

Tadeusz DABROŚ\*

## TRANSPORT CZĄSTEK KOLOIDALNYCH DO POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH

Przedmiotem pracy jest analiza strumienia cząstek koloidalnych do powierzchni ciał stałych (kolektorów). Roztwór koloidalny, ogólnie biorąc, może znajdować się w ruchu w stosunku do kolektora, a cząstki mogą być poddane działaniu różnych sił. W pracy omówiono ogólne zasady formułowania równania ciągłości i warunków brzegowych wykorzystywanych przy opisie omawianego zagadnienia. Przedstawiono też przykładowe rozwiązania tych równań oraz omówiono metody doświadczalnej weryfikacji teorii.

### Wprowadzenie

W wielu procesach technologicznych osadzanie cząstek fazy o wysokim stopniu dyspersji na powierzchni ciał stałych jest aktem o zasadniczym znaczeniu. Z tego względu wszelkie zjawiska dotyczące zmian stopnia dyspersji układów stanowią podstawowy przedmiot badań fizykochemii koloïdów.

Często wyniki odnoszące się do wspomnianego procesu próbuje się interpretować na gruncie perykinetycznej teorii stabilności układów zdyspergowanych. Jednak, w wielu przypadkach praktycznych istotny jest zarówno ruch brownowski jak i ten, który wiąże się z przepływem roztworu, a także ruchem cząstek np. w zewnętrznym polu sił.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie sposobów teoretycznej analizy transportu masy w układach zdyspergowanych z uwzględnieniem; ruchów brownowskich cząstek, przepływu cieczy, sił koloidalnych, sił zewnętrznych oraz hydrodynamicznych działających na cząstki.

\* Uniwersytet Jagielloński, 30-060 Kraków

Omówione zostaną również metody badań doświadczalnych procesu osadzania cząstek koloidalnych na powierzchni ciał stałych oraz charakterystyczne wyniki tych badań. Praca ta ograniczy się do analizy zjawisk transportowych w rozcieńczonych roztworach kulistych cząstek koloidalnych z zaniedbaniem efektów bezwładnościowych.

### Równania transportu masy

Zasadniczo istnieją dwie metody oceny strumienia cząstek [1,2]. Pierwsza z nich opiera się na badaniu trajektorii cząstek w sąsiedztwie kolektora przy zadanych polach przepływu roztworu i siłach działających na cząstki. Zaniedbując dyfuzję można tą metodą określić obszar tzw. trajektorii granicznych i oczekiwać, że wszystkie cząstki w obrębie tego obszaru będą osiadały na powierzchni kolektora. Poprzez modelowanie typu Monte-Carlo można również tą metodą analizować ruchy cząstek z uwzględnieniem dyfuzji. W chwili obecnej jednak tego typu obliczenia są stosowane sporadycznie ze względu na zbyt małą szybkość działania maszyn liczących.

Drugiego rodzaju podejście do zagadnień transportowych bazuje na równaniu ciągłości:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = Q \quad (1)$$

W równaniu tym  $c$  oznacza liczbowe stężenie cząstek,  $t$  - czas,  $\vec{J}$  - przedstawia wektor strumienia cząstek, a  $Q$  jest członem źródłowym, różnym od zera jedynie w przypadku gdy cząstki mogą powstawać lub znikać w wyniku reakcji objętościowych.

Równanie (1) wyraża zasadę zachowania ilości cząstek i jako takie jest ścisłe. Przybliżenia stosowane są natomiast przy wyrażaniu strumienia. Zwykle przyjmuje się, że na strumień składają się udziały pochodzące od: ruchu ośrodka, w którym są zawieszone cząstki (strumień konwekcyjny), dyfuzji-pojawiającej się w przypadku występowania gradientów stężenia oraz migracji w polu sił działających na cząstki. Zatem i-ta składowa strumienia może być zapisana następująco;

$$j_i = U_i \cdot c - D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} + M_{ij} \cdot F_j \cdot c \quad (2)$$

gdzie:  $U_i$  oznacza i-tą składową prędkości ruchu cząstki związanego z przepływem ośrodka,  $D_{ij}$  jest tensorem dyfuzji,  $M_{ij} = D_{ij}/kT$  tensorem ruchliwości ( $k$  - stała Boltzmanna,  $T$  - temperatura), a  $F_j$  odpowiednią

składową siły działającej na cząstkę.

