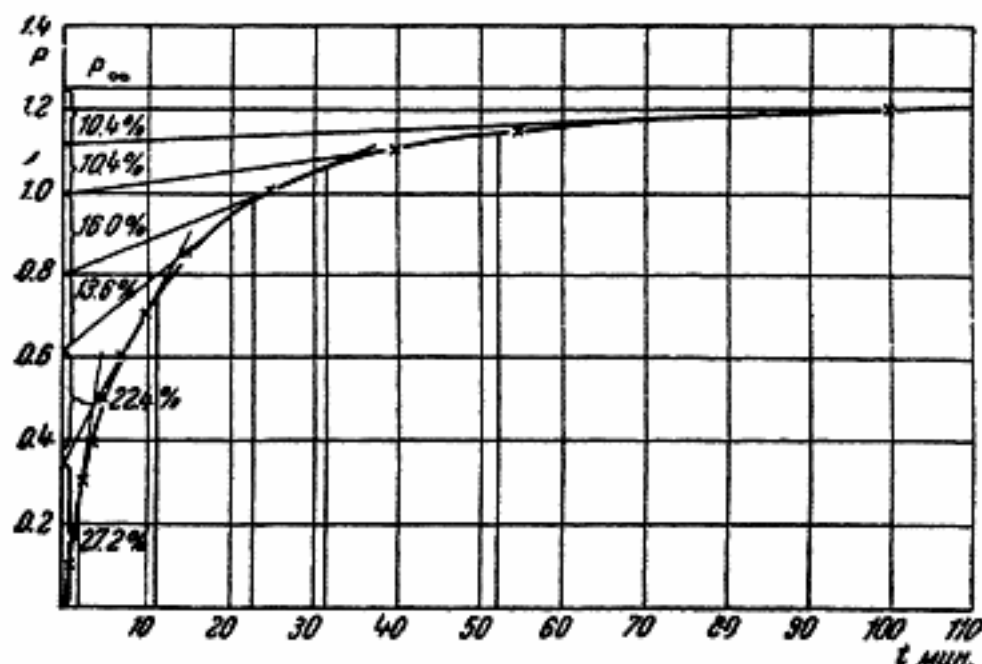


Рис. 68. Графический расчет кривой седиментации

Таблица 18

Расчет эквивалентных радиусов частиц  
суспензии сульфата бария  
(см. табл. 17 и рис. 68)

$$r = K \sqrt{\frac{22.5 + \Delta H}{t}};$$

$$K = 10^4 \sqrt{\frac{9 \cdot 0.01}{2(4.5 - 1)981}} = 36.25$$

$H + \Delta H$	Время в сек.	Радиус в $\mu$	Примечание
22.5	120	15.7	$r_{\max}$
22.57	660	6.7	
22.6	1 350	4.68	
22.61	1 890	3.96	
22.61	3 150	3.06	
22.62	6 600	2.1	$r_{\min}$

касательными отрезков, выраженные, например, в миллиметрах и отнесенные к общей длине ординаты (100%), дают процентное содержание отдельных фракций. Примерный результат такого расчета приведен в табл. 19.

Таблица 19

*Процентное содержание фракций частиц различных размеров в суспензии сульфата бария (см. табл. 17 и 18 и рис. 68)*

№ фракции	Интервал дисперсности фракций в $\mu$	Длина отрезка между касательными на ординате в мм	Содержание фракции в системе в %
1	$< 2.1$	13	10.4
2	2.1 — 3.06	13	10.4
3	3.06 — 3.96	20	16.0
4	3.96 — 4.68	17	13.6
5	4.68 — 6.70	28	22.4
6	6.70 — 15.70	34	27.2
Всего . .		125	100.0

На основании полученных данных строится кривая распределения (см. ниже).

Помимо общеизвестного и широко распространенного метода графического дифференцирования Одена, который мы только что изложили, для расчета кривых седиментации существует значительно более старый метод, предложенный в 1903 г. Шлезингом<sup>16</sup> и с принципиальной стороны рассмотренный уже нами (см. выше стр. 107). Хотя этот метод и несколько менее точен по сравнению с методом Одена, его практическое применение во многих случаях чрезвычайно целесообразно благодаря простоте построений.<sup>16, 17</sup>

Чтобы дать читателю возможно более отчетливые представления о сущности этого метода, изложим его здесь в несколько ином освещении по сравнению с тем, что было дано выше.

Пусть мы имеем полидисперсную суспензию, которую можно представить себе состоящей из  $n$  фракций. Каждая фракция отличается от соседней только по размерам частиц и принимается за монодисперсную. Допустим, что частицы самой крупной фракции оседают со скоростью  $\frac{H}{t}$ . Если теперь условимся, что каждая из таких монодисперсных фракций оседает со скоростью, вдвое меньшей, чем предыдущая в ряду по степени дисперсности, то мы легко можем найти характеристику дисперс-

ности на основании кривой оседания. Заметим, что, согласно закону Стокса, частицы данного вещества, различающиеся по скорости оседания вдвое, разнятся между собой по размерам в  $\sqrt{2}$  раза.

В начальный момент времени можно принять, что частицы всех размеров распределены по высоте столба суспензии вполне равномерно. Через некоторый промежуток времени  $t$  частицы с максимальными размерами выпадут на дно сосуда, т. е. пройдут расстояние  $H$  (высота рассматриваемого столба суспензии). В этот же промежуток времени частицы смежной фракции, отличающейся от предыдущей по размерам в  $\sqrt{2}$  раза (меньше), смогут, очевидно, пройти лишь расстояние  $\frac{H}{2}$ , следующая

в ряду еще более мелкая фракция —  $\frac{H}{4}$  и т. д. В том случае, когда рассматриваемый столб суспензии является вполне цилиндрическим, скорости оседания различных фракций будут относиться, как весовые количества этих же фракций, выпавшие к любому заданному моменту. Таким образом,

$$\frac{H}{t} : \frac{H}{2t} = a_1 : a_2; \quad \frac{H}{2t} : \frac{H}{4t} = a_2 : a_3 \text{ и т. д.},$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  — весовые количества частиц первой, второй и так далее фракций. Наша задача сводится к определению содержания в суспензии массы каждой из фракций относительно общей массы суспендированных частиц.

Так как частицы всех фракций выпадают на дно цилиндра одновременно, то общее весовое количество частиц всех размеров, выпавших за время  $t$ , можно представить как сумму соответствующих количеств каждой из фракций, достигших дна цилиндра к рассматриваемому моменту.

Эта сумма  $A_1$ , очевидно, равна (к моменту  $t$ )

$$A_1 = a_1 + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{4} + \frac{a_4}{8} + \dots \quad (157)$$

Суммарное количество частиц, выпавших к моменту  $t_1 = 2t$ ,

$$A_2 = a_1 + a_2 + \frac{a_3}{2} + \frac{a_4}{4} + \frac{a_5}{8} + \dots \quad (157a)$$

и для времени  $t_2 = 4t$

$$A_3 = a_1 + a_2 + a_3 + \frac{a_4}{2} + \frac{a_5}{4} + \frac{a_6}{8} + \dots \quad (157b)$$

Очевидно, что, решив систему уравнений (157), (157a), (157b) и т. д., мы получим возможность рассчитать весовые количества частиц каждой фракции  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  и т. д.

Обозначим через  $\alpha$  величину, равную  $\left(\frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{4} + \frac{a_4}{8} + \dots\right)$ .

Тогда уравнение (157) можно переписать в виде

$$A_1 = a_1 + \alpha, \quad \text{или} \quad \alpha = A_1 - a_1,$$

а уравнение (157а) соответственно

$$A_2 = a_1 + 2x, \text{ или } x = \frac{A_2 - a_1}{2}.$$

Отсюда

$$A_1 - a_1 = \frac{A_2 - a_1}{2}$$

и

$$a_1 = 2A_1 - A_2. \quad (158)$$

Обозначим через  $\beta$  сумму

$$\frac{a_2}{2} + \frac{a_4}{4} + \frac{a_6}{8} + \dots$$

тогда

$$A_2 = a_1 + a_2 + \beta; \quad \beta = A_2 - a_1 - a_2$$

и

$$A_3 = a_1 + a_2 + 2\beta; \quad \beta = \frac{A_3 - a_1 - a_2}{2},$$

откуда

$$2A_2 - A_3 = a_1 + a_2.$$

Так как согласно (158)

$$a_1 = 2A_1 - A_2,$$

то

$$a_2 = 3A_2 - 2A_1 - A_3. \quad (158a)$$

Вполне аналогично находим и для  $a_3, a_4, a_5$  и т. д.

$$a_3 = 3A_3 - 2A_2 - A_4,$$

$$a_4 = 3A_4 - 2A_3 - A_5$$

и для  $a_i$

$$a_i = 3A_i - 2A_{i-1} - A_{i+1}.$$

Рассчитаем количество наиболее мелкой фракции  $a_n$ . Согласно уравнению (157)

$$A_{n-1} = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1} + \frac{a_n}{2},$$

$$A_n = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1} + a_n. \quad (159)$$

Обозначим через  $\gamma$  сумму

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1},$$

тогда

$$A_{n-1} = \gamma + \frac{a_n}{2}; \quad A_n = \gamma + a_n$$

и

$$\gamma = A_{n-1} - \frac{a_n}{2},$$

или

$$\gamma = A_n - a_n,$$

откуда

$$A_{n-1} - \frac{a_n}{2} = A_n - a_n,$$

или

$$a_n = 2(A_n - A_{n-1}). \quad (160)$$

На основании (158), (158а) и (160), очевидно, легко найти содержание любой из фракций изучаемой суспензии, если известны величины  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  и т. д., т. е. массы частиц всех размеров, выпавших к определенному времени оседания.

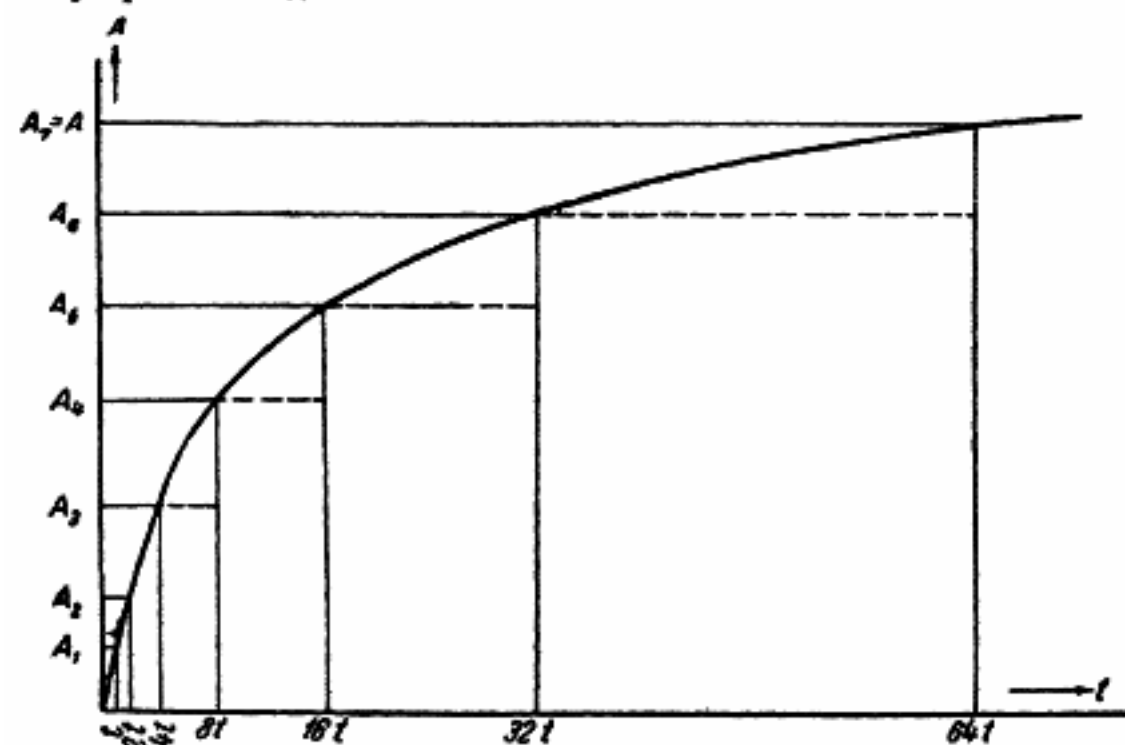


Рис. 69. Графический расчет распределения по Шлезингу

На рис. 69 изображена кривая оседания, снятая при помощи стеклянных гидростатических весов. По оси абсцисс отложено время, по ординатам — величины  $A$ , т. е. весовые количества частиц всех размеров, выпадающих к рассматриваемому времени и вызывающих соответствующую деформацию коромысла весов (выше эта величина обозначалась через  $P$ ). Величины  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  и т. д., таким образом, представляют собой суммарные массы всех частиц, выпавших соответственно к моментам времени  $t$ ,  $2t$ ,  $4t$  и т. д.

Очевидно, что расчет относительного содержания в суспензии каждой из фракций не представляет теперь никаких затруднений. Действительно, найдя по уравнению Стокса размеры частиц каждой из фракций, осевших за время  $t$ ,  $2t$ ,  $4t$  и т. д., мы должны иметь в виду, что, согласно (159),

$$A_n = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1} + a_n = A,$$

т. е. конечному весу осадка, соответствующему полному осветлению суспензии. Отсюда ясно, что процентное содержание любой фракции  $x_{a_1}$  может быть найдено по формуле

$$x_{a_1} = \frac{a_1 \cdot 100}{A} \%.$$

Проверка правильности произведенного расчета производится сложением найденных таким путем величин, причем сумма должна быть равна 100%.

Минимальное время  $t$ , соответствующее накоплению на чашечке весов количества осадка  $A_1$ , может быть выбрано произвольно. Однако если желательно при этом приблизительно определить размеры максимальных частиц, содержащихся в изучаемой суспензии, то подбирают  $t$  так, чтобы  $a_1 = 2A_1 - A_2 = 0$ , т. е.  $t_1$  должно соответствовать переходу прямолинейного начального участка кривой оседания в криволинейный, что соответствует точке отрыва касательной, проходящей через начало координат (см. выше).

Соответствующее этой точке время  $t_{\min}$  при подстановке в уравнение Стокса дает частицы максимальных размеров.

Расчет можно вести и без графика. Для этого необходимо экспериментально определить массы осадка, выпадающие на чашечку весов в отрезки времени, отличающиеся от минимального избранного в качестве  $t_{\min}$  времени в два, четыре, восемь и т. д. раз.

Кривую распределения можно рассчитать по Ринде<sup>10</sup> и без построения графика, непосредственно на основании данных опыта. Потребность в таком расчете возникает в случаях, когда кривая оседания имеет извилины и отклонения от нормальной формы. Обычно отклонения вызываются недостатками опыта, например, плохим термостатированием, особенно при исследовании высокодисперсных суспензий, образованием в суспензии пузырьков воздуха и т. д. Однако в некоторых случаях приходится иметь дело с кривыми аномальной формы, связанной, например, с наличием в изучаемой суспензии двух или нескольких наиболее вероятных размеров частиц (нескольких максимумов на кривой распределения). В таком случае построение касательных к кривой оседания и нахождение функции распределения по длине отсекаемых ими отрезков затруднительно, так как возможно пересечение отдельных касательных друг с другом.



Нахождение относительного содержания фракции  $\Delta q$ , состоящей из частиц с эквивалентными радиусами, лежащими в пределах размеров от  $r$  до  $r + \Delta r$ , возможно следующим путем.

