

PROCESY AGREGACJI I FLOKULACJI

Materiał dodatkowy do ćwiczenia nr 2

„Określenie skuteczności flokulanta metodą badania szybkości sedymentacji”

Dr Władysław Janusz

Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów

<http://hermes.umcs.lublin.pl/~radchem1/>

Agregacja drobnych cząstek zawiesiny jest procesem kinetycznym. Szybkość agregacji zależy od prawdopodobieństwa zderzenia cząstek, prawdopodobieństwa ich adhezji podczas tego zderzenia, jak również od prawdopodobieństwa rozbitcia powstałego agregatu.

Prawdopodobieństwo zderzenia zależy od szybkości ruchów Browna, która jest funkcją temperatury, lepkości cieczy i parametrów ruchu suspensji (przepływu lub mieszania). Prawdopodobieństwo adhezji i rozpadu agregatów jest związane z fizykochemicznymi oddziaływaniami między cząstkami, jak również z parametrami ruchu suspensji. Agregacja wywołana ruchami Browna (tzw. agregacja perikinetyczna) została opisana po raz pierwszy przez Smoluchowskiego, który opisał równaniem ubytek liczby cząstek drobnych w wyniku tworzenia agregatów w trakcie zderzeń:

$$\frac{dN_t}{dt} = -8\pi D r N_t^2 \quad 1$$

gdzie: N_t = całkowita liczba cząstek w chwili t ,
 D = współczynnik dyfuzji,
 r = promień cząstki.

Powyższe równanie rozwiązane dla agregatów złożonych z i cząstek daje zależność:

$$\sum N_i = \frac{N_0}{1 + 4\pi D r N_0 t} \quad 2$$

Mieszanie suspensji przyspiesza agregację, a proces agregacji wywołany istnieniem gradientu szybkości cieczy (tzw. agregacja ortokinetyczna) jest opisany równaniem:

$$-\frac{dN}{dt} = 5,33 G r^3 \sum N_k^2 k \quad 3$$

gdzie: G = gradient szybkości cieczy,
 N_k = liczba cząstek k w jednostce objętości suspensji,

W rzeczywistości nie wszystkie zderzenia są efektywne, tzn. prowadzące do agregacji, a jedynie pewien ich ułamek α . Ułamek ten zależy od całkowitej energii oddziaływań między cząstkami, co można opisać następującym równaniem:

$$\frac{I}{\alpha} = 2 \int \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{I}{S^2} dS \quad 4$$

gdzie: V = całkowita energia oddziaływań między cząstkami o promieniach r_i i r_j ,
 d = odległość cząstek,
 S = $2d / (r_i + r_j)$ (4b)

Całkowita energia oddziaływań międzycząsteczkowych V jest sumą energii związanych z siłami przyciągania (atrakcyjnymi) van der Waalsa - Londona V_a , siłami elektrostatycznymi V_e , sterycznymi V_s i mostkującymi V_b :

$$V = V_a + V_e + V_s + V_b \quad 5$$

Składowa V_a wynika z oddziaływań dyspersyjnych Londona, oddziaływań Keesoma pomiędzy trwałymi i indukowanymi dipolami oraz sił Debye'a. Prawa opisujące zmiany tej składowej oddziaływań z odległością są dobrze znane. Dla cząstek kulistych o promieniach R_1 i R_2 opisuje je równanie:

$$V_a = \frac{-A R_1 R_2}{6 d^4 (R_1 + R_2)} \quad 6$$

gdzie: A jest tzw. stałą Hamakera zależną od właściwości materii cząstek i ośrodka.

Dla cząstek 1 i 2 w ośrodku 3 stała Hamakera wynosi:

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad 7$$

gdzie: A_{11} , A_{22} , A_{33} dotyczą układu 1-1, 2-2, 3-3 w próżni.

Wartości stałych Hamakera dla wielu układów zostały wyliczone i stabelaryzowane.

Wprowadzenie do zawiesiny cząsteczek polimeru komplikuje opis oddziaływań w układzie. Energię oddziaływań pomiędzy kulistymi cząstkami substancji 1, pokrytymi warstwą adsorpcyjną materiału 2 w ośrodku 3 podaje równanie wyprowadzone przez Vold:

$$V_a = 0,083 [H_{11} (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 + H_{22} (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})^2 + 2 H_{12} (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})] \quad 8$$

gdzie H jest funkcją geometrii układu, tzn. promienia cząstek i ich odległości oraz grubości warstwy adsorpcyjnej.