Należy tutaj podkreślić, że prędkość ruchu cząstki  $U_1$ , ogólnie rzecz biorąc, jest różna od prędkości ruchu cieczy w miejscu gdzie ona się znajduje, nawet wtedy gdy nie działają na nią żadne siły zewnętrzne. Dzieje się tak na skutek oddziaływań hydrodynamicznych, np. pomiędzy cząstką i kolektorem.

W przypadku gdy cząstka kulista znajdzie się w sąsiedztwie ścianki płaskiej, lub innej cząstki o dużym promieniu krzywizny, to jak można pokazać, składowe prędkości; prostopadła  $U_1$  i równoległa  $U_{||}$  do powierzchni kolektora mogą być wyrażone poprzez równania:

$$U_1 = f_1(h/a) f_2(h/a) V_1 \quad (3)$$

$$U_{||} = f_3(h/a) V_{||} \quad (4)$$

w których  $f_1 - f_3$  są znanymi, uniwersalnymi funkcjami hydrodynamicznymi [3,4], które zależą od stosunku odległości pomiędzy powierzchnią cząstki i kolektora  $h$  do promienia cząstki.  $V_1$  i  $V_{||}$  oznaczają odpowiednie składowe prędkości ruchu cieczy w miejscu, w którym znajduje się cząstka. Zarówno  $f_1$  jak  $f_3$  dążą do zera w miarę jak  $h/a \rightarrow 0$ , co oznacza, że prędkość konwekcji również dąży do zera w tej granicy. Dla  $h/a \rightarrow \infty$  wszystkie wspomniane funkcje dążą do jedności.

Jeżeli stężenie cząstek nie jest zbyt duże (ułamek objętościowy fazy stałej w roztworze jest dużo mniejszy od jedności), to tensor dyfuzji nie będzie zależał od stężenia. Charakter tensorowy tej wielkości jest jednak utrzymany na skutek oddziaływań hydrodynamicznych pomiędzy cząstką i kolektorem. W rozważanym uprzednio układzie cząstka kulista-płaszczyzna, prostopadła i równoległa składowa strumienia dyfuzyjnego mogą być wyrażone w sposób następujący:

$$j_1^d = -D_1 \frac{\partial c}{\partial n}, \quad j_{||}^d = D_{||} \frac{\partial c}{\partial n} \quad (5)$$

gdzie:  $D_1 = f_1(h/a) D_0$ ,  $D_{||} = f_4(h/a) D_0$ .

$D_0$  jest współczynnikiem dyfuzji cząstki w głębi roztworu. Zgodnie ze wzorem Einsteina wielkość ta dla cząstek kulistych ma charakter skalar-ny i wynosi:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (7)$$

Wz w wzorze tym  $\eta$  oznacza współczynnik lepkości.

Ostatni człon równania (2) wiąże się z działaniem na cząstki sił zewnętrznych (np. grawitacyjnych lub elektrostatycznych) oraz specyficznych dla układów zdyspergowanych, takich jak siły dyspersyjne czy

siły powstałe w wyniku nakładania się rozmytych części podwójnych warstw elektrycznych. Podobnie jak w przypadku strumienia dyfuzyjnego prostopadła i równoległa składowa strumienia migracyjnego zależą odpowiednio od funkcji  $f_1(h/a)$  oraz  $f_4(h/a)$ .

Podstawiając wyrażenie na strumień (2) do równania ciągłości (1) otrzymuje się cząstkowe równanie paraboliczne, które można rozwiązać określając warunki początkowe i brzegowe.

Warunki początkowe zadają rozkład stężenia cząstek w chwili początkowej:

$$c = c_p(x, y, z) \quad \text{dla } t = 0 \quad (8)$$

gdzie:  $c_p$  jest znaną funkcją współrzędnych.

Warunki brzegowe określają stężenia lub strumienie cząstek na granicach układu. W rozpatrywanym przypadku można przyjąć, że daleko od powierzchni kolektora stężenie cząstek będzie dążyć do wartości w głębi roztworu -  $c_0$ .