Мы видели, что

$$q_a = P_a - t \frac{\Delta P_a}{\Delta t}, \quad (88)$$

где  $\frac{\Delta P_a}{\Delta t}$  представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой оседания по отношению к оси абсцисс. Здесь  $q_a$  — величина, пропорциональная относительному содержанию фракций частиц радиусом  $r > K \sqrt{\frac{H}{t}}$ ,  $P_a$  — вес осадка, выраженный в произвольных масштабных единицах. Таким образом, величина  $q_a$  может быть вычислена, если известен ряд значений  $P_a$ , соответствующий различным, возрастающим величинам времени отстаивания, или же ряд пропорциональных  $P_a$  величин. Особенно удобно при этом пользоваться весовыми методами определения.

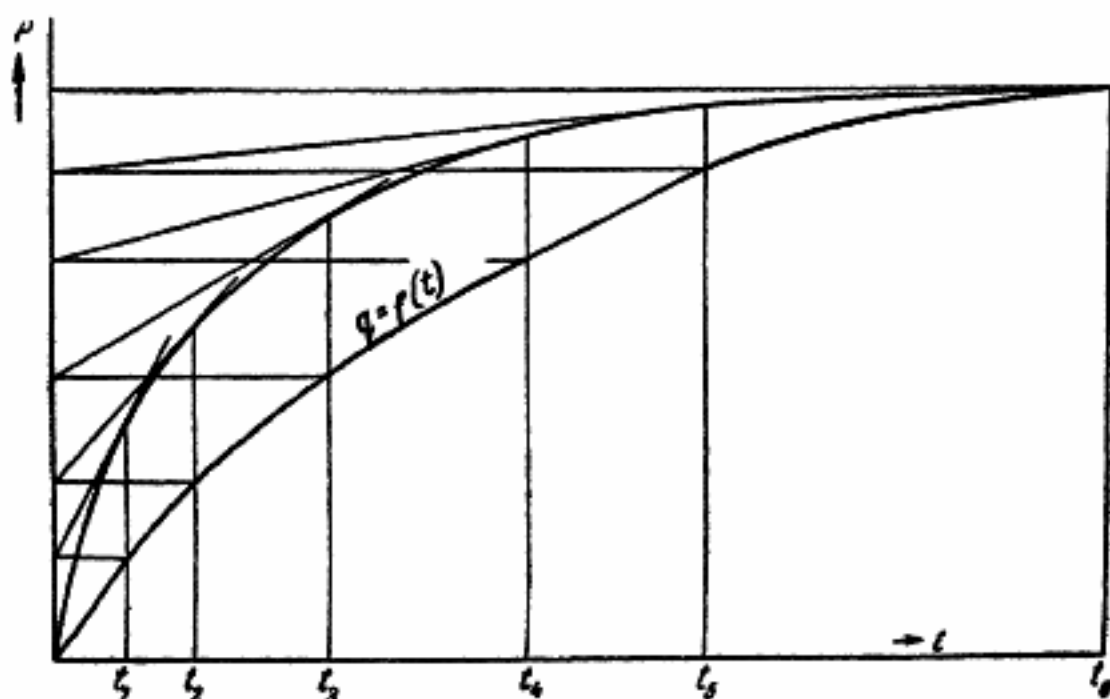
В результате такого расчета получается ряд значений  $q_a$ , а затем и  $\Delta Q = \frac{q_a \cdot 100}{P_{a\text{ном}}}$ , соответствующих различным временам отстаивания суспензий. Пересчет по Стоксу дает обычную интегральную кривую  $q = f(r)$ , или  $Q = 100 - q = Q(r)$ .

В качестве примера такого расчета приводится табл. 20, цифры которой получены на основании одного из наших опытов с кварцевым порошком. На рис. 70, кроме того, представлена кривая  $q = f(t)$ , дающая возможность определения содержания фракций в любом интервале размеров частиц. Величина  $\Delta Q$  представляет собой

$$\Delta Q = \frac{\Delta q_a \cdot 100}{P_{a\text{ном}}}.$$

Приведенные в последней графе табл. 20 значения  $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$  дают возможность построения дифференциальной кривой распределения в координатах  $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ ,  $r$ .

При графическом расчете величин  $\Delta P_a$  и  $\Delta t$  необходимо принимать во внимание кривизну седиментационной кривой и выбирать величину  $\Delta t$ , тем меньшую, чем больше кривизна кривой на данном участке. В тех случаях, когда отсчеты количества осевшего продукта  $P_a$  делаются достаточно часто, для

Рис. 70. График кривой  $q=f(t)$ 

вышеизложенного расчета, как уже указано, нет необходимости в построении кривой оседания. Расчет производится здесь непосредственно по табличной записи. В этом случае в качестве

Таблица 20

Расчет относительного содержания частиц различных размеров в суспензии кварцевого песка по Ринде

$H = 17.5$  см;  $P_{\alpha \text{ кон}} = 160$ . Концентрация твердой фазы в суспензии 0.2%

t Время от начала опыта в сек.	$\Delta t$	$P_{\alpha}$	$\Delta P_{\alpha}$	$r_{\mu}$	$\Delta r$	$q_{\alpha}$	$\Delta q_{\alpha}$	$\Delta Q$	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}$
0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
15	15	8	8	25.5	—	—	—	—	—
100	85	46	38	21.5	4.0	1.5	1.5	0.94	0.24
200	100	77	31	15.8	6.2	15	14	9.0	1.45
400	100	110	33	11.1	4.2	54	39	24.0	5.58
500	100	121	11	9.6	1.5	66	12	7.5	5.0
600	100	127	6	8.7	0.9	91	25	15.6	19.5
800	200	134	7	7.5	1.2	106	15	9.4	8.7
1 000	200	139	5	6.8	0.7	114	8	5.0	7.1
1 200	200	143	4	6.3	0.5	119	5	3.1	6.2
2 000	800	154	11	4.9	1.4	127	8	5.0	3.5
3 000	1 000	160	6	4.0	0.9	132	5	3.1	3.4

$\Delta t$  принимается время между двумя последовательными отсчетами, а  $\Delta P_a$  выражает собой изменение веса осадка за это время. Надо, однако, заметить, что построение кривой седиментации дает возможность провести расчет точнее и нагляднее, так как при этом имеется возможность выбирать для расчета любые величины времени и отсчитываемого веса выпавшего вещества.

### Глава 3

## ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Результат отдельного анализа или нескольких последовательных анализов изменяющейся во времени дисперсной системы (например, при помоле) можно изобразить различным путем. Наиболее наглядными являются так называемые «кривые распределения».

С некоторыми из нижеприводимых способов графического изображения распределения мы уже знакомы из предыдущих глав, где была изложена теория, лежащая в основе построения подобных кривых, поэтому здесь мы можем ограничиться лишь основными практическими указаниями относительно соответствующих способов графического изображения распределения.

### 1. Суммарная кривая

Основным способом, принятым в науке и технике для изображения результатов дисперсионного анализа во всех его многочисленных модификациях, является так называемая суммарная, или интегральная, кривая. При ее построении по ординатам откладывается суммарное процентное содержание фракций, начиная с наиболее или наименее крупных частиц, по абсциссам — размеры (эквивалентные радиусы) частиц. На рис. 71 представлена суммарная кривая дисперсной системы в наиболее употребительном виде.

Пусть мы имеем в результате расчета следующие данные дисперсного состава системы (табл. 21).

Нанесем эти данные на кривую (рис. 71). Выбрав соответствующий масштаб, изобразим в виде точки содержание фракции с размерами частиц в пределах от 25 до 30  $\mu$ , нанеся эту точку против нижнего предела размеров частиц фракции, т. е. против 25  $\mu$ . Далее таким же путем изображаем на графике содержание следующей по крупности фракции от 22 до 25  $\mu$ . Содержание этой фракции в системе, равное 6.4%, следует сложить с содержанием предыдущей фракции, равным

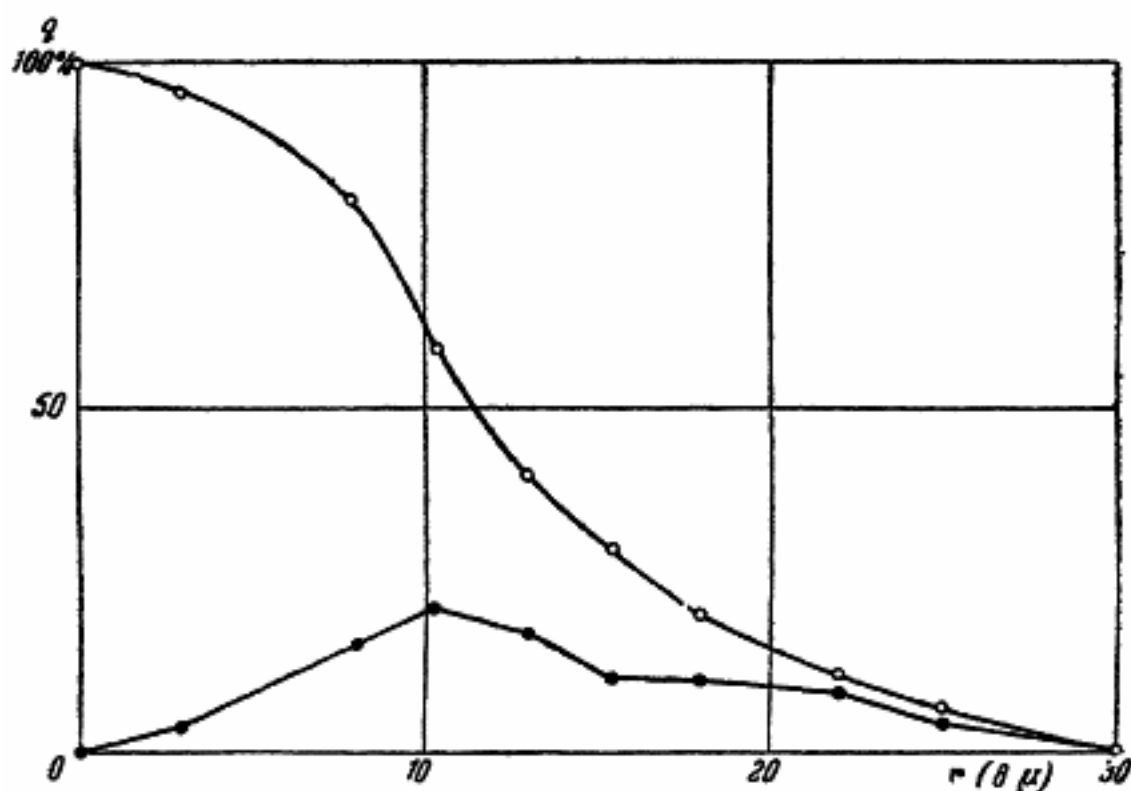


Рис. 71. Интегральная (суммарная) кривая и расчет содержания фракции в пределах дисперсности

Таблица 21

Пределы эквивалентных размеров частиц фракций в $\mu$	Содержание фракций в %
0—3.0	4.3
3.0—7.8	15.4
7.8—10.5	21.3
10.5—13.0	17.9
13.0—15.6	11.2
15.6—18.0	9.4
18.0—22.0	8.5
22.0—25.0	6.4
25.0—30.0	5.6
Всего . . .	100

5.6%, и нанести новую точку в координатах 12% (суммарное содержание обеих фракций) и 22  $\mu$  (минимальный радиус частиц второй фракции). Поступая таким же образом и со следующими фракциями, получаем ряд точек, по которым проводим плавную суммарную кривую.

Весьма важным с практической стороны свойством этой кривой является возможность определения при ее помощи содержания в дан-

ной дисперсной системе частиц в любых пределах размеров. Действительно, любая точка суммарной кривой показывает содержание в системе в процентах частиц, больших или меньших данного размера. Взяв две точки на кривой, соответствующие максимальным и минимальным размерам частиц фракции, содержание которой в системе желательно

определить, мы без труда на оси ординат отсчитаем процентное содержание этой фракции в системе.

Отмеченное свойство суммарной кривой дает возможность количественно сравнивать результаты параллельных исследований или последовательных анализов дисперсной системы, размеры частиц которой изменяются вследствие тех или иных причин. В подобных случаях на всех кривых анализов, подлежащих сравнению, выбираются точки, соответствующие одним и тем же пределам размеров частиц фракций, например, через 1 или 2 микрона. Тогда содержание фракций на кривой можно наглядно представить, если построить дополнительно ступенчатый график, характеризующий относительное содержание фракций в пределах размеров частиц, укладываемых в каждой фракции, в данном случае в пределах 2 микрон. Вертикальные отрезки ступенчатого графика прямо дают содержание фракции в процентах и могут быть использованы для построения сравнительных графиков, характеризующих, например, кинетику изменения дисперсности той или иной системы (см. ниже).

Технологи, главным образом обогатители и почвоведы, пользуются иногда наряду с суммарной кривой так называемой частной характеристикой системы, представляющей собой графическое изображение содержания отдельных фракций в дисперсной системе соответственно величинам, приведенным в таблице. Эта частная характеристика изображена в нижней части рис. 71. В практике седиментометрических измерений такого рода характеристиками не пользуются, так как совершенно ясно, что свойства суммарной кривой дают полную возможность всесторонней характеристики распределения дисперсной системы.

Форма суммарной кривой может быть самой разнообразной, но в большинстве случаев она напоминает перевернутую букву S с характерным перегибом. Следует напомнить, что точка перегиба суммарной кривой соответствует наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в дисперсной системе.

В тех случаях, когда при помощи суммарной кривой требуется изобразить распределение системы с очень широким интервалом дисперсности и когда обычный график оказывается весьма растянутым, можно с успехом пользоваться полулогарифмической бумагой и брать ось размеров частиц в логарифмическом масштабе.

Понятно также, что суммарную кривую можно построить в обратном порядке по сравнению с описанным, — начиная с минимальных размеров частиц, т. е. возрастающей с увеличением размеров частиц фракций (см. стр. 106).

## 2. Линейное распределение. Изображение процессов, связанных с изменением дисперсности

Второй способ изображения распределения частиц дисперсных систем оказывается весьма важным при сравнении различных анализов. Этот способ состоит в применении так называемого линейного графика.<sup>3</sup>

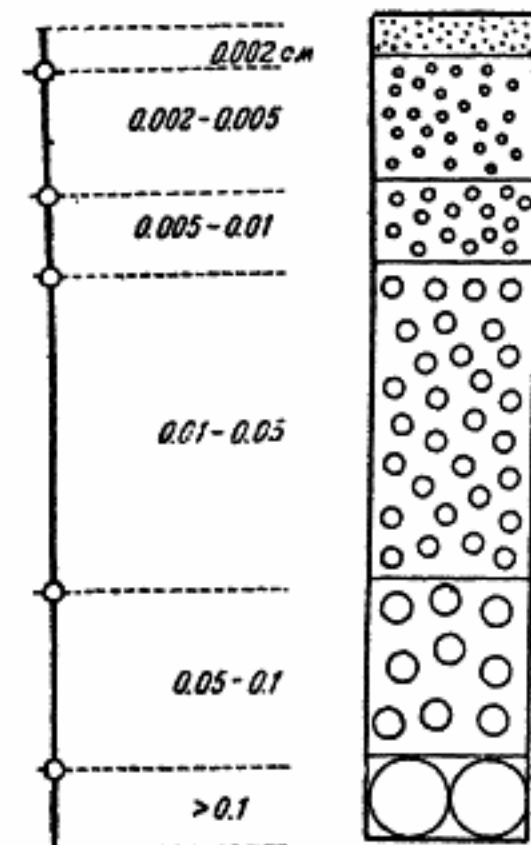


Рис. 72. Принцип линейного графика распределения

Если, например, желатель-

но графически наглядно представить изменение дисперсности в процессе механической обработки системы (например, при диспергировании), то пользуются следующим простым приемом. Точки суммарной кривой, соответствующие границам фракций, переносят на ось ординат. Понятно, что отрезки между точками при этом будут выражать содержание в системе соответствующих фракций. Таким образом, все распределение выражается прямой, общая длина которой принимается за 100% содержания в системе дисперсной фазы, участки же прямой между точками выражают процентное содержание отдельных фракций (рис. 72).