Analiza równania prowadzi do wniosku, że adsorbat o niższej stałej Hamakera niż materiał cząstki (tzn. gdy $A_{33} < A_{22} < A_{11}$) adsorbując się na jej powierzchni zmniejsza oddziaływania atrakcyjne (przyciąganie). Wniosek ten dotyczący zmniejszenia energii oddziaływań atrakcyjnych w wyniku obecności homogenicznej warstwy adsorpcyjnej jest nazywany *efektem Vold*. Jednak, wbrew teoretycznym przewidywaniom, możliwy jest taki dobór ośrodka, fazy stałej i powierzchniowej, aby następował w układzie wzrost sił atrakcyjnych.

Wielkość oddziaływań atrakcyjnych nie jest w zasadzie zależna od stężenia elektrolitu (przy stężeniach niższych niż 1M), natomiast składowa V_e , wynikająca z istnienia podwójnych warstw elektrycznych na granicy faz, zmienia się znacznie ze zmianą siły jonowej w zakresie stężeń od $1 \cdot 10^{-5}$ M do 1M. Oddziaływania te, repulsywne (odpychające) w swej naturze dla cząstek jednoimiennych, zmieniają się znacznie z odległością i mają zasięg porównywalny z grubością podwójnej warstwy elektrycznej (p.w.e.) Debye'a - Hückela:

$$\left(\frac{I}{\kappa}\right)^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{F^2 \sum C_i z_i^2} \quad 9$$

gdzie κ = parametr Debye'a - Hückela
 $1/\kappa$ = grubość p.w.e.
 ε_0 = przenikalność dielektryczna próżni,
 ε = stała dielektryczna ośrodka,
 C_i = stężenie jonów i w ośrodku dyspersyjnym,
 z_i = ładunek jonów i .

Nie ma prostych wyrażeń opisujących energię repulsji, podawane są jedynie pewne przybliżenia. Dla małych wartości potencjału powierzchniowego Φ_0 i małych wartości κ i r , tzn. gdy zasięg p.w.e. jest większy niż promień cząstki r , Overbeek podaje:

$$V_e = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \Phi_0^2 \exp(-\kappa d) \frac{1}{1 + d/2r} \quad 10$$

gdzie: d = odległość między cząstkami.

Adsorbująca się w p.w.e. substancja polimerowa może wpływać na składową V_e . Jeśli polijon ma przeciwny znak ładunku niż powierzchnia ciała stałego, to jego sorpcja spowoduje obniżenie sumarycznego ładunku, co ułatwi destabilizację układu. Gdy powierzchnia i adsorbat mają ten sam znak ładunku obserwuje się wzrost stabilności poprzez zwiększenie składowej V_e (o ile nie będą przeważały inne efekty związane z adsorpcją polimeru, np. mostkowanie). Adsorpcja makromolekuł niejonowych może również wpływać na parametry p.w.e. poprzez następujące czynniki:

- zmianę ładunku powierzchni wywołaną przez zmianę stopnia jonizacji grup powierzchniowych lub zmianę wielkości adsorpcji jonów określających potencjał w wyniku obecności segmentów polimerowych,
- wypieranie przeciwnionów zasorbowanych specyficznym na powierzchni,
- wypieranie dipoli wody,
- zmiany stałej dielektrycznej lub zmiany w sztywnej części p.w.e.,
- zmiany struktury dyfuzyjnej części p.w.e.

Właściwości elektryczne suspensji charakteryzuje się najczęściej przez podanie wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta, który może być kontrolowany poprzez zmiany pH i siły jonowej roztworu.

Obniżenie potencjału dzeta poniżej wartości granicznej dla koagulacji (10-15 mV) nie jest koniecznym warunkiem destabilizacji układu w obecności polimerów. Siły steryczne, tzn. wynikające z zachodzenia na siebie warstw adsorpcyjnych, odgrywają znaczną rolę w obecności polimeru w układzie. W przypadku dobrej rozpuszczalności zaadsorbowanego polimeru suspensja może być stabilizowana. Jeśli natomiast oddziaływania pomiędzy adsorbatem i rozpuszczalnikiem są słabsze niż między cząsteczkami adsorbatu, siły steryczne mogą sprzyjać agregacji w wyniku zaczepiania się warstw adsorpcyjnych. Agregacja pod wpływem sił sterycznych jest termodynamicznie możliwa jedynie wtedy, gdy w jej wyniku następuje zmniejszenie swobodnej entalpii. Na swobodną entalpię nakładania się warstw adsorpcyjnych składają się następujące czynniki: zmiana entalpii związana z uwolnieniem cząsteczek rozpuszczalnika, zmiana spowodowana wzrostem uporządkowania segmentów polimerowych

oraz zmiana desolwatacji łańcucha polimerowego. Według tego mechanizmu flokulacja następuje wtedy, gdy wzrost entalpii spowodowany uwolnieniem rozpuszczalnika jest większy niż zmniejszenie entalpii wywołane wzajemną penetracją łańcuchów polimerowych. Entalpia desolwatacji zależy od właściwości roztworu określonych przez temperaturę i siłę jonową.

