

Tadeusz DĄBROS

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Uniwersytet Jagielloński

Jan CZARNECKI

Instytut Katalizy i Fizykochemii
Powierzchni PAN, Kraków

WPLYW ODDZIAŁYWAŃ ELEKTRYCZNYCH NA KINETYKĘ HETEROKOAGULACJI

Jednym ze znanych czynników, określających kinetykę koagulacji są oddziaływania wynikające z nakładania się rozmytych części podwójnych warstw elektrycznych (p.w.e.). Energię tych oddziaływań określa się na podstawie teorii, których podstawy były znane w latach trzydziestych naszego stulecia. Szczegółowa dyskusja tych podstaw zawarta jest w fundamentalnej pracy Verweya i Overbeeka [1]. Jest rzeczą charakterystyczną, że w okresie rozwoju teorii DLVO porzeczono na modelu posiadającym ugruntowaną interpretację termodynamiczną, to jest przyjmującym, że ewentualne zmiany w układzie zachodzą w sposób kwazystatyczny. Tak postawiona teoria, ze swej natury, nie mogła dawać informacji o swej stosowalności do układów rzeczywistych. Wdzisiejszej nomenklaturze wyrażenia określające energię oddziaływania, wyprowadzone na gruncie tak postawionej teorii, noszą nazwę "wzorów otrzymanych dla stałego potencjału

Wielkość tego potencjału określona jest przez stężenie jonów potencjałotwórczych. W wyniku zbliżania się cząstek, przy stałym potencjale, wymuszane są zmiany jego gradientu przy powierzchni oddziaływujących ciał, a zatem w konsekwencji, zmiany ładunku powierzchniowego. Kwestia stosowalności omawianej teorii dotyczy wątpliwości, czy zmiany ładunku powierzchniowego są dostatecznie szybkie na to, aby w każdej chwili aktu zderzenia był on zbliżony do równowagowego.

Za czas zderzenia można przyjąć czas potrzebny do pokonania przez cząstkę odległości równej grubości rozmytej części p.w.e., wynoszącej κ^{-1} . Średnio będzie to czas co do rzędu wielkości równy $\tau_{rd} \approx \frac{1}{\frac{1}{3} \cdot 2D} = \frac{3\pi\eta a}{\kappa^2 kT}$. Przyjmując $\eta = 10^{-2}$ g/cm · s, $a = 5 \cdot 10^{-5}$ cm, $\kappa = 10^6$ cm⁻¹, $T = 298^\circ\text{K}$, otrzymamy $\tau_{rd} \approx 10^{-3}$ s. W tym czasie musi dojść do stosownej

zmiany ładunku powierzchniowego σ , który jest rzędu 10^{-6} C/cm². Overbeek [2] szacuje czas potrzebny na ustalenie się równowagowego ładunku z wzoru $\tau_1 = \sigma / i_0$, w którym i_0 oznacza prąd wymiany. Przyjmując skrajne wartości prądów wymiany 10^{-10} – 1 A/cm² dostajemy, że czas ten jest zawarty w granicach od 10^{-6} do 10^4 s. Wynikałoby stąd, że istnieją układy dla których przyjęcie "stałego potencjału" jest uzasadnione.

Chcielibyśmy jednak zwrócić uwagę na inny aspekt tej sprawy. Zmiana ładunku powierzchniowego wiąże się z transportem do lub od powierzchni określonej ilości jonów. Np., gdy $\sigma = 10^{-6}$ C/cm², odpowiada to $\sim 10^{-11}$ gramorównoważnika jonów/cm². W okolicy powierzchni cząstki muszą zatem powstać odpowiednie gradienty stężeń, stanowiące siłę napędową odpowiednich transportów. W środkowej części przestrzeni między cząstkami, dla stężenia 10^{-6} gramorównoważnika jonów/cm³ i dla odległości 100 Å przypada na 1 cm² około 10^{-12} gramorównoważnika jonów. Jest to zatem wielkość porównywalna z ilością jonów potrzebną do zapewnienia równowagowego ładunku. Uruchamiać się więc będzie dyfuzja boczna, która w rozpatrywanym układzie nie może być zbyt efektywna, ze względu na powstające w czasie zderzenia przepływy.