Nietrywialny problem powstaje przy próbie zadania warunku brzegowego na powierzchni kolektora. Jeżeli głębokość pierwszego minimum energetycznego jest bardzo duża to cząstki koloidalne nieodwracalnie "przyklejają się" do powierzchni kolektora i wówczas stężenie swobodnych cząstek w tym obszarze spada do zera. Zatem odpowiedni warunek brzegowy przyjmuje postać:

$$c \rightarrow 0 \quad \text{dla } h \rightarrow 0 \quad \text{przy } t > 0. \quad (9)$$

Jeżeli jednak głębokość pierwszego minimum nie jest dostatecznie duża, wówczas należy stosować inne warunki brzegowe. Zagadnienie to było szczegółowo dyskutowane w [1,5,6].

#### Przykłady rozwiązań równań transportu masy

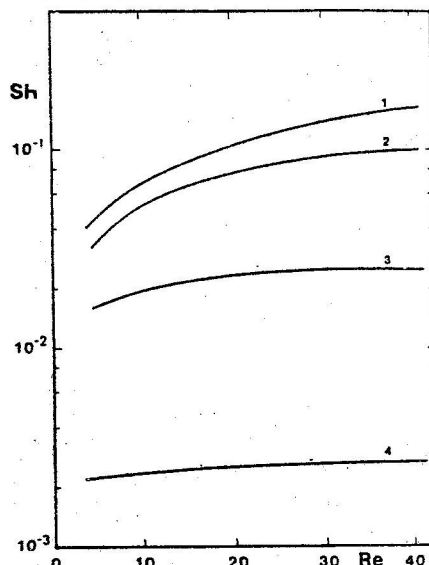
Równanie (1) z omawianymi warunkami brzegowymi było rozwiązane dla różnych układów, np. wirującego dysku [7-10], obszaru w sąsiedztwie osiowosymetrycznego punktu napływu [11,12], kanałów płaskich i cylindrycznych [13], kolektorów kulistych i cylindrycznych [14-16] oraz innych [17-19].

W wyniku rozwiązania (1) otrzymuje się informację o rozkładzie stężenia cząstek w badanym obszarze, a na tej podstawie można określić strumień cząstek do powierzchni kolektora.

Przykładowo, na rys. 1 przedstawiono zależność bezwymiarowego strumienia cząstek, wyrażonego poprzez liczbę Sherwooda  $Sh = |j_n|a/D_0c_0$  od intensywności napływu cieczy na płaską powierzchnię. Intensywność ta charakteryzowana jest przez liczbę Reynoldsa  $Re = \bar{V}R/\nu$ . We wzorze tym  $\bar{V}$

Rys. 1. Obliczona teoretycznie zależność bezwymiarowego strumienia  $Sh = |j_n|a/D_0c_0$  w funkcji liczby Reynoldsa, określającej intensywność przepływu cieczy. Krzywe 1 do 4 odnoszą się do rosnącej wysokości bariery energetycznej.

Fig. 1. Dimensionless flux  $Sh = |j_n|a/D_0c_0$  vs. Reynolds number. Curves 1 to 4 correspond to the increasing height of the energy barrier.



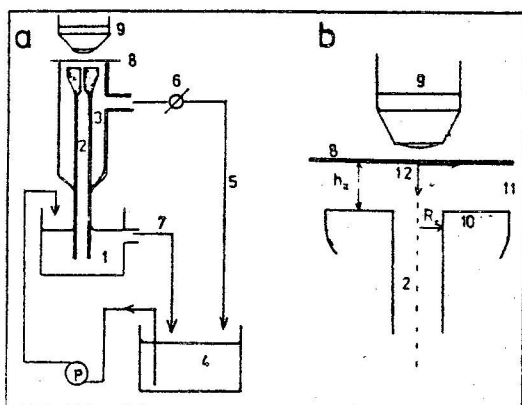
jest średnią prędkością wypływu cieczy o lepkości kinematycznej  $\nu$  z rurki o promieniu  $R$  umieszczonej w omawianym przypadku w odległości  $1,7 \cdot R$  od powierzchni wspomnianego kolektora. Układ do praktycznej realizacji takiego napływu zostanie omówiony w dalszej części pracy. Krzywe 1 do 4 odnoszą się do przypadków rosnącej wysokości bariery energetycznej dla oddziaływań cząstka powierzchnia kolektora. Jest godne podkreślenia, że wzrost tej bariery powoduje spadek wpływu intensywności przepływu na strumień. Używając określeń stosowanych w elektrochemii, układ staje się kontrolowany aktywacyjnie.