В случае необходимости сравнения нескольких анализов системы, например, в процессе ее помола, на суммарных кривых отдельных анализов берутся одинаковые пределы дисперсности фракции и строятся линейные графики для каждого анализа. Соединив теперь соответствующие точки (границы фракций) последовательно поставленных линейных графиков, получаем ряд кривых, расстояние между которыми выражает изменение содержания той или иной фракции в системе. Пользуясь таким приемом, можно с исключительной наглядностью и простотой представить сложные процессы диспергирования, коагуляции и пр. На рис. 73 приведен подобный график, полученный Морачевской в результате седиментометрического контроля процесса помола графита в шаровой мельнице<sup>18</sup>. Для



получения этой картины отдельные линейные графики, соответствующие дисперсности графита в различные моменты процесса помола, построены на оси абсцисс в масштабе времени (помола).

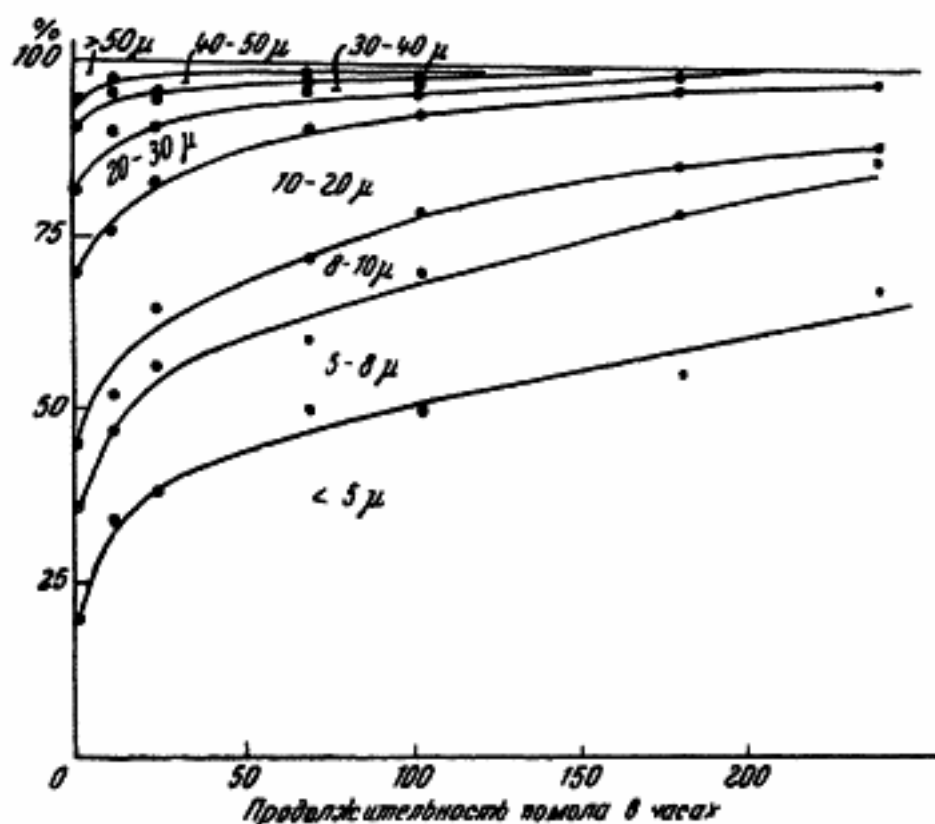


Рис. 73. Диаграмма кинетики помола графита в шаровой мельнице (ряд последовательных анализов А. В. Морачевской)

Как видно из рис. 73, помол в присутствии так называемых понизителей твердости в значительной степени повышает дисперсность графитного порошка. Расширение области высокодисперсных фракций и соответствующее сужение области грубодисперсных фракций со временем помола, очевидное из рис. 73, наглядно иллюстрируют эти изменения.

Подобные графики весьма удобны для изображения самых разнообразных процессов, связанных с изменением дисперсности дисперсных систем.

### 3. Дифференциальные кривые распределения

От суммарной кривой весьма легко перейти также и к так называемой дифференциальной кривой распределения. Мы уже подробно останавливались на теории дифференциальной кривой и, в частности, на теории ее построения на основе кривой

оседания дисперсной системы. Поэтому здесь мы ограничимся основными практическими указаниями по ее построению.

Дифференциальная кривая изображает относительное содержание отдельных фракций дисперсной системы в виде площадей, ограниченных этой кривой и осью абсцисс.

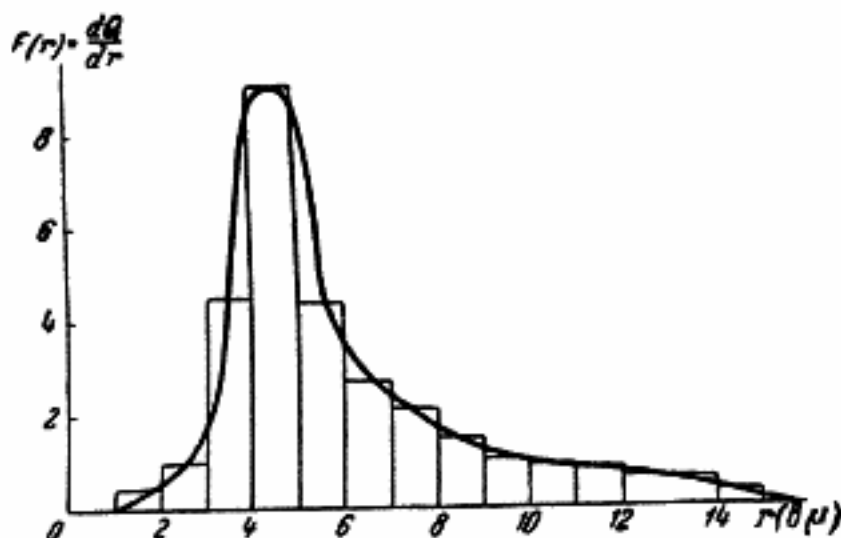


Рис. 74. Дифференциальная кривая распределения

Каждая фракция изображается в виде прямоугольника, основание которого дает интервал радиусов данной фракции, высотой же является величина  $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ , т. е., попросту говоря, содержание данной фракции в системе, выраженное в процентах от общего количества дисперсной фазы, отнесенное к единице интервал радиусов. Если пределы фракции выбраны таким образом, что все фракции выражаются одинаковыми отрезками, т. е. границы фракций взяты через одинаковые расстояния, например, через 1, 2, 5 и т. д. микрон, то основания прямоугольников при построении дифференциальной кривой будут одинаковыми, и высоты прямоугольников будут просто выражать процентное содержание каждой фракции.

На рис. 74 изображена дифференциальная кривая, построенная на этом принципе. Максимум кривой соответствует наиболее вероятным размерам частиц, имеющихся в системе. Напомним, что этот максимум соответствует точке перегиба на суммарной кривой, что следует из теории кривой (см. стр. 94). Вопрос о том, каким образом обводить плавной кривой ступенчатый график, получаемый на основе анализа, обычно решается

на практике следующим путем. Кривую проводят через середины верхних оснований прямоугольников. Ясно, что точность кривой возрастает с уменьшением длины оснований прямоугольников, т. е. с уменьшением величин интервала  $\Delta r$ .

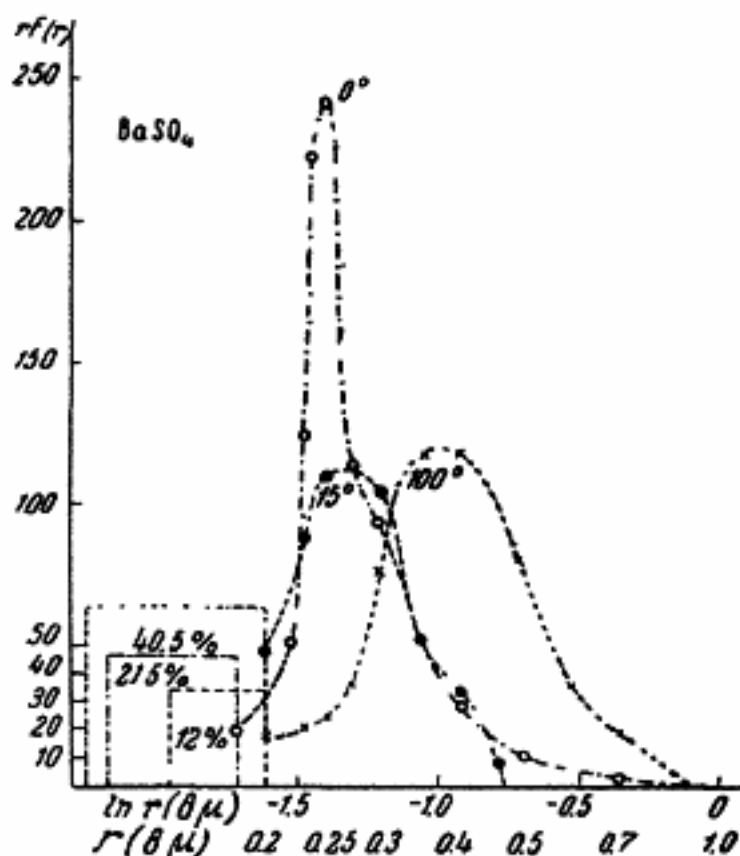


Рис. 75. Способ изображения содержания мелких фракций (по Сведбергу)

Дифференциальную кривую можно получить и непосредственно на основании данных анализа, например, приведенного в начале настоящей главы. В этом случае выбирается какой-либо масштаб площади, например, принимается, что  $100 \text{ мм}^2$  выражает 1% дисперсной фазы. Затем, так же как и в предыдущем способе, строятся прямоугольники, основаниями которых являются пределы размеров частиц, полученных при анализе фракций в избранном масштабе, высота же определяется путем умножения процентного содержания фракции на избранный масштаб площади (в данном случае на 100) и делением полученного результата на длину основания в миллиметрах.

Точность построенной таким образом кривой находится в некоторой зависимости от числа избранных для характеристики системы фракций и естественно увеличивается с увеличением числа фракций.

Другие способы построения дифференциальной кривой упомянуты и объяснены в соответствующем месте.

При невозможности практического определения минимального эквивалентного радиуса, например, в случае окончания опыта до полного оседания суспензии, Оден<sup>12</sup> и Сведберг<sup>9</sup> используют для характеристики содержания фракций с размерами частиц ниже определяемого по кривой оседания  $r_{\min}$  метод квадратов. Для построения квадрата находится, как обычно, численная величина в квадратных миллиметрах, выражающая содержание фракции с минимальными или максимальными размерами частиц, и путем извлечения квадратного корня определяется сторона квадрата. На рис. 75 приведен соответствующий график, взятый из работы Сведберга.<sup>9</sup>

При необходимости построения более компактных кривых распределения применяется, как и в других случаях, полулогарифмическая бумага, причем в логарифмическом масштабе откладываются обычно размеры частиц. Как это ясно из предыдущего (стр. 97), построение такой кривой не вызывает дополнительных трудностей.

#### 4. Определение суммарной и удельной поверхности и числа частиц

В некоторых случаях целью анализа является нахождение величины суммарной или удельной поверхности исследуемого продукта или определение относительного числа частиц различной степени дисперсности. Согласно современным представлениям, поверхность твердых тел покрыта неровностями и субмикроскопическими трещинами, пронизывающими твердое тело. Такого рода неровности обуславливают значительные величины истинных удельных поверхностей у некоторых дисперсных систем (активные угли и пр.) и делают экспериментальную оценку величины поверхности весьма затруднительной. Существующие адсорбционные методы, например, метод Панета — Фаянса, решают этот вопрос лишь частично. Между тем в ряде случаев оценка величины удельной поверхности дисперсной системы дает возможность судить о ее поведении и свойствах в различных условиях технологических процессов. Иногда, например, в случаях обработки строительных материалов, возможно удовлетвориться знанием так называемой кажущейся удельной поверхности системы, определяемой в предположении отсутствия неровностей и трещин на поверхности частиц. При таких определениях не надо забывать, что в расчет принимаются не истинные размеры частиц, а лишь эффективные, т. е. в данном случае эквивалентные радиусы. Это допущение делает результат расчета приближенным, однако при сравнительных определениях подобные расчеты дают важный критерий для суждения о свойствах дисперсных систем.

Определение числа частиц, величины суммарной поверхности, а, следовательно, и величины удельной поверхности дисперсной системы на основании данных седиментометрического анализа производится следующим образом:

Пусть имеется масса  $\Delta m$  частиц дисперсной фазы, полученная отмучиванием из полидисперсной системы (фракция) и содержащая лишь частицы в узком интервале размеров от  $r_1$  до  $r_2$  ( $\Delta r = r_2 - r_1$ ), так что можно принять в качестве среднего радиуса частицы  $r = \frac{r_1 + r_2}{2}$ . Тогда число частиц  $\Delta n$ , содержащихся в этой фракции, будет очевидно равно:

$$\Delta n = \frac{3\Delta m}{4\pi r^3 D}, \quad (161)$$

где  $\frac{4}{3}\pi r^3 D$  — масса отдельной частицы.

Очевидно, что, пользуясь суммарной (интегральной) кривой, полученной в результате седиментометрического анализа полидисперсной системы, мы можем определить процентное содержание частиц по массе  $\Delta Q$  в любом желаемом интервале дисперсности. Ясно, что

$$\Delta Q = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100 \text{ и } \sum \Delta m = m_0.$$

Соответственно легко представить в виде кривых распределения числа частиц и величины парциальных поверхностей фракций. Действительно, принимая во внимание (161)

$$\sum \Delta n = n_0 = \frac{3}{4\pi D} \sum \frac{\Delta m}{r^3}. \quad (162)$$

Для величины суммарной поверхности частиц отдельной фракции имеем:

$$\Delta s = \Delta n \cdot 4\pi r^2 = \frac{3\Delta m}{rD} = \frac{3\Delta \rho}{r}, \quad (163)$$

где  $4\pi r^2$  — поверхность отдельной частицы и  $\Delta \rho$  — суммарный объем частиц данной фракции.

Таким образом, суммарная поверхность всех частиц  $s_0$  системы выразится:

$$s_0 = \sum \Delta s = \frac{3}{D} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta m}{r}. \quad (163a)$$

На основании изложенного, величина удельной поверхности системы также может быть легко определена. Действительно:

$$\bar{S} = \frac{s_0}{v_0} = \frac{3}{100} \cdot \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta Q}{r} \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad (164)$$

где  $\bar{S}$  — удельная поверхность и  $v_0$  — суммарный объем всех частиц с стемы.