Zatem, obok oczywistych efektów związanych z kinetyką ładowania p.w.e., istotną rolę odgrywać również mogą efekty dyfuzyjno-transportowe. Ilościowe ujęcie tych efektów wydaje się możliwe przy całościowym opisie ruchu cząstki sferycznej do powierzchni ciała stałego przez rozwiązanie układu równań; Stokesa (z uwzględnieniem sił elektrostatycznych), Poissona i równania transportu jonów. Kłopoty mogą się pojawić w związku z brakiem odpowiedniego, dynamicznego modelu p.w.e.

Obecnie, autorzy większości prac w znacznym stopniu arbitralnie stosują założenie o stałości ładunku lub potencjału powierzchniowego i wynikające stąd wzory na oddziaływania elektryczne wykorzystują do interpretacji wyników doświadczalnych. W praktyce, np., do analizy transportu masy w układach zdyspergowanych (3,4,5) czy badania efektów elektrowiskoelastycznych (6) stosowane jest przybliżenie bazujące na linearyzowanym równaniu Poissona-Boltzmann'a. Przyjęcie tego przybliżenia pozwala w prosty sposób obliczyć energię oddziaływania dwóch płaszczyzn w odległości H_0 , przy założeniu stałości potencjałów powierzchniowych, ładunków, lub potencjału na jednej płaszczyźnie i ładunku na drugiej (7). Korzystając z metody Dierlagina (8) można dla przypadku gdy $\kappa a \gg 1$ obliczyć energię cząstek kulistych lub cząstki kulistej z płaszczyzną w oparciu o wzory na energię oddziaływania dwóch płaszczyzn. W praktyce, jak wykazują obliczenia (1,9), κa musi być większe od 5. Hogg, Healy i Fuerstenau (8), Wise i Healy (10) podali następujące wzory na energię oddziaływania dwóch cząstek kulistych o promieniach a_1 i a_2 przy założeniu odpowiednio stałych potencjałów i stałych ładunków.

$$V(H) = \pi \epsilon \epsilon_0 \bar{a} \ 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \pm (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \quad (1)$$

W powyższym wyrażeniu znak górny (+) odnosi się do założenia o stałym potencjale, a dolny (-) o stałym ładunku, $\bar{a} = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$, ϵ i ϵ_0 to stałe dielektryczne ośrodka i próżni, a ψ_1 i ψ_2 potencjały powierzchniowe cząstek, zastępowane w praktyce mierzalnymi doświadczalnie potencjałami "dzeta". Porównanie wyników obliczeń numerycznych nie przyjmujących upraszczających założeń Hückela - Debye'a wykazują [7, 11], że wzór (1) może być stosowany z błędem mniejszym niż 10 % jeżeli potencjały ψ_1 i ψ_2 nie przekraczają wartości 50 mV. W przypadku wzoru przyjmującego stałość ładunku powierzchniowego podobne błędy są popełniane dla potencjałów mniejszych od kilku mV dla odległości H spełniających nierówność $\kappa H > 0.1$. Błąd obliczeń rośnie do nieskończoności dla $H \rightarrow 0$.

Ze wzoru (1) można obliczyć siły oddziaływania

$$F_d^0 = 4\pi \epsilon \epsilon_0 \bar{a} \kappa \left\{ \psi_1 \psi_2 \frac{\exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} + (\psi_1 - \psi_2)^2 \frac{\exp(-2\kappa H)}{2[1 - \exp(-2\kappa H)]} \right\} \quad (2)$$

Dla $(\psi_1 - \psi_2)^2 / 2\psi_1 \psi_2 \ll 1$, t.zn. dla niezbyt różniących się od siebie potencjałów powierzchniowych, można stosować przybliżenie

$$F_d^0 = 4\pi \epsilon \epsilon_0 \bar{a} \kappa \psi_1 \psi_2 \frac{\exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \quad (3)$$

Przyjmuje się, że istotnym parametrem określającym szybkość koagulacji jest wysokość maksimum na krzywej ilustrującej zależność energii oddziaływania od odległości. Siły wynikające z nakładania się p.w.e. przyczyniają się do powstania składowej odpychającej w odróżnieniu od sił dyspersyjnych prowadzących zazwyczaj do wzajemnego przyciągania się cząstek.