### Metody doświadczalne

Doświadczalne metody badania procesu osadzania cząstek koloidalnych na powierzchni ciał stałych powinny zapewnić możliwość kontroli warunków hydrodynamicznych oraz sił działających na cząstki. Ważnym zagadnieniem jest również sposób oceny stopnia pokrycia.

Znanym i powszechnie stosowanym układem zapewniającym powstanie korzystnych warunków hydrodynamicznych w pobliżu badanej powierzchni jest wirujący dysk. Rozkład prędkości cieczy przy jego powierzchni gwarantuje jej równą i łatwą dostępność. Dlatego też użycie tego układu stanowiło istotny krok w badaniach procesu heterokoagulacji [20-22]. Wirujący dysk posiada jednak wady związane z trudnościami z przeprowadzeniem bezpośredniej obserwacji powstawania pokrycia na jego znajdują-

cej się w ruchu powierzchni. Zwykle powierzchnię dysku przemywa się, suszy i dopiero wówczas poddaje obserwacji mikroskopowej w celu oceny stopnia pokrycia. Proces przygotowywania powierzchni do obserwacji może mieć nieokreślony wpływ na charakter pokrycia. Poza tym nic nie można powiedzieć o zachowaniu się cząstek będących w kontakcie z powierzchnią ciała stałego lub znajdujących się w jej pobliżu w warunkach przepływu cieczy.

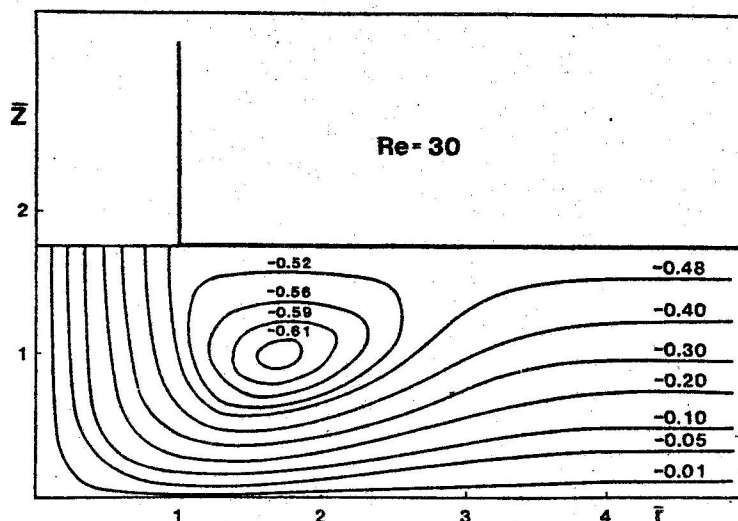


Rys. 2. Schemat układu do bezpośredniej obserwacji osadzania cząstek koloidalnych.

Fig. 2. Schematic view of the experimental set-up.

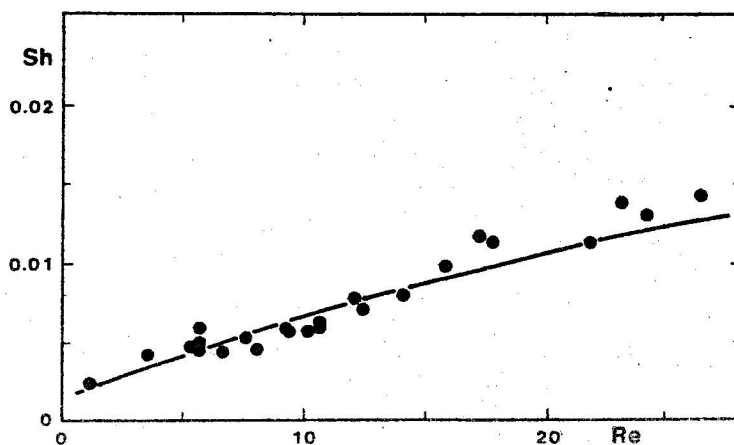
Na rys. 2 przedstawiono schemat układu, który posiadając szereg zalet metody dyskowej, równocześnie pozwala na bezpośrednią obserwację procesu powstawania pokrycia koloidalnego na powierzchni przezroczystych ciał stałych. Roztwór koloidalny z naczynia 1, pod wpływem grawitacji przepływa rurkami 2, 3 oraz 5 do naczynia 4. Intensywność tego przepływu jest kontrolowana zaworem 6, a poziom cieczy w naczyniu 1 utrzymywany jest dzięki pompie P. Nadmiar cieczy z naczynia 1 może przepłynąć do 4 rurką 7. Roztwór koloidalny wypływając z rurki 2, napływa na płytkę kolektora 8. Przy użyciu mikroskopu 9 obserwowany jest obszar powierzchni w sąsiedztwie osi symetrii 12.