Если желательно величину поверхности частиц системы рассчитать на грамм вещества, то

$$\bar{S}_1 = \frac{s_0}{m_0} = \frac{3}{100 D} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta Q}{r} \text{ (см}^2 \text{ г}^{-1}\text{)}. \quad (165)$$

Рассуждая аналогично, легко перейти от дифференциальной кривой распределения массы частиц к кривым распределения числа и поверхности частиц по их размерам. Мы знаем, что  $F(r) dr$  выражает относительное содержание в процентах по массе частиц данной системы с размерами, лежащими в пределах эквивалентных радиусов от  $r$  до  $r + dr$ , т. е.

$$F(r) dr = dQ = \frac{dm}{m_0} \cdot 100. \quad (72)$$

Введем теперь такую новую функцию  $N(r)$ , чтобы  $N(r) dr$  выражало относительное число частиц системы в тех же пределах эквивалентных радиусов. Очевидно, что

$$N(r) dr = \frac{dn}{n_0} \cdot 100. \quad (72a)$$

Для функции  $S(r)$ , выражающей через  $S(r) dr$  величину относительной поверхности частиц в тех же пределах радиусов, имеем аналогично:

$$S(r) dr = \frac{ds}{s_0} \cdot 100. \quad (72b)$$

Но, согласно (72),

$$F(r) = \frac{dQ}{dr} = \frac{dm}{dr} \cdot \frac{100}{m_0}.$$

Очевидно, что

$$\frac{dm}{dr} = \frac{4\pi r^3 D}{3} \cdot \frac{dn}{dr}$$

или

$$\frac{dn}{dr} = \frac{3}{4\pi r^3 D} \cdot \frac{dm}{dr}$$

и

$$\frac{ds}{dr} = \frac{3}{rD} \cdot \frac{dm}{dr}.$$

Таким образом, для функции распределения по числу частиц получаем:

$$N(r) = \frac{3}{4\pi r^3 D} \cdot \frac{dm}{dr} \cdot \frac{100}{n_0} = \frac{3}{4\pi r^3 D} \cdot \frac{dQ}{dr} \cdot \frac{m_0}{n_0}, \quad (166)$$

т. е.

$$N(r) = \frac{3}{4\pi D} \cdot \frac{m_0}{n_0} \cdot \frac{F(r)}{r^3}.$$

Согласно (162),  $\frac{m_0}{n_0}$  вычисляется:

$$\frac{m_0}{n_0} = \frac{4 \cdot 100 \cdot \pi D}{3 \sum \frac{dQ}{r}}.$$



Соответственно для функции распределения по поверхности частиц получаем  $S(r) = \frac{3 m_0}{D s_0} \cdot \frac{F(r)}{r}$ ,

где

$$\frac{m_0}{s_0} = \frac{D}{0.03} \frac{1}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dQ}{r}}. \quad (167)$$

Величина  $r$  в формулах (161—167) представляет собою средний радиус частиц для каждой отдельной фракции с достаточно узким интервалом размеров частиц.

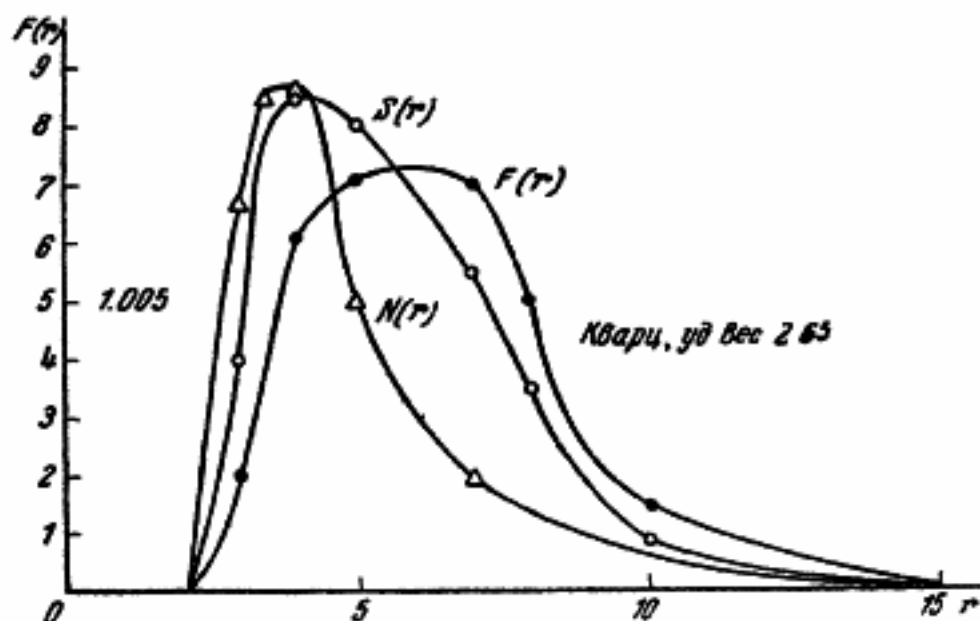


Рис. 76. Кривые распределения по массе, по числу частиц и по величине удельной поверхности

На рис. 76 представлены полученные таким путем графики распределения по массе, по числу частиц и по поверхности частиц одной и той же дисперсной системы. Масштаб  $F(r)$ ,  $N(r)$  и  $S(r)$ , откладываемых по ординатам, взят произвольный, удобный для их сопоставления.

Естественно, что точность расчетов возрастает по мере сужения границ фракций. Особенно это требование должно выполняться при расчетах в высокодисперсной области, поскольку величины удельной поверхности системы, содержащей наряду с грубодисперсными фракциями высокодисперсные частицы, определяются главным образом величиной поверхности и числа высокодисперсных частиц.

Аналогично приведенному расчету можно вычислить относительные числа частиц отдельных фракций, что совершенно очевидно из анализа вышеприведенных расчетных формул.

Мы не касаемся здесь иных методов изображения результатов анализа и различных расчетов, имеющих чаще всего узко специальный характер.

#### Л и т е р а т у р а

1. Г. А. Хан. Опробование и контроль на обогатительных фабриках. М., 1944.
2. Таггарт. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. III. Опробование и испытание. М. — Л. — Новосибирск, 1933.
3. Н. Гесснер. Die Schlämmanalyse. Leipzig, 1931, S. 166.
4. П. А. Ребиндер. Исследования по прикладной физико-химии суспензий. Сб. Исследования по физико-химии технических суспензий, под ред. П. А. Ребиндера, М., 1933, с. 7; см. там же статьи Е. В. Халапсиной, Н. Н. Серб-Сербиной, Е. К. Венстрем и Е. М. Зверевой, П. А. Ребиндера и Н. Н. Серб-Сербиной.
5. П. А. Ребиндер. Изв. АН СССР, ОМОН, хим. серия, № 5, 639, 1936.
6. П. А. Ребиндери Е. К. Венстрем, Журн. физ. хим., 1, 163, 1930; 2, 293, 1931; Koll. Z., 53, 145, 1930; П. А. Ребиндер. Журн. физ. хим., 1, 533, 1930; П. А. Ребиндери Н. Н. Серб-Сербина, там же, 2, 768, 1931; Ребиндери Трапезников. Журн. физ. хим., 12, 573, 1938, и др.
7. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, М., 1940.
8. Н. А. Фигуровский и В. Н. Розанова. Журн. физ. хим., 14, 73, 1940; Acta physicochimica URSS, 11, 361, 1939.
9. Т. Сведберг. Коллоидная химия. М., 1930, с. 135 и 136.
10. Н. Rinde. The Distribution of the Sizes of particles in Gold Sols. Diss., Upsala, 1928, p. 50.
11. G. Krauss. Kolloidchem. Beih., 25, 299, 1937.
12. S. Odén. Sedimentation analysis and its application; J. Alexander. Coll. Chemistry, 1, 861, 1926.
13. Н. А. Фигуровский. Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий. М., 1939, с. 137.
14. И. Н. Путилова. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., 1943, с. 198.
15. Schloesing. Compt. Rend., 186, 1608, 1903; 187, 369, 1903.
16. Н. Rinde. См. <sup>10</sup>, p. 45.
17. Н. А. Фигуровский. См. Современные методы исследования физико-химических свойств почв. Т. IV, вып. 1 под ред. И. Н. Антипова-Каратаева. Изд. АН СССР, 1945, с. 20.
18. Н. А. Фигуровский. Седиментометрический анализ суспензий и эмульсий и его применение для контроля производства. Труды Всес. конф. по аналитич. химии, т. II, 1943, с. 299.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА

## Глава I

## СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭМУЛЬСИЙ

Количественная оценка степени дисперсности и характера распределения частиц внутренней фазы эмульсии может быть произведена различным путем. Обычно применяются микроскопические измерения шариков внутренней фазы эмульсии, причем производится подсчет числа шариков различных размеров. Как уже указывалось выше при обсуждении микроскопического метода дисперсионного анализа, этот метод не может дать во всех случаях истинной картины распределения, поскольку фактическому измерению подвергается весьма незначительная доля имеющихся в данной эмульсии частиц. Помимо этого при микроскопическом исследовании эмульсии возможны ошибки двух родов: а) вследствие испарения дисперсионной среды эмульсии в процессе ее наблюдения и б) вследствие деформации шариков эмульгированной фазы покровным стеклом при его применении в процессе исследования. Таким образом, микроскопическое определение дисперсности шариков эмульсии и нахождение их функции распределения весьма ненадежны.

Возможности построить прибор для седиментометрического анализа эмульсий использованы до сих пор в нескольких направлениях. Во-первых, созданы приборы, основанные на принципе аппарата Вигнера, во-вторых, для анализа эмульсий пытались применять поплавокные приборы. Особенности исследования эмульсий обусловили введение в обычно применяемую для анализа суспензий аппаратуру некоторых, впрочем незначительных, изменений. Можно сказать, однако, что практическая значимость большинства применявшихся до сих пор седиментометрических приборов для анализа эмульсий в общем весьма невелика.

Процесс расслоения эмульсий идет аналогично процессу седиментации суспензий. Разница заключается лишь в том,

что отделяющаяся при расслоении эмульсии фаза большей частью не седиментирует, а всплывает. Во многих случаях при этом происходит слияние шариков (коалесценция), и вместе с тем не наблюдается полного разделения фаз. Часто всплывающие шарообразные частицы сохраняют свою степень дисперсности, образуя так называемые сливки на поверхности отстоявшейся эмульсии. Ввиду значительно меньшей разницы плотностей внешней и внутренней фаз эмульсий по сравнению с равностью плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды у суспензий, чувствительность аппаратуры вигнеровского типа и поплавковых приборов в применении к эмульсиям оказывается еще меньшей, чем у обычных седиментометров для исследования суспензий.

В литературе описаны два прибора вигнеровского типа для седиментометрического анализа эмульсий. Простейшим из них является прибор Гана.<sup>1</sup> Принцип его работы вполне понятен из рис. 77. Отсчетная трубка припаяна в верхней части цилиндра для отстаивания. Это необходимо в целях увеличения чувствительности прибора, так как всплывающая фаза, собираясь в сравнительно тонком слое в верхней части прибора, лишь незначительно изменяет гидростатическое давление столба жидкости. Из-за своей низкой чувствительности прибор Гана не получил почти никакого распространения в практике.

Несколько лучше работает второй прибор (рис. 78) такого же типа, предложенный Кремером и Штаммом.<sup>2</sup> Отсчетная трубка поставлена в этом приборе еще выше, чем в приборе Гана, и имеет наклон, увеличивающий точность отсчета и чувствительность прибора в целом. Однако и этот прибор оказывается недостаточно чувствительным, и поэтому основные недостатки прибора Гана должны быть полностью отнесены и к нему.

Трудность работы с описанными приборами осложняется еще и тем, что в отсчетную трубку во время опыта часто попадает эмульсия, и, наоборот, жидкость из отсчетной трубки переходит в цилиндр для отстаивания. При выполнении анализа приходится соблюдать особую предосторожность во время наполнения прибора и применять точно отмеренные количества жидкостей, установленные предварительными опытами.

Применение для седиментометрического анализа эмульсий поплавковых приборов (весы Мора) избавляет от некоторых экспериментальных трудностей в этом отношении. Однако сравнительно низкая чувствительность такого рода приборов и неудобства, вызываемые наличием поплавка внутри эмульсии (прилипание шариков внутренней фазы к поплавку, колебания

положения поплавка во время опыта в эмульсии, особенно сильные при применении весов Мора, и пр.), приводят к серьезным экспериментальным осложнениям. Удобнее других приборов для исследования эмульсий из этой группы оказы-



Рис. 77. Прибор для изучения скорости расслоения эмульсий по Гану

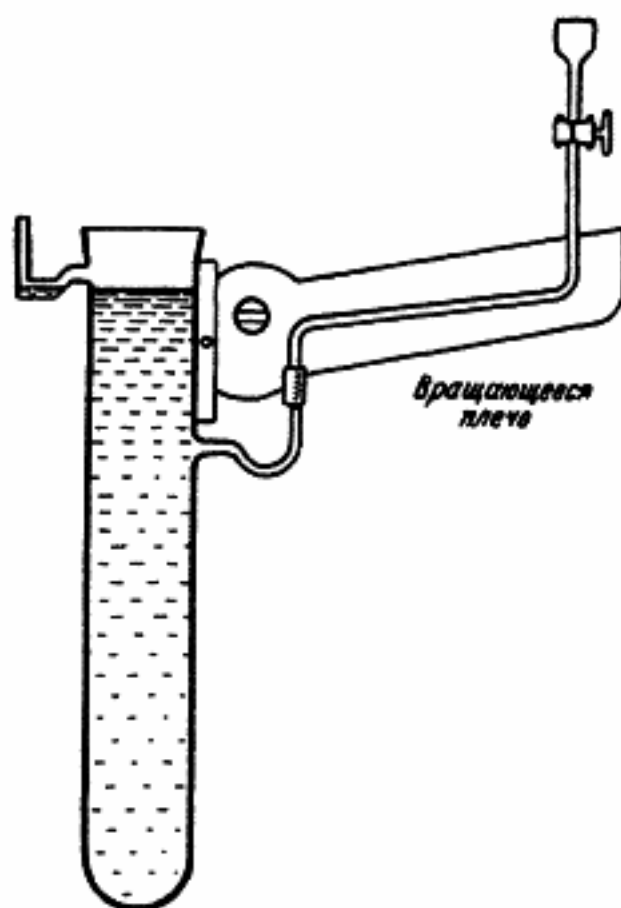


Рис. 78. Прибор Кремера и Штамма

вается седиментометр, предложенный автором этих строк,<sup>3</sup> состоящий из поплавка, подвешенного внутри эмульсии к концу тонкого стеклянного шпнца (см. выше). В этом приборе полностью исключены колебания поплавка во время анализа.

Этими приборами в сущности и исчерпывается вся седиментометрическая аппаратура для исследования эмульсий, применявшаяся до последнего времени. Некоторые простейшие приемы исследования (пипеточный метод, отстаивание эмульсий) применимы лишь для полуколичественной характеристики дисперсности и поэтому не могут идти в счет. Очевидно, что отыскание

более удобной и чувствительной методики седиментометрического исследования эмульсий является одной из важных и первоочередных задач дисперсионного анализа.

Несколько лет назад автором этих строк предложен для седиментометрического исследования эмульсий прибор, основанный на применении весов.<sup>3</sup> Принцип работы прибора состоит в следующем: к концу коромысла (шпица) стеклянных или кварцевых весов (стр. 195) подвешивается на тонкой нити колпачок (колокол), помещаемый в эмульсию вблизи ее поверхности. По мере расслоения эмульсии шарики эмульгированной фазы, поднимаясь, попадают под колокол и вызывают появление некоторой силы, стремящейся вытолкнуть его из эмульсии. Так как величина этой выталкивающей силы пропорциональна количеству сливок, скопившихся под колпачком, то метод оказывается вполне аналогичным весовому методу седиментометрического анализа и применим во всех видоизменениях этого метода. При помощи описанного прибора, изображенного на рис. 79, легко найти функцию распределения, величину удельной поверхности и установить другие показатели, связанные с устойчивостью эмульсий. В качестве расчетной высоты отстаивания (вместо высоты оседания в седиментометрическом анализе суспензий) в данном случае берется расстояние от дна цилиндра для отстаивания до плоскости дна колпачка.