Niezwykle istotnym, choć często pomijanym, czynnikiem wpływającym na kinetykę koagulacji są warunki hydrodynamiczne. Jak wykazują proste szacunkowe obliczenia, bazujące na teorii kinetyki koagulacji rozwiniętej przez Smoluchowskiego, występowanie pól ścinających w istotny sposób zmienia częstość zderzeń cząstek, szczególnie o wymiarach rzędu 1 μm i większych. Uwzględnienie wszystkich oddziaływań, a więc zarówno elektrycznych, dyspersyjnych jak i hydrodynamicznych w opisie kinetyki koagulacji jest aktualnie przedmiotem prac w kilku ośrodkach. Istnieje natomiast naszym zdaniem dobry układ do modelowych badań heterokoagula-

cji, dla którego udało się już opisać transport masy cząstek o wymiarach dochodzących do kilku μm , z uwzględnieniem wyżej wymienionych sił. Układem tym jest wirujący dysk, stosowany praktycznie do badań heterokoagulacji przez Marshalla i Kitchenera [12], Halla i Kitchenera [13], Clinta i wsp. [14], oraz przez autorów tej pracy [15, 16]. Teoria transportu cząstek koloidalnych do powierzchni wirującego dysku (W.D.) była przedmiotem kilku naszych prac [17-20].

Wirujący dysk, ze względu na dobrze poznaną hydrodynamikę, pozwala badać kinetykę heterokoagulacji w sposób dynamiczny, a uzyskane na tej drodze wyniki można łatwo przenieść na inne układy o różnej geometrii. Dobrze opracowana teoria transportu cząstek koloidalnych do powierzchni dysku pozwala nadawać właściwą interpretację uzyskanym wynikom na gruncie istniejących teorii oddziaływań, a zaobserwowane ewentualne odstępstwa mogą stanowić punkt wyjścia do poszukiwań nowych zjawisk i oceny ich istotności w opisie kinetyki koagulacji.

Transport do powierzchni wirującego dysku

Ogólne równanie opisujące stacjonarny transport kulistych cząstek do powierzchni W.D., wyprowadzone w pracach [18] i [19] ma postać

$$(\bar{H} + 1) \text{Pe} F_3 \bar{n} = \frac{d}{d\bar{H}} \left\{ F_1 \left[\frac{d\bar{n}}{d\bar{H}} + \frac{1}{2} (\bar{H} + 1)^2 \text{Pe} F_2 \bar{n} + \frac{a F_{\text{ex}}}{kT} \bar{n} \right] \right\} \quad (4)$$

W równaniu tym liczba Péckleta $\text{Pe} = 2 f_0 a^3 \omega^{3/2} / D \nu^{1/2}$, $f_0 = 0,510$ - stała uniwersalna dla W.D., a - promień cząstki, ω - prędkość obrotowa dysku, D - współczynnik dyfuzji cząstki nieskończenie daleko od powierzchni dysku, ν - współczynnik lepkości kinematycznej, F_1 , F_2 i F_3 - uniwersalne funkcje, wynikające z hydrodynamicznych oddziaływań cząstka - powierzchnia ciała stałego o dużym promieniu krzywizny (kolektor), określone na podstawie prac Brennera [21], Gorena [22], Goldmana, Coxa i Brennera [23], oraz Gorena i O'Neill [24], $\bar{n} = n/n_\infty$ bezwymiarowe stężenie cząstek (n_∞ - stężenie cząstek nieskończenie daleko od powierzchni dysku), $\bar{H}$ - bezwymiarowa odległość równa H/a , gdzie H - odległość między powierzchniami dysku i cząstki, F_{ex} - siła zewnętrzna o składowej równoległej do osi $\bar{H}$, k - stała Boltzmanna i T - temperatura. Równanie powyższe nie uwzględnia efektów inercyjnych, co ogranicza jego stosowalność w wodzie do cząstek o wymiarach nie przekraczających kilkudziesięciu μm . Należy zwrócić uwagę, że w równaniu tym występują wszystkie wielkości określające rzeczywistą kinetykę koagulacji, a więc składowe siły wynikających