Informacje o rozkładzie prędkości roztworu w obserwowanej części układu można uzyskać rozwiązując równanie Naviera-Stokesa na drodze numerycznej. Rys. 3 pokazuje linie przepływu cieczy dla  $Re = 30$ . W sąsiedztwie punktu napływu pole prędkości ruchu cieczy ma taki sam charakter jak w przypadku wirującego dysku. W pewnym zakresie odległości od osi symetrii strumień do powierzchni jest więc stały. Stosując tę metodę można również bezpośrednio obserwować zachowanie się cząstek osadzonych i będących w pobliżu powierzchni ciała stałego. Z nachylenia krzywych przedstawiających stopień pokrycia w funkcji czasu można określić strumień cząstek do powierzchni kolektora. Wielkość tę można porównać z wartością strumienia obliczoną teoretycznie w oparciu o metody omówione poprzednio. Przykład takiego porównania ilustruje rys. 4. Punkty na tym



Rys. 3. Obliczone linie przepływu cieczy w części aparatu, w której dokonuje się obserwacji osadzania

Fig. 3. Calculated streamlines in the working part of the impinging jet cell



Rys. 4. Zależność liczby Sherwooda  $Sh$  od liczby Reynoldsa. Punkty oznaczają wartości zmierzone doświadczalnie. Linia ciągła została obliczona teoretycznie

Fig. 4. Sherwood number vs. Reynolds number. Dots show the experimental values. The solid line was calculated theoretically

rysunku przedstawiają wyniki zmierzone doświadczalnie, natomiast linia ciągła została obliczona teoretycznie.

Biorąc pod uwagę większą ilość pomiarów [2, 11, 12, 23], można stwierdzić, że w przypadku niezbyt intensywnych przepływów oraz braku bariery

energetycznej, na drodze teoretycznej można przewidzieć wielkość strumienia do powierzchni ciał stałych z dokładnością do kilku procent.

Zastosowanie omawianej metody pozwala na ocenę realności przyjmowanych założeń teoretycznych szczególnie odnośnie rodzaju sił działających na cząstki koloidalne w pobliżu powierzchni ciała stałego. W obszarze tym objawiają się siły związane z występowaniem mikronierówności powierzchni cząstki oraz kolektora [24, 25]. Z zachowania się cząstek można również wnioskować o dynamice oddziaływań w układach koloidalnych [23].

#### Podsumowanie

1. Strumień cząstek koloidalnych do powierzchni ciał stałych może być określony poprzez rozwiązanie równania ciągłości z uwzględnieniem przepływu roztworu oraz sił specyficznych, zewnętrznych i hydrodynamicznych.
2. Rodzaj warunków brzegowych na powierzchni kolektora zależy od sił działających na cząstki w obszarze pierwszego minimum energetycznego. Omawiane układy stwarzają unikalną możliwość dyskusji fizycznej natury warunków brzegowych.
3. Wykorzystując nowoczesne metody numeryczne określono strumień cząstek do licznej grupy kolektorów. Stwarza to równocześnie możliwość oceny wpływu różnych parametrów na wielkość strumienia.
4. Istotnym zagadnieniem praktycznym jest kinetyka powstawania pokrycia koloidalnego. Sprawom tym były poświęcone liczne prace [2, 5, 6, 22, 26, 27].
5. Doświadczalne metody badania powstawania pokrycia koloidalnego muszą zapewniać istnienie odtwarzalnych warunków hydrodynamicznych w pobliżu powierzchni kolektora. Przykładami metod spełniających ten warunek są wirujący dysk oraz zaproponowany układ, który zezwala na badanie powstawania pokrycia w pobliżu punktu napływu.
6. Dalszy rozwój badań nastawiony jest w głównej mierze na; a) poznawanie natury oddziaływań na małych odległościach międzypowierzchniowych cząstki i kolektora, b) opisu kinetyki powstawania pokrycia, szczególnie przy dużych jego gęstościach.