Толщина стеклянного или кварцевого коромысла выбирается таким образом, чтобы его прогиб в конце анализа не превышал 0.5—1 см. Колпачок лучше всего делать из тонкого стекла. Необходимо стремиться к тому, чтобы он имел минимальный вес. Диаметр колпачка выбирается в зависимости от устойчивости исследуемой эмульсии, определяющей избираемую при анализе высоту отстаивания. Следует заметить, что применение колпачков с широким диаметром предпочтительнее, чем с узким, так как чувствительность прибора в случае широких колпачков естественно возрастает.

К колпачку может быть припаяна тонкая палочка с крючком, за который он подвешивается к нити. Применение тонкой нити вместо проволоки необходимо потому, что в начале анализа следует полностью удалить из-под колпачка воздух. Таким образом, колпачок погружается в эмульсию тыльной стороной и, как только воздух вышел, переворачивается и подвешивается. В случае исследования эмульсий с небольшими концентрациями эмульгированной фазы применяется цилиндрический колпачок высотой около 1 см. При более высоких концентрациях внутренней фазы, в особенности при необходимости выбора значительных высот отстаивания  $H$ , когда в про-



цессе опыта появляется опасность заметного влияния толщины отслоившегося продукта на точность отсчета расчетной высоты отстаивания, применяется конусообразный колпачок (рис. 79). Эта форма колпачка имеет то преимущество, что отслоившийся продукт, количество которого, естественно, пропорционально площади отверстия колпачка, при попадании внутрь распределяется на большей площади дна колпачка, образуя, таким

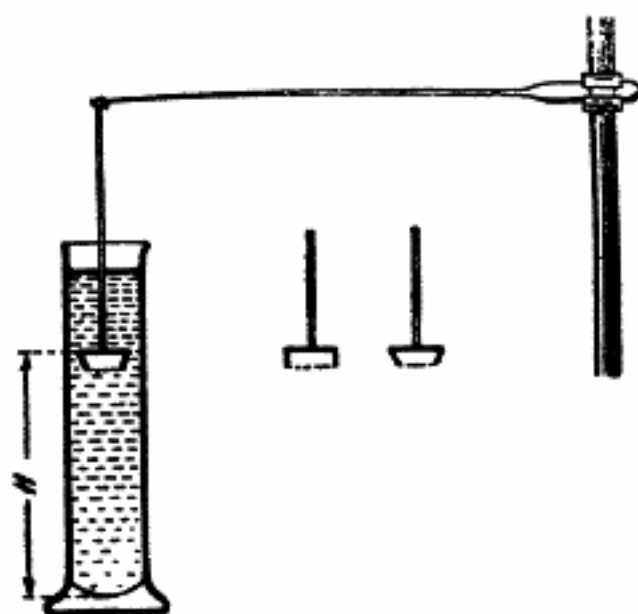


Рис. 79. Весы для седиментометрического анализа эмульсии (Н. А. Фигуровский)

образом, сравнительно тонкий слой сливок под колпачком. При соотношении площади отверстия и площади дна колпачка, как 1:2, соответственно уменьшается толщина слоя под конусообразным колпачком по сравнению с цилиндрическим.

Опыт отстаивания с целью получения кривой распределения ведется следующим образом: в цилиндр или обыкновенный широкий стакан наливается исследуемая эмульсия, разбавленная до небольшой концентрации внутренней фазы (1—5%). Перед опытом эмульсия хорошо размешивается. Высота слоя расслаивания имеет значение с точки зрения желательной продолжительности опыта и варьируется в зависимости от степени дисперсности и разности плотностей фаз. Быстро расслаивающиеся эмульсии выгодно исследовать в высоких цилиндрах, помещая поплавок недалеко от поверхности эмульсии; медленно расслаивающиеся эмульсии, наоборот, целесообразно анализировать при малых высотах расслаивания. Применение концентрированных эмульсий связано с возможностью ошибок,

вызываемых влиянием шариков внутренней фазы друг на друга при их совместном движении вверх.

Колпачок помещается в эмульсию немедленно после прекращения перемешивания. Необходимо следить за тем, чтобы под колпачок не попал воздух, не только потому, что его наличие ведет к неправильному определению расчетной высоты отстаивания, но главным образом в связи с тем, что подъемная сила отслоившегося продукта под колпачком меняется при наличии воздуха и не может быть принята за критерий количества отслоившегося продукта. Как только колпачок подвешен к коромыслу вышеописанным способом, при помощи отсчетного микроскопа фиксируется начальное положение конца коромысла весов и одновременно включается секундомер. Отсчеты положения коромысла производятся так же, как и в случае седиментометрического анализа суспензий, через произвольные промежутки времени, постепенно увеличивающиеся по мере отслаивания продукта.

Получаемая на основании данных опыта кривая расслаивания в зависимости от времени вполне аналогична кривой седиментации суспензии, и ее графический расчет с целью нахождения функции распределения не представляет никаких затруднений. Входящая в формулу Стокса для расчета радиусов шариков величина

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2|(D-D')|g}}$$

вычисляется обычным путем или с поправкой по Рибчинскому и Гадамару <sup>4</sup> (см. стр. 81), причем разность плотностей фаз всегда берется положительной, независимо от того, какая из фаз эмульсии будет иметь большую плотность — внутренняя или внешняя.

Первые исследования дисперсности и распределения по размерам шариков эмульсий при помощи описанного прибора были выполнены автором совместно со Смирновой в Коллоидно-электрохимическом институте Академии Наук СССР. Опыты велись с эмульсиями, полученными путем постепенного прибавления бензола к 10 мл водного раствора эмульгатора при интенсивном размешивании при помощи винтовой мешалки. Полученные концентрированные эмульсии, содержавшие от 60 до 95% внутренней фазы, разбавлялись водой до содержания бензольной фазы около 5% и подвергались исследованию описанным методом. Исследования велись в цилиндре диаметром 5 см.

Колпачок применялся латунный, цилиндрической формы, диаметром 1.3 см и высотой около 2 см.

На рис. 80 изображены кривые отстаивания эмульсий, полученных разбавлением исходных концентрированных систем с различным содержанием бензола. В качестве эмульгатора

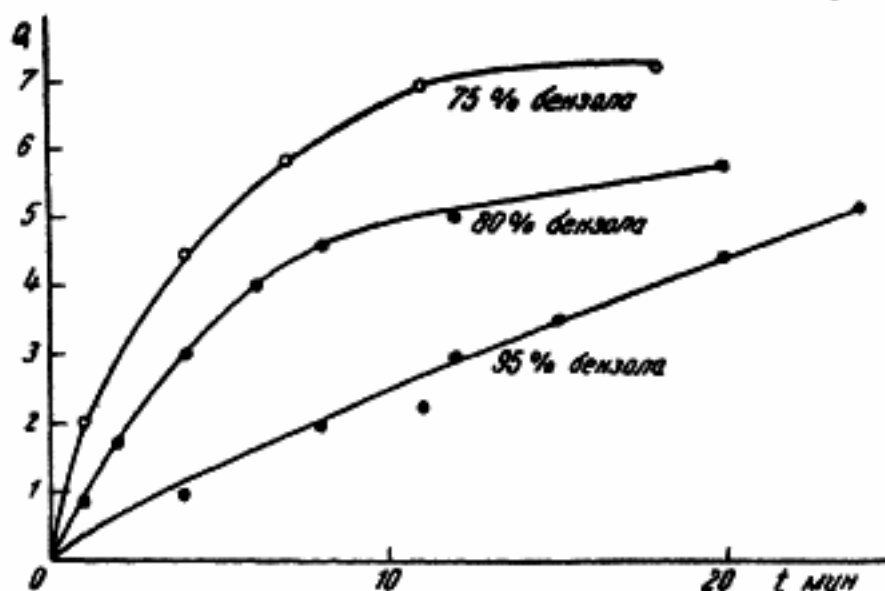


Рис. 80. Кривые отстаивания эмульсий (бензол в воде)

применялся олеат натрия. Из графика видно, что наиболее высокодисперсными оказываются эмульсии, полученные разбавлением максимально концентрированной исходной системы, содержащей 95% эмульгированного бензола. Из кривых отстаивания, изображенных на рис. 80, очевидно также, что максимум на кривой распределения смещается в сторону мелких частиц по мере возрастания концентрации эмульгированной фазы в исходных эмульсиях. Мы не можем останавливаться здесь на объяснении причин такого поведения эмульсий.

Подробные исследования физико-химических свойств эмульсий описанным методом выполнены Ареншайн и описаны в ее кандидатской диссертации.<sup>5</sup> В частности, подробно выяснена зависимость характера распределения шариков эмульсии по размерам в зависимости от концентрации эмульгатора, в качестве которого применялось натровое олеиновое мыло. Автором показано, что в области малых концентраций эмульгатора, увеличение его содержания в системе приводит к резкому повышению дисперсности внутренней фазы эмульсий, причем особенно резкий скачок во всех случаях наблюдается в области

концентраций от 0.05 до 0.2% эмульгатора. В качестве иллюстрации приводим одну из диаграмм, полученных Ареншайн и показывающих количественное изменение распределения эмульсии толуола в воде в присутствии различных количеств эмульгатора — олеата натрия (рис. 81).

В заключение укажем, что работа с описанным прибором не представляет никаких экспериментальных трудностей и не

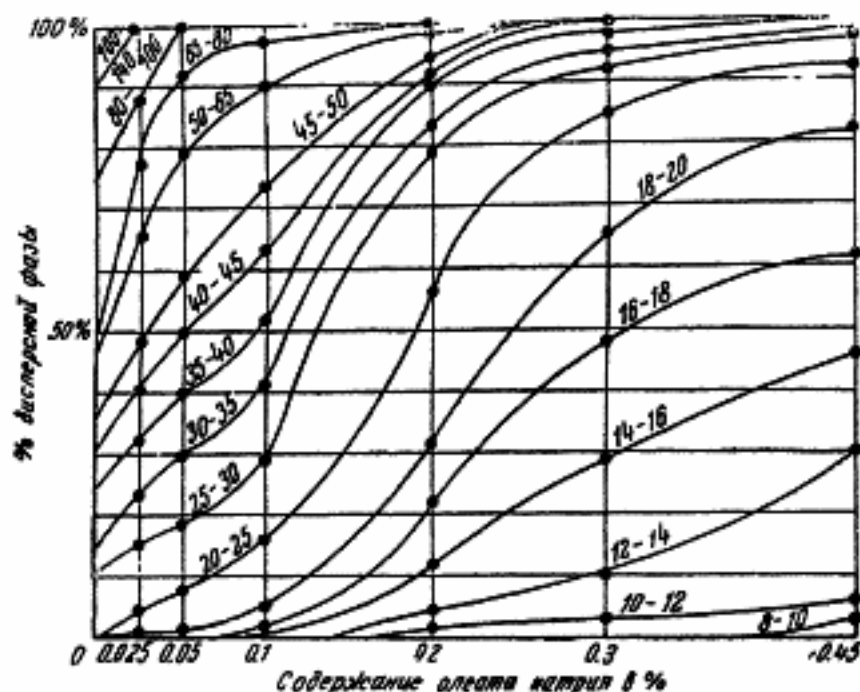


Рис. 81. Изменение дисперсности эмульсий (толуол в воде) в зависимости от концентрации эмульгатора (по Е. В. Ареншайн)

требует специальной подготовки аналитика. По сравнению с другими вышеописанными приборами для исследования эмульсий весы с колпачком обладают целым рядом преимуществ, в особенности, точностью работы, простотой и удобством в обращении и надежностью получаемых результатов. В случае отсутствия в лаборатории отсчетных микроскопов можно работать и с обыкновенным школьным микроскопом, снабженным окулярной шкалой, или пользоваться другими приспособлениями, позволяющими производить отсчет положения конца коромысла весов в процессе опыта (например, оптическим и пр.).

## Глава 2

## ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕНТРИФУГ ДЛЯ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В предыдущем изложении мы неоднократно останавливались на вопросах экспериментальных возможностей дисперсионно-аналитического исследования высокодисперсных систем. С этой точки зрения выше были рассмотрены некоторые методы дисперсионного анализа, не связанные с седиментацией частиц, а также возможности седиментометрического исследования высокодисперсных систем.

На основании изложенного можно сказать, что формально возможности дисперсионной характеристики высокодисперсных систем достаточно широки и разнообразны по своим физическим принципам. Вместе с тем необходимо констатировать крайнюю ограниченность выбора методов, практически пригодных для исследования таких систем. Заметим еще раз, что границей применимости седиментометрического анализа (в его обычных формах) в высокодисперсной области является размер частиц около  $1 \mu$  при средних значениях плотностей материала дисперсной фазы.

Среди специальных приемов дисперсионного исследования высокодисперсных систем в течение последних десятилетий особое значение приобрел центрифугальный седиментометрический анализ. Центрифуга — давно известный и широко применяющийся в производстве и лаборатории аппарат. Однако еще сравнительно недавно центрифугами пользовались почти исключительно для отделения тонких частиц, взвешенных в жидкостях, и для обезвоживания различных материалов. Применение центрифуг для дисперсионных измерений ограничивалось лишь качественными приемами, связанными с фиксированием скорости осветления центрифугируемой пробы.

Перрен в 1907 г. впервые использовал центрифугу<sup>6</sup> для дисперсионного фракционирования твердых эмульсий гуммигута и мастики в связи с опытами по седиментационному равновесию и определению константы Авогадро. Думанский<sup>7</sup> вместе с сотрудниками в 1913 г. пытался применить центрифугу для определения величины гидратированных коллоидных частиц серебра. В последующее время центрифуга применялась некоторыми авторами для сравнительной оценки степени дисперсности и устойчивости различных высокодисперсных систем, в частности кубовых красителей.

Значение центрифугальных определений дисперсности в полной мере было оценено лишь благодаря многолетним работам Сведберга и его сотрудников.<sup>8</sup> В 1923 г. Сведберг и Никольс<sup>8</sup> построили первую центрифугу для дисперсионно-аналитических целей, основанную на оптическом принципе (см. ниже). Центробежное ускорение, которое давал этот прибор, превышало земное ускорение лишь в 150 раз ( $G=150g$ ). Опыты, выполненные при помощи этой первой центрифуги, имели целью изучение условий дисперсионного анализа высокодисперсных систем этим путем. В результате долголетних работ с использованием аппаратуры различной мощности Сведберг<sup>8</sup> выяснил, что для достижения достаточной степени точности при определении размеров частиц при помощи центрифуг необходимо добиться правильной и регулярной седиментации в центробежном поле, исключить влияние конвекционных потоков на оседание частиц и обеспечить полное постоянство температуры в процессе центрифугирования.

Опыты Сведберга и Ринде<sup>8</sup> показали, что для исключения конвекционных потоков внутри вращающейся пробы последняя должна быть помещена в кювету, имеющую форму усеченного сектора (так как все частицы оседают радиально), причем кювета должна быть небольшой и полностью закрытой. Трение окружающего воздуха должно быть по возможности уменьшено, и образующееся в помещении для ротора тепло должно отводиться. Уже в 1924 г. было найдено, что при выполнении этих условий возможно осуществить свободные от ошибок седиментометрические определения в центробежном поле, в 5000 раз превышающем поле земного тяготения (скорость вращения  $\cong 10\ 000$  оборотов в 1 мин. при действующем радиусе 45 мм).

Новые приборы, введенные в практику Сведбергом, получили название ультрацентрифуг, причем Сведберг подчеркивает,<sup>8</sup> что этот термин предложен им для обозначения приборов, при помощи которых возможно количественное исследование седиментации в центробежном поле. Обычные центрифуги, дающие высокие скорости вращения, но непосредственно не применимые для количественных седиментометрических определений, носят в настоящее время название суперцентрифуг. Это последнее название введено американской компанией Шарплеса.