z teorii DLVO, oddziaływania hydrodynamiczne oraz parametr określający stosunek wielkości transportu konwekcyjnego do dyfuzyjnego (liczba Pécleta Pe).

Warunki brzegowe do rozwiązania równania (4) są następujące. Dla $\bar{H} \rightarrow \infty$ $\bar{n} = 1$, dla $\bar{H} = 6$ $\bar{n} = 0$. Wielkość δ jest określana w praktyce przez położenie minimum na krzywej energii oddziaływania. Jak wykazano w pracy [25] dobór tej wielkości nie jest w zagadnieniach praktycznych krytyczny. We wspomnianej pracy przedstawiliśmy bardziej szczegółowo dyskusję stosowności powyższych warunków brzegowych.

Rozwiązanie równania (4) przy zadanych funkcjach opisujących oddziaływania dyspersyjne i grawitacyjne pozwala ocenić wpływ przepływów hydrodynamicznych na stumień cząstek do powierzchni W.D. przy różnych założeniach dotyczących oddziaływań elektrycznych. Pozwoli to ocenić w jakich warunkach wybór założenia o stałej wartości potencjału powierzchniowego czy też ładunku jest istotny.

Siła zewnętrzna F_{ex} , występująca w równaniu (4), może być wyrażona jako suma sił związanych z nakładaniem się p.w.e. F_d , dyspersyjnych F_l oraz grawitacyjnych F_g ;

$$F_{ex} = F_d + F_l + F_g \quad (5)$$

Siła oddziaływania dyspersyjnego, w przypadku oddziaływań bez tzw. opóźnienia, może być zapisana jako

$$F_l = \frac{2}{3} \frac{A}{a (\bar{H} + 2)^2 \bar{H}^2} \quad (6)$$

natomiast siła grawitacyjna

$$F_g = \frac{4}{3} \pi a^3 \Delta \rho \quad (7)$$

gdzie A jest stałą Hamakera, a $\Delta \rho$ różnicą gęstości cząstki i ośrodka. Podstawiając wzory (6), (7) oraz (8) do równania (4) otrzymujemy

$$F_3 (\bar{H} + 1) Pe \bar{n} = \frac{d}{d\bar{H}} F_1 \frac{d\bar{n}}{d\bar{H}} + \frac{1}{2} Pe F_2 (\bar{H} + 1)^2 \bar{n} - \\ - D_1 \tau \frac{\exp(-\tau \bar{H})}{1 \pm \exp(-\tau \bar{H})} \bar{n} + A_d \frac{\bar{n}}{\bar{H}^2 (\bar{H} + 2)^2} + G_r \bar{n} \quad (8)$$