Z obecnością rozpuszczalnego polimeru o budowie łańcuchowej i znacznej masie cząsteczkowej wiąże się występowanie w suspensji specyficznych oddziaływań mostkujących V_b . Makromolekuła lub makrojon z wieloma aktywnymi grupami rozmieszczonymi wzdłuż łańcucha może wywołać agregację przez jednoczesne zaczepienie się na dwu lub kilku cząstkach. Takie mostki mogą powstać jedynie w warunkach niepełnego pokrycia powierzchni cząstek polimerem. W przypadku całkowitego pokrycia mostkowanie jest możliwe dopiero po częściowej desorpcji, tzn. po odsłonięciu wolnych miejsc na powierzchni. Największą efektywność procesu flokulacji uzyskuje się, gdy około połowa miejsc adsorpcyjnych pozostaje wolna. Możliwy jest również inny mechanizm mostkowania, a mianowicie poprzez silne oddziaływanie polimer - polimer lub surfaktant - polimer. Brak sił mostkujących może być przyczyną dominacji sił sterycznych między cząstkami pokrytymi polimerem.

Adsorpcja polimeru (flokulanta) może więc powodować zmiany stabilności układu w różny sposób w zależności od rodzaju polimeru, fazy stałej i ośrodka. Pierwszym, koniecznym warunkiem flokulacji jest adsorpcja polimeru na powierzchni cząstek. W zależności od chemicznego charakteru cząsteczki polimerowej i powierzchni za adsorpcję mogą odpowiadać trzy rodzaje oddziaływań: elektrostatyczne, poprzez wiązanie wodorowe oraz oddziaływanie typu mostka wodorowego.

Oddziaływania elektrostatyczne mogą dominować w układach, w których faza zdyspergowana ma przeciwny znak ładunku niż polijon. Adsorpcja polimeru wywołuje wtedy obniżenie ładunku powierzchni analogicznie do zjawiska zachodzącego podczas koagulacji suspensji pod wpływem jonowych surfaktantów (substancji powierzchniowo czynnych). Stężenie adsorbentu obniżające potencjał dzeta do zera odpowiada wtedy maksimum agregacji. Przykładem może być tu adsorpcja anionowego flokulanta na dodatnio naładowanym hematycie (tlenku żelaza).

Jednak fakt, że ten sam flokulant sorbuje się również na ujemnie naładowanej powierzchni hematytu świadczy o występowaniu innych, poza elektrostatycznym, mechanizmów sorpcji. Oddziaływanie typu wiązania wodorowego występuje w przypadku, gdy cząsteczka polimeru zawiera grupy -OH lub -NH₂, które mogą oddziaływać z zawierającymi tlen grupami na powierzchni cząstek. Przykładem może być adsorpcja poliakryloamidu na krzemionce. Tworzenie wiązań kowalencyjnych między grupami funkcyjnymi polimeru i grupami powierzchniowymi jest często procesem specyficznym i, jako takie, może wpływać na selektywny rozdział suspensji mieszanych.

Reasumując: polimer sorbuje się na powierzchni ciała stałego wpływając na wielkość składowych V_a , V_e i V_s całkowitej energii oddziaływania między cząstkami. Jednakże istotą działania flokulanta jest powstanie dodatkowej składowej oddziaływań V_b odpowiadającej za siły mostkujące. Nawet w tych układach, gdzie mamy niewątpliwie do czynienia z neutralizacją ładunku powierzchniowego pod wpływem makrojonów, za agregację odpowiadają również częściowo oddziaływania mostkujące. Przykładem może być flokulacja ujemnie naładowanych cząstek lateksu przy użyciu polimeru kationowego, przy potencjale dzeta wynoszącym 30 mV mimo, że krytyczna wartość potencjału dzeta dla flokulacji (wyliczona na podstawie teorii DLVO) wynosi 12 mV.

Ze względu na to, że głównym czynnikiem wywołującym flokulację są siły mostkujące,

istotne jest ułożenie cząsteczek polimeru w warstwie adsorpcyjnej (konformacja). Jak wiadomo, konformacja makrocząsteczki lub makrojonu w roztworze zależy od rodzaju rozpuszczalnika, siły jonowej i pH roztworu. W zależności od warunków makrocząsteczki przybierają postać ciasno ściśniętych kłębków lub luźnych, rozwiniętych łańcuchów. Dla flokulacji bardziej korzystna jest forma rozwinięta, umożliwiająca tworzenie mostków polimerowych.

Oddzielnym zagadnieniem jest sposób ułożenia cząsteczek polimeru na powierzchni. Nie mogą one bowiem szczelnie przykrywać powierzchni, ale powinny tworzyć luźne, wyciągnięte do roztworu pętle i ogony, które zaczepiając się na powierzchni cząstek mogłyby je wiązać ze sobą.