При помощи ультрацентрифуги, начиная с 1925 г., Сведбергу с сотрудниками удалось выполнить многочисленные и весьма ценные исследования по определению молекулярных весов различных высокомолекулярных веществ, и в особенности белков. Естественно, что для осуществления подобных определений потребовалось создать аппараты с высокими скоростями вращения. Уже в 1928 г. была достигнута скорость



вращения ультрацентрифуг в 12 000 оборотов в 1 мин., в 1933 г. — в 18 000 оборотов в 1 мин., что соответствовало центробежному ускорению, в 19 000 раз превышающему земное ускорение. Эти приборы были построены при использовании принципа прямого привода от мотора через зубчатую передачу.

Использование привода от масляной турбины дало возможность значительно превайти эти скорости. Уже в 1925—1926 гг. Люншторм и Лисгольм<sup>8</sup> достигли этим путем 100 000-кратного превышения силы земного тяготения при скорости вращения 45 000 оборотов в 1 мин. и при среднем радиусе ротора 52 мм. Высота исследуемого слоя раствора была равна 12 мм.

Дальнейшие усовершенствования конструкции и подбор подходящих высокопрочных материалов для изготовления ротора позволили достигнуть феноменальных скоростей вращения и величин центробежных ускорений. В 1933 г. было получено центробежное ускорение в 400 000 *g*, а при уменьшении радиуса ротора до 36 мм и высоты слоя исследуемого раствора до 8 мм. Летом 1934 г. были выполнены измерения в полях, в 900 000 раз превышающих поле земного тяготения. Применявшиеся при этом роторы взрывались уже после нескольких опытов. Некоторое улучшение конструкции при выборе среднего действующего радиуса вращения в 32,5 мм дало возможность выполнения регулярных измерений в поле в 750 000 *g*.

Следует отметить, что выполненные Сведбергом и его сотрудниками измерения в приборах с малыми высотами слоя и малыми средними радиусами вращения проб в весьма интенсивных центробежных полях оказались менее точными по сравнению с измерениями, выполненными в менее интенсивных полях при сравнительно больших размерах ротора, обеспечивающих достаточное удаление вращающейся пробы от центра вращения и достаточную высоту слоя пробы. Поэтому при стандартных определениях Сведберг и его сотрудники пользовались приборами с роторами сравнительно больших размеров.

Не касаясь здесь результатов измерений, выполненных Сведбергом и его сотрудниками, подробно приводимых в соответствующих руководствах, в особенности в монографии Сведберга и Педерсена,<sup>9</sup> укажем, что в настоящее время техника центрифугирования достигла высокого совершенства, и ультрацентрифуга, внедряясь в практику лабораторного исследования, постепенно становится необходимым и распространенным прибором современной научной физико-химической лаборатории.

Современные ультрацентрифуги представляют собой весьма сложные устройства, отличающиеся высокой точностью обработки отдельных деталей, в особенности ротора. Для нас представляет интерес принцип конструкции отсчетного узла, т. е. оптического устройства, при помощи которого осуществляется фиксация скорости оседания дисперсной фазы, иначе сказать, изменения концентрации центрифугируемого раствора по высоте кюветы в процессе опыта.

В первых образцах ультрацентрифуг применялось устройство, основанное на определении абсорбции света изучаемым раствором в процессе центрифугирования. Изучаемый раствор помещался в кварцевую кювету, имеющую форму сектора. Свет определенной длины волны и постоянной интенсивности (обычно от ртутной лампы) проходил через кювету и попадал в фотографическое устройство на пластинку. Через определенные промежутки времени вращения производились фотоснимки на одной и той же пластинке, фиксирующие изменения, происшедшие в растворе в процессе вращения. После окончания опыта кювета последовательно

наполнялась растворами того же самого исследуемого вещества различной концентрации, и на пластинке (той же самой) производились снимки так называемой концентрационной шкалы при одинаковой во всех случаях экспозиции. Затем пластинка проявлялась, фиксировалась и сушилась и в таком виде обрабатывалась, т. е. изучалась фотометрически для определения значений концентраций раствора в зависимости от высоты слоя раствора в времени вращения.

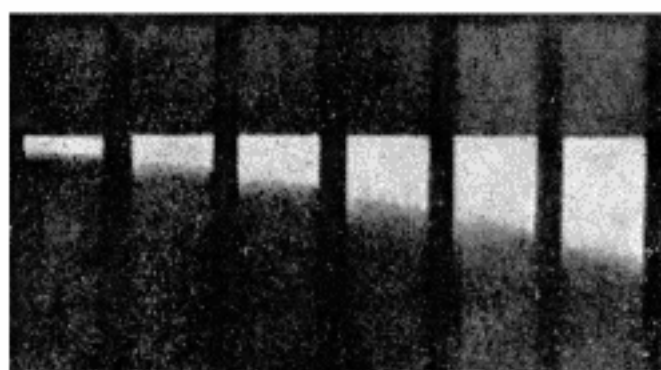
На полученном в результате всех этих операций негативе имеются две серии снимков (см. рис. 82). Одна серия относится к раствору определенной концентрации, центрифугированному длительное время, в котором в процессе вращения изменялась концентрация дисперсной фазы по высоте. Другая серия — концентрационная шкала — представлена на снимках рядом прямоугольников с различной интенсивностью почернения. Каждый из снимков первой серии имеет окраску, неодинаковую по высоте и свидетельствующую о наличии в исследуемом растворе изменений концентрации вследствие оседания. Как видно из рис. 82, можно в общем говорить, что через некоторое время вращения в растворе образуются зона осветления, зона постепенного увеличения концентрации и, наконец, зона высокой концентрации вблизи дна кюветы. Остается при помощи микрофотометра измерить интенсивность окраски по высоте каждого из снимков и путем сравнения со снимками концентрационной шкалы определить изменение концентрации раствора по высоте, соответствующее данному моменту вращения. Результат опытов изображается рядом кривых (рис. 82, внизу) распределения концентрации по высоте, на основании которых рассчитываются размеры частиц или определяется молекулярный вес изучаемого коллоида.

В последующих образцах ультрацентрифуг принцип абсорбции света пришлось заменить более сложным для практического осуществления принципом рефракции света изучаемым раствором. Этот переход оказался необходимым вследствие того, что многие из подлежащих изучению растворов бесцветны и не могут дать достаточно отчетливой картины на фотопластинке. Подробные сведения о такого рода устройствах приведены в книге Сведберга и Педерсена.<sup>9</sup>

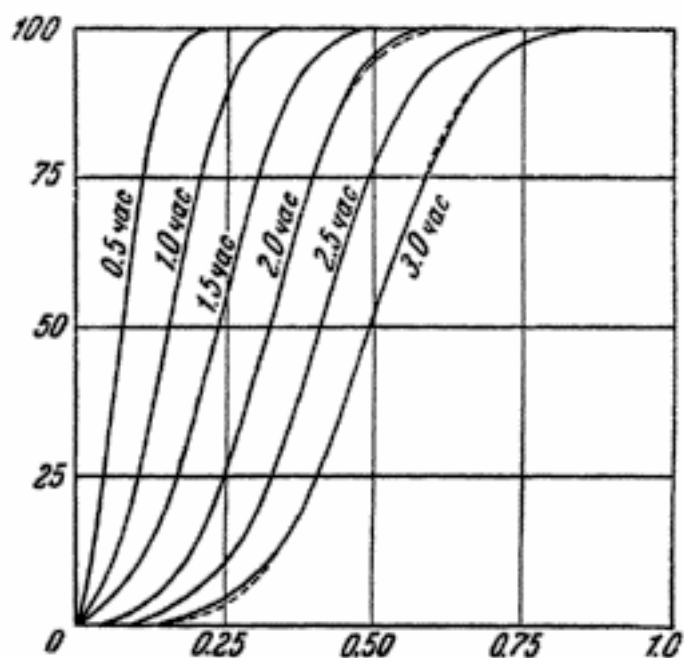
Можно было бы не останавливаться на недостатках описанного оптического устройства, если бы мы не имели намерения описать в дальнейшем совершенно иной принцип фиксирования скорости оседания суспендированного продукта.

Основными недостатками оптических ультрацентрифуг являются: 1) неприменимость законов Ламберта-Бэра и Рэлея к растворам полидисперсных высокомолекулярных и коллоидных систем и, тем более, к грубодисперсным суспензиям и эмульсиям, что уже отмечалось выше (глава 4); ошибки, связанные с допущением применения этих законов к дисперсным системам, большей частью не могут быть учтены; 2) возможность ошибок при фотографировании вращающейся кюветы, связанных с неоднородностью светочувствительного слоя фотографической пластинки, с ошибками в экспозиции, проявлении, и т. д.; 3) возможность ошибок при фотометрировании снимков для установления распределения концентрации исследуемого вещества по высоте кюветы.

$\frac{8}{8}$     $\frac{7}{8}$     $\frac{6}{8}$     $\frac{5}{8}$     $\frac{4}{8}$     $\frac{3}{8}$     $\frac{2}{8}$     $\frac{1}{8}$



0.5   1.0   1.5   2.0   2.5   3.0 *часы*



*Рис. 82.* Принципы расчета распределения концентрации дисперсной фазы по высоте кюветы при центрифугировании по Сведбергу

Оставляя в стороне вопрос об оценке влияния всех этих источников ошибок на результат определений, укажем, что описанный Сведбергом и его сотрудниками единственный и широко применяемый на практике способ фиксации кинетики оседания дисперсных систем в центробежном поле, повидимому, не может считаться лучшим из возможных способов.

Область дисперсности, в которой производились исследования Сведберга и его многочисленных сотрудников, и весьма важные для науки результаты, полученные ими, отчасти связаны с теми возможностями, которые представляет для исследования оптический метод ультрацентрифугирования. Действительно, если бы попытаться на оптическом принципе построить центрифугу для исследования дисперсности коллоидных металлов и, тем более, грубодисперсных систем, то можно заранее сказать, что такой прибор не мог бы дать сколько-нибудь надежных результатов по вышеперечисленным соображениям. Таким образом, на примере ультрацентрифуги Сведберга можно проиллюстрировать вынужденное, целиком связанное с возможностями метода, направление исследования высокомолекулярных соединений, которое в течение четверти века приковывало к себе внимание всей науки, захватив в свою орбиту крупнейшие научные школы и выдающихся исследователей.

Рассмотрим некоторые теоретические вопросы, связанные с выполнением центрифугального седиментометрического анализа. Найдем прежде всего уравнение, при помощи которого было бы возможно рассчитать размеры частиц по скорости их оседания в центробежном поле.

Само собой понятно, что условия оседания частиц в центробежном поле будут отличны от условий седиментации в поле земного тяготения. Интенсивность центробежного поля, как известно, зависит прежде всего от угловой скорости вращения, которую мы обозначим через  $\omega$ , во-вторых, от расстояния  $x$  оседающей частицы от центра вращения. Таким образом, частица в центробежном поле движется с возрастающей, т. е. переменной, скоростью  $\frac{dx}{dt}$ , удаляясь постепенно от центра вращения.

Сопротивление среды передвигающейся под влиянием центробежной силы частице, очевидно, так же, как и в случае седиментации в поле земного тяготения, равно:

$$W = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (168)$$

Сила, под влиянием которой частица передвигается в центробежном поле, очевидно, будет

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') \omega^2 x. \quad (169)$$

Приравнивая эти силы, получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^3 (D - D') \omega^2 x}{9\eta},$$

откуда

$$\frac{dx}{x} = \frac{2r^3 (D - D') \omega^2}{9\eta} \cdot dt. \quad (170)$$

Интегрируя в пределах от  $x_1$  до  $x_2$ , где  $x_1$  — расстояние от центра вращения до поверхности суспензии, а  $x_2$  — расстояние от центра вращения до дна кюветы, и от  $t_1$  до  $t_2$ , получаем

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^3 (D - D') \omega^2 (t_2 - t_1)}{9\eta}, \quad (171)$$

или

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2 (D - D') \omega^2 (t_2 - t_1)}}. \quad (171a)$$

Это уравнение дано Тальбо,<sup>9</sup> Сведбергом<sup>8</sup> и Ринде.<sup>10</sup> Пользуясь им, можно вычислить размеры частиц, если известно время, в течение которого частица проходит расстояние от поверхности суспензии до дна кюветы при данной скорости вращения, т. е. расстояние  $x_2 - x_1$ .

Входящая в уравнение (170) величина

$$\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x} = \frac{2r^3 (D - D')}{9\eta} = S$$

носит, согласно Сведбергу,<sup>8</sup> название седиментационной константы, характеризующей условия оседания частиц определенных размеров в центробежном поле определенной интенсивности. Эта константа в соответствии с (171) равна

$$S = \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 (t_2 - t_1)}.$$

Очевидно, что следующим путем возможно приблизительно вычислить значение этой константы

$$\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x} = \frac{2(x_2 - x_1)}{(x_1 + x_2)\omega^2(t_2 - t_1)}. \quad (172)$$

Сведберг<sup>8</sup> указывает, что в случае, если  $\frac{x_2}{x_1} < 1.4$ , ошибка в расчете размеров частиц по уравнению (171) при таком способе приближенного вычисления седиментационной константы не превышает 1%, т. е. не выходит из пределов ошибок опыта, которые обычно оцениваются приблизительно в 2%. Это обстоятельство не только значительно облегчает расчеты, но и указывает на целесообразную конструкцию прибора. Действительно, наиболее точные результаты седиментометрического анализа при помощи центрифуги могут быть получены, очевидно, при применении кювет относительно малой длины, расположенных притом на возможно большем удалении от центра вращения. Таким образом, применение центрифуг с роторами больших диаметров (до 1 м) является наиболее целесообразным с точки зрения точности анализа и простоты расчетов его результатов.

Входящая в уравнения (169—172) величина угловой скорости  $\omega$  может быть вычислена по формуле

$$\omega = \frac{2\pi n}{60},$$

где  $n$  — число оборотов.

Для сопоставления достигаемого при центрифугировании центробежного ускорения с ускорением земного тяготения воспользуемся следующим простым рассуждением.

Очевидно, что угловая скорость представляет собой линейную скорость  $v$  вращающейся точки, удаленной на расстояние  $x$  от центра вращения, т. е.

$$\omega = \frac{v}{x}.$$

Тогда центробежное ускорение  $C$  можно выразить

$$C = \frac{v^2}{x}.$$

Так как  $v = \omega x$  и  $v^2 = \omega^2 x^2$ ,



то

$$C = \omega^2 x.$$

Таким образом, для центрифуги с 4000 оборотов в 1 мин. и для точки, удаленной на расстояние 15 см от центра вращения, центробежное ускорение превышает земное в

$$\left( \frac{2\pi \cdot 4000}{60} \right)^2 \cdot \frac{15}{981} = 3250 \text{ раз.}$$

Практически определение размеров частиц при помощи центрифуги можно осуществить различными путями. Легче всего получить представление о размерах частиц монодисперсных систем, наблюдая, например, за скоростью передвижения границы осветления. При исследовании полидисперсных систем этот прием неприменим, и в лучшем случае, если граница осветления не расплывчата, при помощи такого наблюдения можно определить размеры минимальных частиц, присутствующих в суспензии.

Более важный для науки метод исследования монодисперсных систем (высокомолекулярных соединений, белков, протеинов и пр.) был использован Сведбергом для определения молекулярного веса этих веществ. Этот метод состоит в наблюдении так называемого седиментационного равновесия (равновесия оседания). Как известно, под действием силы тяжести и противодействующей ей диффузии высокодисперсные частицы через некоторое время спокойного оседания располагаются в суспензии по высоте так, что плотность слоя суспензии (или числа частиц в отдельных тонких слоях) с высотой изменяется по гипсометрическому закону Лапласа. Этим приемом воспользовался в свое время Перрен для определения числа Авогадро, подсчитав числа частиц эмульсии гуммигута, достигшей седиментационного равновесия.