gdzie $\tau = \kappa a$

$$D_1 = 4\pi \epsilon \epsilon_0 \cdot \Psi_1 \Psi_2 a / kT \quad (9)$$

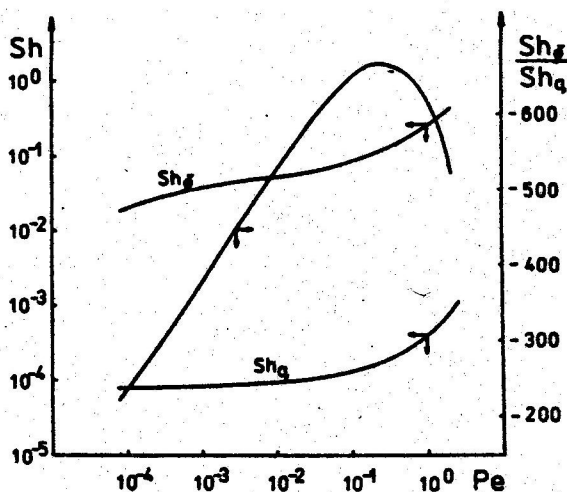
$$A_d = A / 6kT \quad (10)$$

$$G_r = \frac{4}{3} \pi \frac{a^4 \Delta \rho g}{kT} \quad (11)$$

Jak widać, przybliżony wzór (3), określający oddziaływania związane z nakładaniem się p.w.e., posiada tę zaletę, że pozwala na proste wprowadzenie bezwymiarowej liczby D_1 , określonej przez potencjały powierzchniowe i promień cząstki. Zastosowanie lepszych przybliżeń, jakkolwiek również możliwe, wymagałoby szczegółowego określenia potencjałów powierzchniowych, co ograniczyłoby ogólność uzyskanych wyników do tych konkretnie przyjętych przykładów. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że dla kinetyki koagulacji istotną rolę odgrywa kształt krzywej energetycznej na odległościach rzędu $1/\kappa$, a więc tam, gdzie zazwyczaj pojawiają się maksima. Dla tych odległości, zgodnie z poprzednią dyskusją, błąd związany ze stosowaniem wzorów (3) jest stosunkowo mały. Równanie (8) zostało rozwiązane zmiennokrokową metodą Mersona na maszynie cyfrowej CDC CYBER 72.

Wyniki i dyskusja

Wyniki obliczeń dla różnych wartości parametrów określonych równaniami (9 - 11) zostały przedstawione na rysunkach 1, 2 i 3.



Rys. 1. Zależność Sh i Sh_q od Pe dla $A_d = 0,105$,
 $D_1 = 8$, $\tau = 10$ i $G_r = 0$.

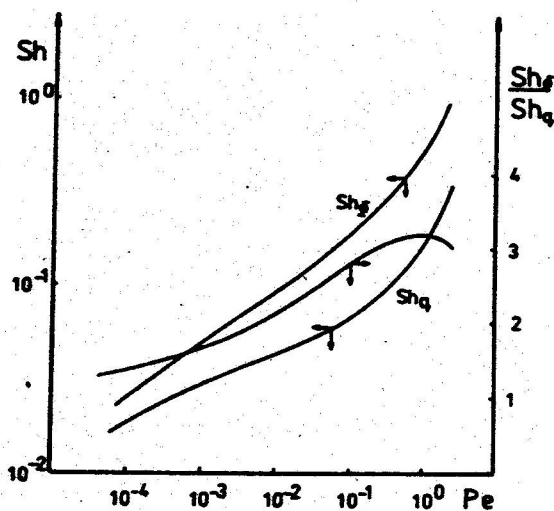
Rys. 1 przedstawia zależność liczby Sherwooda, zdefiniowanej równaniem:

$$Sh = \frac{a}{D_{\infty} n_{\infty}} j$$

(w którym j jest strumieniem cząstek do powierzchni W.D. np. $\frac{\text{cząstek}}{\text{m}^2 \text{ sek}}$), od liczby Pécleta (Pe) przy $G_r = 0$, $A_d = 0,105$, $\tau = 10$ oraz $D_1 = 8$. Sh oraz Sh_q odnoszą się odpowiednio do przypadku przyjęcia stałego potencjału oraz stałego ładunku. Na tym samym rysunku naniesiono krzywą przedstawiającą stosunek Sh/Sh_q . Widać, że dla malejących liczb Pe stosunek ten maleje. Zjawisko to można wytłumaczyć przyjmując, że w procesie transportu cząstek do powierzchni W.D. występują dwa ograniczenia; pierwsze transportowe, zależne od liczby Pécleta i drugie energetyczne (aktywacyjne), zależne od wysokości bariery energetycznej. Dla malejących wartości Pe rośnie udział ograniczenia energetycznego, wspólnego dla obu przypadków.