Z powyższych względów ważne są również hydrodynamiczne warunki procesu flokulacji (sposób mieszania suspensji), jak również sposób dozowania flokulanta. Parametry te wpływają znacznie na strukturę warstwy adsorpcyjnej. Flokulacja jest procesem kinetycznym, co znaczy, że w momencie dodawania roztworu flokulanta do suspensji zaczynają zachodzić procesy przebiegające z różnymi prędkościami. Można wyróżnić cztery takie procesy:

- - mieszanie cząsteczek polimeru i rozpuszczalnika,
- - dyfuzja polimeru do cząstek ciała stałego i adsorpcja,
- - przekształcanie zaczepionych łańcuchów polimerowych aż do osiągnięcia równowagi konformacyjnej,
- - kolizje pomiędzy pokrytymi polimerem cząstkami, które prowadzą do utworzenia agregatów trwałych w danych warunkach.

Rozważając kinetykę flokulacji zakłada się, że sposób dozowania odczynnika zapewnia równomierny rozkład polimeru w roztworze, a o szybkości procesu flokulacji decydują szybkości przebiegu pozostałych trzech etapów. Jeśli założymy, że każde zderzenie 'twardej' cząstki 1 i cząsteczki polimeru 2 prowadzi do adsorpcji, szybkość adsorpcji może być wyrażona wzorem:

$$-\frac{dN_2}{dt} = k_A N_1 N_2 \quad 11$$

gdzie: N_1 = liczba cząstek 'twardych' w jednostce objętości,
 N_2 = liczba makromolekuł w jednostce objętości,
 k_A = stała szybkości kolizji.

Całkując to równanie przy stałym stężeniu N_1 otrzymujemy:

$$\ln \frac{N_{2,0}}{N_2} = k_A N_{1,0} t \quad 12$$

gdzie: $N_{1,0}$ i $N_{2,0}$ są początkowymi stężeniami cząstek i polimeru,
 N_2 = stężenie niezadsorbowanego polimeru po czasie t .

Czas adsorpcji części polimeru x według równania (12) wynosi:

$$t_a = - \frac{1}{k_A} \frac{1}{N_{1,0}} \ln(1 - x) \quad 13$$

Czas ten powinien być porównywalny z charakterystycznym czasem flokulacji t_f , tj. średnim czasem pomiędzy zderzeniami:

$$t_f = \frac{I}{k_f} \frac{I}{N_{1,0}} \quad 14$$

gdzie: k_f = stała szybkości flokulacji.

Stosunek tych wartości wynosi więc:

$$\frac{t_a}{t_f} = - \frac{k_f}{k_A} \ln(1-x) \quad 15$$

Zakładając, że cząstki ciała stałego i cząsteczki polimeru są kulami o promieniach a_1 i a_2 stałe szybkości mogą być wyliczone z teorii Smoluchowskiego, a wtedy równanie powyższe przybierze postać:

$$\frac{t_a}{t_f} = - 4 a_1 a_2 (a_1 + a_2)^2 \ln(1-x) \quad 16$$

Jeśli dodatkowo przyjąć, że cząstki ciała stałego i makrocząsteczki mają podobne rozmiary, to przy założeniu, że $x = 0,5$ stosunek t_a/t_f wyniesie ok. 0,7. Przy dużej różnicy wartości a_1 i a_2 etap adsorpcji powinien być szybszy.

Powyższa analiza, chociaż jest bardzo dużym uproszczeniem, wykazuje, że etap adsorpcji polimeru jest czynnikiem determinującym proces flokulacji. W praktyce, rzeczywiście często obserwuje się pewne opóźnienie pomiędzy dodaniem polimeru, a wystąpieniem destabilizacji.

Czas osiągnięcia równowagi konformacyjnej jest trudny do oszacowania, wyznaczone doświadczalnie czasy ustalania się równowagi wahają się od sekund do godzin. Można jednak przypuszczać, że flokulacja zachodzi raczej przy konformacji nierównowagowej (wysunięte do roztworu fragmenty makrocząsteczki) niż przy płaskim rozłożeniu polimeru na powierzchni. Natomiast przebieg etapu zderzeń cząstek pokrytych polimerem zależy głównie od gęstości suspensji. W suspensjach o dużej gęstości (duża wartość N_1) kolizje są częste i wiele cząstek może zderzyć się zanim polimer osiągnie trwałą konformację.

Proces rozbijania flokuł w wyniku mieszania nie jest procesem odwracalnym, bowiem z upływem czasu łańcuchy polimerowe rozmieszczają się płasko na powierzchni. Konformację cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej dość dobrze opisuje się parametrem grubości warstwy d . Uważa się nawet, że najważniejszymi parametrami flokulacji są: względna grubość warstwy adsorpcyjnej (d/a , gdzie a jest promieniem cząstki 'twardej') i gęstość suspensji.