Не касаясь здесь теории этого вопроса, имеющей специальный характер и не относящейся к интересующей нас области, укажем, что Сведберг и его последователи воспользовались центрифугированием для того, чтобы сократить время наступления седиментационного равновесия в растворах высокомолекулярных веществ. Применявшаяся ими для вычисления молекулярного веса растворенного вещества формула имеет следующий вид

$$M = \frac{RT \ln \frac{x_2}{x_1}}{D_0 (1 - V\rho) (t_2 - t_1) \omega^2} \quad (173)$$

О способах измерения концентрации растворенного вещества после наступления равновесия, применявшихся при этом Сведбергом, мы уже упоминали выше.

Значения величин, входящих в (173), помимо уже известных нам, следующие:  $D_0$  — константа диффузии;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $V$  — парциальный удельный объем растворенного вещества;  $\rho$  — плотность раствора.

Применение перечисленных методов к грубодисперсным суспензиям, содержащим частицы в достаточно широком интервале размеров, практически невозможно. Трудности состоят не только в невозможности фиксировать оптическим путем изменение концентрации суспензии по высоте слоя через различные промежутки времени после начала центрифугирования, но и в практической неприменимости закона седиментационного равновесия к полидисперсным системам вообще. Поэтому многие исследователи неоднократно пытались найти другие пути для дисперсионной характеристики полидисперсных систем при помощи центрифуг.

Как мы уже указывали, в настоящее время известно шесть физических принципов для построения соответствующей седиментометрической аппаратуры. Рассматривая эти принципы с точки зрения возможности их использования при центрифугальном анализе, мы можем отметить значительные дополнительные трудности, которые возникают здесь по сравнению с их использованием для седиментометрического анализа в земном поле. Первый принцип — определение изменения концентрации суспензии с высотой через определенное время после начала анализа, как уже мы отмечали, был использован Сведбергом в оптической ультрацентрифуге. Других методов измерения концентрации, кроме оптического, до настоящего времени не удалось разработать. Второй принцип — определение изменения плотности суспензии с глубиной в процессе вращения — был использован Хомиковским, предложившим отбирать пипеткой пробы оседающей суспензии через различное время центрифугирования.<sup>11</sup> Метод Хомиковского сопряжен с необходимостью периодических остановок центрифуги и, следовательно, с риском многократного замучивания суспензии и нарушения устанавливающегося при центрифугировании распределения концентрации дисперсной фазы по высоте кюветы. Кроме того, отбор нескольких проб из сравнительно небольшого объема кюветы приводит к изменению условий оседания и, в частности, к изменению расстояния от центра вращения до поверхности суспензии.

Третий путь — определение изменения гидростатического давления оседающей суспензии с высотой — до сих пор на практике (при центрифугировании) не использовался. Имеются некоторые основания полагать, что этот принцип может быть реализован практически, и, повидимому, будет применяться в центрифугальном анализе. Что касается четвертого и пятого путей, т. е. ареометрического метода в применении к седиментометрическому анализу в центробежном поле и метода, основанного на определении гидростатического давления столба суспензии на различной высоте от дна кюветы, то оба эти принципа до сих пор не применялись в центрифугальном анализе.

Наконец, последний, шестой, путь — весовой — основан на гидростатическом взвешивании осадка в центробежном поле. Этот путь разрабатывался автором этих строк в течение нескольких лет. В настоящее время центробежные весы, при помощи которых можно осуществить взвешивание в полях с ускорением, в несколько тысяч раз превышающим земное, являются уже реальным прибором, который оказался с успехом применимым, в частности, и для целей центрифугального седиментометрического анализа.

Ранее чем был построен этот прибор, автор пытался осуществить взвешивание в центробежном поле с целью изучения кинетики накопления осадка упрощенно. Еще в 1938 г. был предложен метод центрифугального анализа, основанный на использовании принципа гидростатического взвешивания осадка в земном поле через известные промежутки времени центрифугирования суспензии.

Успех анализа, выполненного таким путем, зависит от того, насколько хорошо устранена возможность взмучивания осадка при остановке и пуске центрифуги. Если соответствующие меры приняты (отсутствие резких толчков и тряски), то таким путем удается получить кривые седиментации с хорошо укладывающимися на них экспериментальными точками.

На рис. 83, а представлена одна из полученных таким путем кривых оседания 1% суспензии «кубового синего-0».<sup>12</sup> Применявшаяся при этом обыкновенная лабораторная центрифуга давала около 2000 оборотов в 1 мин. На рис. 83, б показана полученная в результате обработки кривой седиментации интегральная кривая распределения частиц красителя.

В 1939 г. автором был разработан метод непрерывного взвешивания осадка в процессе его накопления на чашечке, помещаемой в кювету с изучаемой суспензией. Взвешивание осуществляется при этом при помощи пружинных весов.<sup>13</sup> Пружина, степень растяжения или сжатия которой наблюдается

в процессе центрифугирования суспензии, может быть расположена либо снизу чашечки внутри суспензии, либо вне суспензии. Степень растяжения пружины фиксируется при помощи микроскопа, снабженного окулярной шкалой, наведенного на специальную табличку с нанесенной на нее поперечной чертой. Оба приспособления оказались, однако, не особенно удобными на практике и были впоследствии заменены центробежными весами.

Наряду с описанными устройствами, представляющими одно из направлений центрифугального седиментометрического

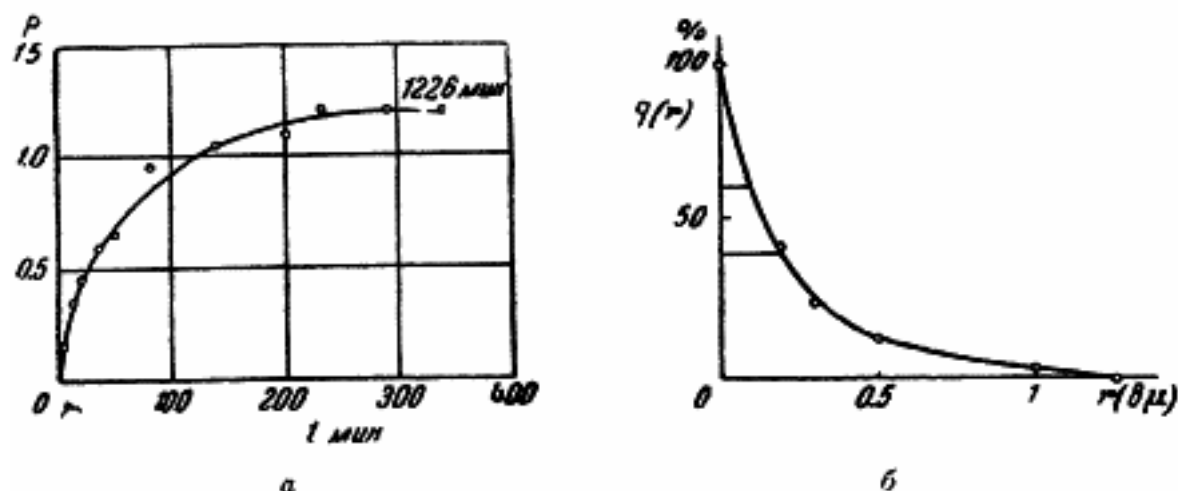


Рис. 83. Кривые оседания и распределения частиц красителя «кубового синего-0», полученные центрифугальным методом

анализа, совершенно особо развивается и другое направление техники центрифугального дисперсионного исследования. По своей идее это направление аналогично пламмовому анализу и связано с разделением в центробежном поле изучаемых систем на отдельные фракции с узкими интервалами размеров частиц.

Такое фракционирование можно осуществить, например, при помощи приборов, по принципу устройства напоминающих центробежные сепараторы, применяемые в молочной промышленности. Такие сепараторы, получившие у почвоведов название «волчков», с успехом используются в технике при обработке и гомогенизации дисперсных систем. Среди соответствующих приборов, применявшихся для дисперсионно-аналитических исследований, упомянем «волчки» Мошева и Пономарева,<sup>14</sup> образцы которых изготовлены, например, в Почвенном институте Академии Наук.

Подобным же образом устроена широко распространенная в настоящее время, особенно за-границей, суперцентрифуга

Шарплеса, представляющая собой вращающийся с большой скоростью (10—40 тыс. об/мин.) полый цилиндр определенной длины. Исследуемая суспензия пропускается через этот цилиндр снизу вверх и распределяется тонким слоем по внутренней стенке под влиянием центробежной силы. При этом взвешенные в ней частицы оседают на стенки цилиндра на определенном расстоянии от его дна в соответствии со своими размерами. Если после центрифугирования в течение некоторого времени вскрыть цилиндр и собрать осевшую твердую фазу по поясам равных размеров, то частицы каждого пояса будут преимущественно принадлежать определенной фракции в некотором интервале размеров. Для удобства работы перед анализом внутрь цилиндра вкладывается лист целлулоида, который после окончания опыта вынимается, разворачивается, и твердая фаза, осевшая на различном расстоянии от дна цилиндра, удаляется по поясам и взвешивается после соответствующей сушки. Теория этого метода разработана Хаузером и Линном<sup>15</sup> и Соколовым.<sup>16</sup> Последний автор с успехом применял подобный метод для дисперсионного анализа загрязнений трансформаторного масла.

Метод суперцентрифуги и волчков нельзя признать аналитически точным, однако он имеет техническое значение, особенно в тех производствах, в которых процессы центробежного фракционирования (сепарации) являются основой технологии.

### Центробежные весы

Конструкцию центробежных весов автору удалось осуществить следующим образом (рис. 84).

Вращающийся диск (ротор) 2, выточенный из стали или другого материала, закреплен в центре на приводном вале 1 от мотора или турбины. На краю диска, на максимальном удалении от центра вращения, сделано прямоугольное сквозное отверстие для помещения гильзы 7, в которую вставлена цилиндрическая стеклянная кювета, наполняемая исследуемой разбавленной суспензией. При вращении гильза принимает горизонтальное положение. На диаметрально противоположном конце диска укреплен подвижный груз 9, являющийся балансиром. Сверху, в центральной части диска, расположены шарнирное приспособление 5 и шариковый подшипник 4, центрирующий подвесную тягу 11.

Сверху гильза закрыта накладной крышкой, в центре которой имеется отверстие с направляющей трубкой. Через трубку проходит стержень 10, на конце которого, вблизи дна стеклянного



стакана, вкладываемого в гильзу, укреплен чашечка, на которой и происходит накопление осадка в процессе центрифугирования суспензии. Внешний конец стержня с чашечкой снабжен кольцом, которое автоматически накидывается на крючок тяги *б*, как только гильза примет горизонтальное положение при разгоне центрифуги. Тяга *б* в свою очередь связана через шарнирное приспособление с подвесным валом *11*, закрепленным при помощи двух шариковых подшипников точно в центре

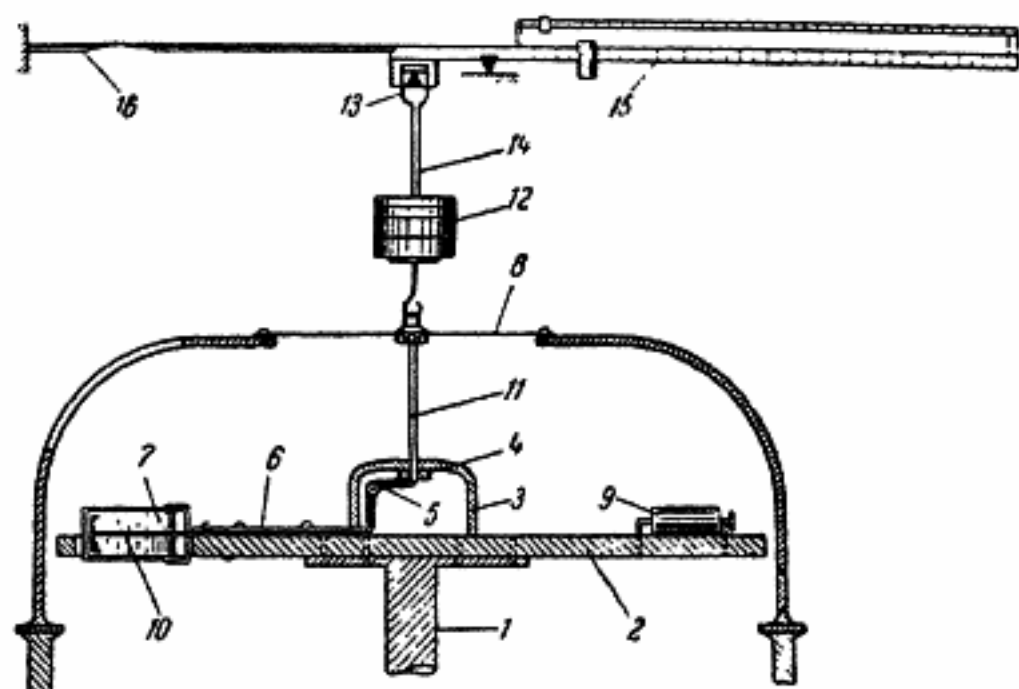


Рис. 84. Центробежные весы (схема)

вращения. Таким образом, усилие, вызываемое в процессе вращения весом самой чашечки и помещенного на ней груза, передается через стержень чашечки, тягу, шарнирное приспособление на подвесной вращающийся вал *11*.

Сверху подвесной вал *11* закреплен при помощи второго шарикового подшипника в крестообразной пластинчатой пружине, в свою очередь концами креста укрепленной на корпусе (колпаке) центрифуги. Сверху подшипника имеется кольцо, при помощи которого усилие от вращающейся чашечки передается на рычаг неравноплечных весов с подвижными грузами-гириями. Тяга *14* неподвижна. На ней имеется тарелка с уравновешивающим грузом, служащим для регулирования равновесия весов. Положение равновесия в процессе вращения определяется при помощи специального отметчика или



же автоматически посредством системы электрических контактов.

Шарнирное приспособление закрыто защитным колпаком 3. Тяга 11 центрируется при помощи крестообразной пластинчатой пружины 8. Стержень чашечки 10 делается достаточно прочным. Груз 12 служит для дополнительного регулирования весов в процессе работы. Особое внимание следует обращать на изготовление призм 13 весов.

При помощи описанного устройства удастся исследовать не только кинетику седиментации суспензий, но и другие процессы и явления, связанные с изменением веса изучаемой системы или с перемещением ее центра тяжести. Укажем, в частности, на возможность применения этого принципа для исследования кинетики сушки, фильтрации, для определения молекулярного веса по осмотическому давлению, изучения процессов, связанных с динамикой различных механизмов, и т. д. Опытный материал, полученный при помощи описанного прибора, мы здесь не приводим.

\* \* \*

В заключение укажем, что возможности исследования разнообразных дисперсных систем при помощи седиментометрического анализа еще далеко не исчерпаны ни в научно-исследовательской практике, ни в производственных условиях. Производства порошкообразных продуктов, суспензий и эмульсий до сих пор еще нуждаются в разработке быстрых и точных методов контроля. Техника научного исследования в свою очередь нуждается в пополнении надежными приспособлениями и методами, которые позволили бы решить чрезвычайно важные проблемы, связанные с дисперсностью различных объектов и ее изменением в зависимости от разнообразных внешних факторов и искусственно созданных условий и воздействия на дисперсную систему.