Ogólnie, można jednak stwierdzić znaczne różnice pomiędzy oszacowaniami wartości strumienia, przy różnych przyjętych założeniach.

Rys. 2 przedstawia podobne zależności, lecz dla przypadku, w którym $D_1 = 4$, a pozostałe parametry mają te same co poprzednio wartości. Ogólny charakter krzywych, odpowiadających znacznie niższemu maksimum, pozostaje podobny, lecz różnice pomiędzy Sh i Sh_q są znacznie mniejsze. Podobnie jak poprzednio, dla dużych liczb Pécleta, obserwuje się spadek różnic pomiędzy oszacowaniami strumienia przy różnych założeniach. Na-



Rys. 2. Zależność Sh i Sh_q od Pe dla $A_d = 0,105$, $D_1 = 8$, $\tau = 10$ i $G_r = 0$.

2. Overbeek J.Th.G., J. Coll. Interface., Sci., 58, 408 (1977).
3. Bowen B.D., Epstein N., *ibid* 72, 81 (1979).
4. Spielman L.A., Cucor P.M., *ibid* 43, 51 (1973).
5. Zeichner G.R. Schowalter W.R., AICHEJ, 23, 243 (1977).
6. Russel W.B., J. Coll. Interface Sci., 55, 590 (1976).
7. Kar G., Chander S., Mika T.S., *ibid* 44, 347 (1973).
8. Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W., Trans Faraday Soc., 62, 1638 (1969).
9. McCartney L.M., Levin S., J. Coll. Interface Sci., 30, 345 (1969).
10. Weiss G.R., Healy T.W., Trans Faraday Soc., 66, 490 (1979).
11. Bell G.M., Peterson G.C., J. Coll. Interface Sci., 41, 542 (1972).
12. Marshall J.K., Kitchener J.A., *ibid* 22, 342 (1966).
13. Hull, M., Kitchener, J.A., Trans Faraday Soc., 65, 3093 (1966).
14. Clint, G.E., Clint, J.H., Corkill, J.M., Walker, T., J. Coll. Interface Sci., 44, 121 (1973).
15. Dąbroś, T., Praca Doktorska, Uniwersytet Jagielloński 1977.
16. Adamczyk, Z., Praca Doktorska, I.Ch.F. P.A.N. 1978.
17. Dąbroś T., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci., 53, 335 (1975).
18. Dąbroś T., Adamczyk Z., Czarnecki J., *ibid* 62, 529 (1977).
19. Adamczyk Z., Dąbroś T., *ibid* 64, 580 (1978).
20. Dąbroś T., Adamczyk Z., Chem. Engng. Sci., 34, 1041 (1979).
21. Brenner H., *ibid* 18, 242 (1961).
22. Goren S.L., J. Coll. Interface Sci., 44, 356 (1973).
23. Goldman A.J., Cox, R.G., Brenner H., Chem. Engng. Sci., 22, 637 (1967).
24. Goren L.S., O'Neill M.E., Chem. Engng. Sci., 26, 325 (1971).
25. Dąbroś T., Adamczyk Z., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci.,
w druku.
26. Ruckenstein E., Prieve D.C., J. Chem. Soc. Faraday II, 69, 1522 (1973).
27. Spielman L.A., Friedlander S.K., J. Coll. Interface Sci., 46, 22 (1974).

EFFECT OF ELECTRICAL INTERACTION ON KINETICS OF HETEROCOAGULATION

Coagulation kinetics is strongly affected by interactions resulting from electric double layers overlapping. The influence of electric forces on colloid stability is usually discussed under assumption of constant surface potentials. The fulfillment of this assumption requires fast changes of surface charge which are not always possible. Opposite model assumes constant surface charge. The influence of the model adopted on particle deposition onto rotating disc collector was analysed for various values of parameters describing the discussed system.