#### Literatura

1. Adamczyk Z., Dąbroś T., Czarnecki J., van de Ven T.G.M., *Advances Coll. Interface Sci.*, **19** (1983) 133.
2. Dąbroś T., "Nowe metody badań transportu cząstek koloidalnych do

- powierzchni ciał stałych", rozpr. hab., UJ Kraków 1987.
3. Brenner. H., Chem. Eng. Sci., 16 (1961) 242.
  4. Goren S.A., O'Neill M.E., Chem. Eng. Sci., 26 (1971) 325.
  5. Adamczyk Z., van de Ven T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 97(1984) 68.
  6. Adamczyk Z., Dąbroś T., Czarnecki J., van de Ven, T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 97 (1984) 91.
  7. Dąbroś T., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci., 53 (1975) 335.
  8. Dąbroś T., Adamczyk Z., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci., 62 (1977) 529.
  9. Dąbroś T., Adamczyk Z., Chem. Eng. Sci., 34 (1979) 1041.
  10. Adamczyk Z., Dąbroś T., J. Coll. Interface Sci., 64 (1978) 580.
  11. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., Colloid Polymer Sci., 261 (1983) 694.
  12. Adamczyk Z., Zembala M., Siwek B., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci., 110 (1986) 188.
  13. Adamczyk Z., van de Ven T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 80 (1981) 340.
  14. Adamczyk Z., van de Ven T.G.M., J. Col. Interface Sci., 84 (1981) 497.
  15. Prieve D.C., Ruckenstein E., AIChE J., 20 (1974) 178.
  16. Dąbroś T., Adamczyk Z., van de Ven T.G.M., Physicochem. Hydrodynamics, 5 (1984) 67.
  17. Adamczyk Z., Dąbroś T., van de Ven T.G.M., Chem. Eng. Sci., 37 (1982) 1513.
  18. Adamczyk Z., Dąbroś T., van de Ven T.G.M., Physicochem. Hydrodynamics, 3 (1982) 215.
  19. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 92 (1983) 403.
  20. Marshal J.K., Kitchener J.A., J. Coll. Interface Sci., 22 (1966) 342.
  21. Hull M., Kitchener J.A., Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 3093.
  22. Dąbroś T., "Zastosowanie techniki wirującego dysku do badań fizykochemicznych układów zdyspergowanych", praca dokt., UJ Kraków, 1977.
  23. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., Physicochemical Hydrodynamics, w druku.
  24. Czarnecki J., Advances Coll. Interface Sci., 24(1986) 283.
  25. Czarnecki J., Dąbroś T., J. Coll. Interface Sci., 78 (1980) 25.
  26. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 89 (1982) 232.
  27. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., J. Coll. Interface Sci., 93 (1983) 576.

## ABSTRACT

Dąbrosz T., 1987. Transport of colloidal particles onto solid surfaces. Physicochem. Probl. Miner. Process., 19;155-164(polish text).

The paper deals with the analysis of the flux of colloidal particles to solid surfaces (collectors). The colloid solution, in general, can flow and the particles are subjected to the action of various forces.

The paper presents some general principles which allow mass transport equations to be set up with proper boundary conditions. Some example solutions of such equations are presented, as well as experimental techniques which can be used to verify the theories.

## СОДЕРЖАНИЕ

Т.Домбрось, 1987. Транспорт коллоидных частиц на поверхность твердых тел. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 155-164.

Предметом работы является анализ струи коллоидных частиц на поверхность твердых тел /коллекторов/. Коллоидный раствор, вообще, можно найти в движении по отношению к коллектору, а частицы могут быть подвергнуты действию различных сил.

В работе обсуждены общие принципы формулировки уравнения непрерывности и краевых условий, использованных при описании обсуждаемой проблемы. Представлены также примерные решения этих уравнений и обсуждены методы экспериментальной верификации теории.