Седиментометрический анализ является одним из наиболее надежных и точных методов исследования дисперсных систем. Поставленный с учетом особенностей того или иного продукта и с приборами, обеспечивающими высокую точность получаемых результатов, седиментометрический анализ дает широкие возможности как в научных, так и в производственных лабораториях, помогая создать ясное представление о гранулометрическом составе и структуре частиц дисперсных систем. Это дает нам право рекомендовать этот метод производителям и исследователям, работающим в области дисперсных систем

## Литература

1. Ф. Ган. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, М., 1940.
  2. Е. Краешег а. А. Stamm. J. Am. Chem. Soc., 46, 2709, 1924.
  3. Н. А. Фигуровский. Заводск. лаб., 8, 68, 1939.
  4. J. Nadaragd. Compt. Rend., 152, 1735, 1911; 154, 109, 1912.
  5. Е. Б. Ареншайн. Исследование физико-химических свойств эмульсий методом седиментометрического анализа. Диссертация, Горький, 1941.
  6. Ж. Перрен. Атомы, ГИЗ, М., 1923.
  7. А. Думанский, Е. Жаботинский и М. Евсеев. Koll.Z., 12, 6, 1913.
  8. T. Svedberg u. K. O. Pedersen. Die Ultrazentrifuge. Dresden u. Leipzig, 1940.
  9. Talbot (Paris), Phil. Mag., (6), 30, 459, 1915.
  10. Н. Ринде. The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols. Diss., Upsala, 1928.
  11. П. М. Хомиковский. Заводск. лаб., 7, 976, 1938.
  12. Н. А. Фигуровский, Н. И. Плановский и Е. С. Ямпольская, ДАН СССР, 26, 917, 1940.
  13. Н. А. Фигуровский. Авт. свид. № 58902.
  14. Современные методы исследования физико-химических свойств почв, т. IV, в. I, под ред. И. Н. Антипова-Каратаева, Изд. АН СССР, 1945.
  15. E. Hauser a. J. Lupp. Ind. Eng. Chem., 32, 659, 1940.
  16. В. И. Соколов. Диссертация, 1948.
-

## Приложение 1

Плотность некоторых жидкостей, применяемых при седиментометрическом анализе в качестве дисперсионных сред, при различных температурах в г/см<sup>3</sup>

Температура в °С	Этиловый спирт	Бензол	Хлороформ	Этиловый эфир	Ацетон	Метилловый спирт	Четыреххлористый углерод	Толуол	Вода
10	0.798	0.887	1.496	0.726	0.801	0.801	1.623	0.875	0.9997
15	0.794	0.883	1.486	0.720	0.795	0.799	1.607	0.870	0.9992
16	0.793	0.882	1.484	0.719	0.794	0.799	1.605	0.869	0.9990
17	0.792	0.882	1.482	0.718	0.792	0.798	1.602	0.867	0.9988
18	0.791	0.881	1.480	0.717	0.791	0.797	1.599	0.866	0.9986
19	0.790	0.880	1.478	0.716	0.790	0.796	1.596	0.865	0.9984
20	0.789	0.879	1.476	0.715	0.789	0.795	1.593	0.864	0.9982
21	0.788	0.879	1.474	0.714	0.788	0.795	1.591	0.863	0.9980
22	0.787	0.878	1.472	0.713	0.787	0.794	1.589	0.862	0.9978
23	0.786	0.877	1.471	0.712	0.786	0.793	1.587	0.861	0.9976
24	0.786	0.876	1.469	0.711	0.785	0.792	1.586	0.860	0.9973
25	0.785	0.875	1.467	0.710	0.784	0.791	1.584	0.859	0.9971
30	0.781	0.871	1.457	0.705	0.778	0.787	1.575	0.854	0.9958

## Приложение 2

Вязкость некоторых жидкостей, применяемых при седиментометрическом анализе в качестве дисперсионных сред, при различных температурах в нузах (г/см.сек<sup>-1</sup>)

Температура в °С	Этиловый спирт	Вешвол	Хлороформ	Этиловый эфир	Ацетон	Метилловый спирт	Четыреххлористый углерод	Толуол	Вода
15	0.013450	0.006980	0.005970	0.002455	0.003380	0.006420	0.01047	0.006250	0.011650
16	0.013200	0.006850	0.005910	0.002433	0.003347	0.006330	0.01031	0.006132	0.011325
17	0.012900	0.006765	0.005855	0.002410	0.003318	0.006240	0.01016	0.006055	0.011025
18	0.012650	0.006660	0.005795	0.002386	0.003288	0.006155	0.01002	0.005990	0.010740
19	0.012375	0.006560	0.005735	0.002365	0.003255	0.006070	0.00987	0.005918	0.010480
20	0.012155	0.006470	0.005675	0.002345	0.003223	0.005985	0.00973	0.005850	0.010210
21	0.011875	0.006380	0.005615	0.002320	0.003193	0.005900	0.00965	0.005780	0.009970
22	0.011650	0.006290	0.005540	0.002305	0.003160	0.005805	0.00947	0.005712	0.009725
23	0.011430	0.006205	0.005507	0.002282	0.003132	0.005727	0.00934	0.005642	0.009500
24	0.011225	0.006110	0.005450	0.002258	0.003102	0.005645	0.00921	0.005571	0.009280
25	0.011025	0.006010	0.005395	0.002238	0.003072	0.005565	0.00906	0.005500	0.009075

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	7
Литература . . . . .	16

## Ч А С Т Ь  I

### *Краткий обзор основных методов дисперсионного анализа грубодисперсных систем*

Микроскопический метод . . . . .	17
Ситовой анализ . . . . .	28
Седиментометрический анализ . . . . .	35
Другие методы дисперсионного анализа . . . . .	40
Литература . . . . .	43

## Ч А С Т Ь  II

### *Теория седиментометрического анализа*

Г л а в а 1. Основные закономерности оседания частиц суспензий и эмульсий в вязкой среде . . . . .	44
1. Закон Стокса . . . . .	45
2. Уравнения Ньютона—Риттингера и Аллена . . . . .	48
3. Уравнение Озеена . . . . .	50
4. Скорость движения частиц и критерий Рейнольдса . . . . .	52
5. Коэффициент сопротивления. Диаграмма Рэлея . . . . .	58
6. Практические границы для седиментометрических определе- ний в спокойной жидкости . . . . .	62
Г л а в а 2. Условия применения закона Стокса к неидеальным дисперсным системам . . . . .	66
1-е условие. Сферическая форма частиц . . . . .	67
2-е условие. Значительная величина частиц дисперсной фазы по сравнению с молекулами дисперсионной среды . . . . .	72
3-е условие. Постоянная скорость оседания частиц . . . . .	73
4-е условие. Оседание частицы в безграничной среде . . . . .	76
5-е условие. Твердость и гладкость оседающих частиц . . . . .	81
6-е условие. Ламинарность движения частиц . . . . .	83
7-е условие. Отсутствие скольжения между частицей и окру- жающей средой во время движения . . . . .	83
Оседание концентрированных суспензий . . . . .	84
Г л а в а 3. Функция распределения дисперсной системы и принци- пы ее нахождения по скорости оседания частиц . . . . .	85
1. Монодисперсная система . . . . .	86
2. Бидисперсная и тридисперсная системы . . . . .	89
3. Полидисперсные системы . . . . .	93
Г л а в а 4. Математические основы главных принципов седи- ментометрического анализа . . . . .	101
Литература . . . . .	120

## ЧАСТЬ III

*Аппаратура для седиментометрических определений*

Глава 1. Основные требования к аппаратуре для седиментометрических определений . . . . .	122
Глава 2. Методы отмучивания (шламмовый анализ) . . . . .	127
Глава 3. Методы, основанные на определении скорости совместного оседания частиц полидисперсной системы без разделения на фракции . . . . .	144
А. Микрометоды . . . . .	144
Б. Макроскопические методы . . . . .	151
1. Методы, основанные на определении объема осадка . . . . .	151
2. Методы отбора проб осадка . . . . .	152
3. Методы, основанные на определении изменения концентрации суспензии в процессе ее оседания . . . . .	153
а. Пипеточный метод . . . . .	153
б. Оптические методы седиментометрического анализа . . . . .	160
4. Методы, основанные на определении плотности оседающей суспензии. Поплавковые приборы . . . . .	165
Глава 4. Методы, основанные на определении гидростатического давления столба суспензии (приборы, построенные по принципу Вигнера) . . . . .	169
Глава 5. Весовые методы седиментометрического анализа . . . . .	180
Стеклянные (или кварцевые) седиментометрические микровесы . . . . .	188
Поплавковый прибор . . . . .	191
Прибор с чашечкой . . . . .	195
Литература . . . . .	201

## ЧАСТЬ IV

*Факторы, влияющие на точность седиментометрических определений*

Глава 1. Устойчивость суспензий . . . . .	204
Краткий обзор теорий устойчивости . . . . .	209
Теории коагуляции дисперсных систем . . . . .	219
Глава 2. Оценка действия различных факторов на устойчивость суспензий . . . . .	229
1. Влияние примесей посторонних веществ . . . . .	229
2. Влияние полидисперсности и концентрации дисперсной фазы . . . . .	241
3. Влияние температуры. Конвекционные потоки . . . . .	245
4. Влияние структуры частиц и защитных оболочек. Стабилизация суспензий . . . . .	248
Литература . . . . .	257



## ЧАСТЬ V

*Выполнение седиментометрического анализа*

<b>Глава 1.</b> Подготовка дисперсной системы к анализу . . . . .	260
1. Отбор и подготовка пробы . . . . .	260
2. Предварительная обработка проб недостаточно устойчивых суспензий . . . . .	264
<b>Глава 2.</b> Выполнение анализа и обработка результатов . . . . .	270
1. Практические указания по устройству и установке прибора . . . . .	270
2. Производство анализа . . . . .	274
3. Графический расчет кривой оседания . . . . .	279
4. Нахождение функции распределения . . . . .	282
<b>Глава 3.</b> Графическое изображение распределения . . . . .	293
1. Суммарная кривая . . . . .	293
2. Линейное распределение. Изображение процессов, связанных с изменением дисперсности . . . . .	296
3. Дифференциальные кривые распределения . . . . .	297
4. Определение суммарной и удельной поверхности и числа частиц . . . . .	300
Литература . . . . .	304

## ЧАСТЬ VI

*Специальные методы седиментометрического анализа*

<b>Глава 1.</b> Седиментометрический анализ эмульсий . . . . .	305
<b>Глава 2.</b> Применение центрифуг для седиментометрического анализа высокодисперсных систем . . . . .	313
Центробежные весы . . . . .	324
Литература . . . . .	327

## Приложения

1. Плотность некоторых жидкостей, применяемых при седиментометрическом анализе в качестве дисперсионных сред, при различных температурах . . . . .	328
2. Вязкость некоторых жидкостей, применяемых при седиментометрических определениях в качестве дисперсионных сред, при различных температурах . . . . .	329
3. Номограмма для расчета радиусов частиц по Стоксу (вклейка) . . . . .	332

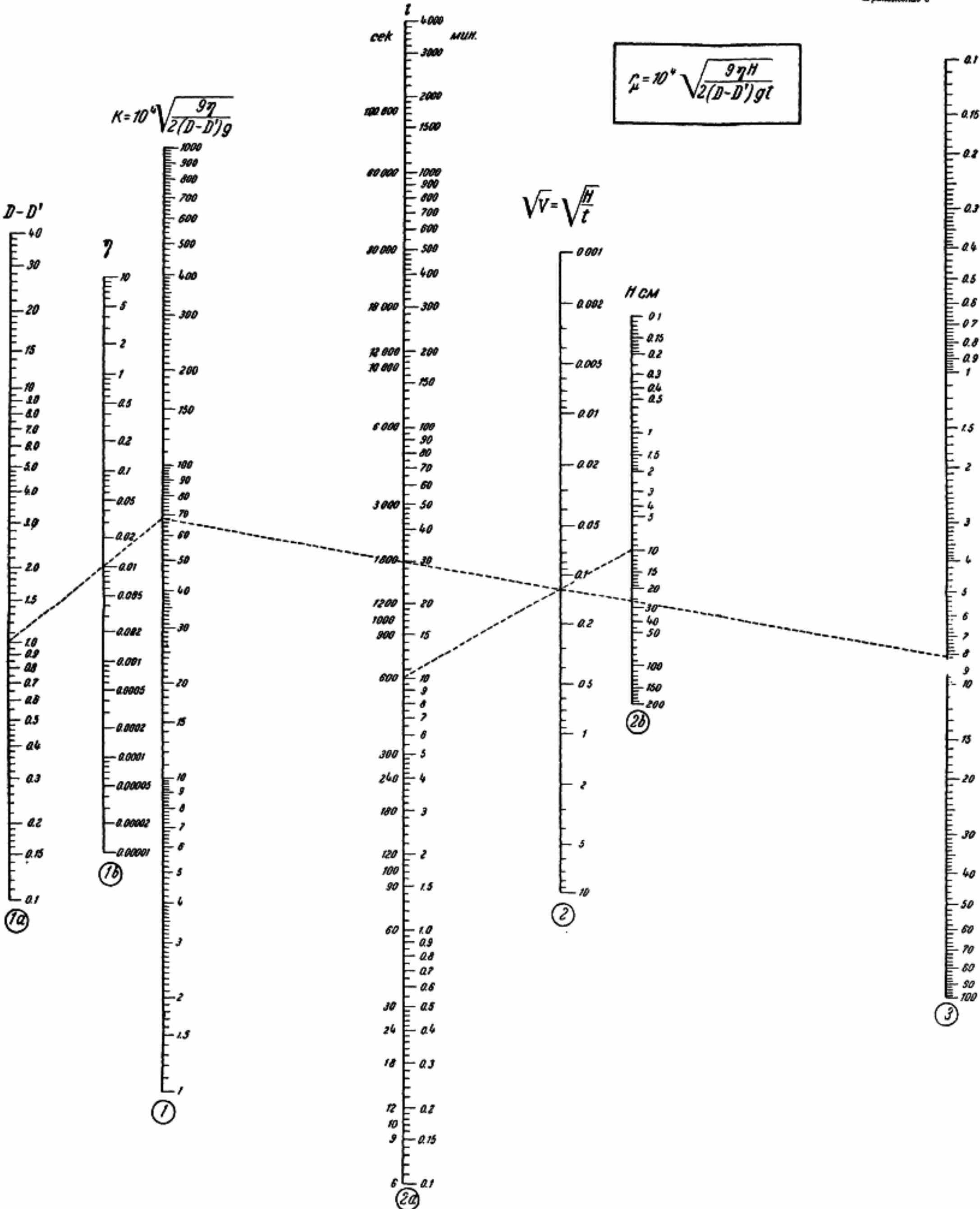
Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета  
Академии Наук СССР

Редактор издательства В. И. Анснер. Технический редактор Е. В. Зеленкова

РИСО АН СССР № 3086. А-10741. Издат. № 1556. Тип. заказ № 1291. Под. к печ. 5/XI 1948 г. Формат бум. 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 20<sup>3</sup>/<sub>4</sub>+3 вкл. Уч.-изд. 21,5.

Тираж 2000. Цена в переплете 20 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10.



Номограмма для расчета радиусов частиц по Стоксу

## ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
61	ф-ла (39)	$W_{\text{Ст}} = \Psi V^2 r^2 D'$	$W_{\text{Ст}} = 4\Psi V^2 r^2 D'$
61	ф-ла (40)	$\frac{4}{3} \pi r^3$	$\frac{1}{3} \pi r^3$
61	ф-ла (41)	$r \frac{4\pi g}{3\Psi}$	$r \frac{\pi g}{3\Psi}$
61	ф-ла (42)	$\frac{3\Psi V^2}{4\pi g}$	$\frac{3\Psi V^2}{\pi g}$
164	7 стр.	источника С,	источника света,
226	13 стр.	$t_0 = 0$	$t_1 = 0$
298	14 стр.	интервал	интервала

Н. А. Ф и г у р о в с к и й. Седиментометрический анализ.