

Teoria Agregacji i Koagulacji

Warszawa, 28 marca 1987

Prace IPPT 41/1987

Wpływ oddziaływań potencjalnych i hydrodynamicznych  
na procesy koagulacji

Tadeusz Dąbroś

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wstęp

Dwie cząstki układu zdyspergowanego mogą utworzyć agregat w wyniku zbliżenia się na odległość działania dostatecznie silnych sił przyciągających, zapewniających trwałość powstałego agregatu. Analiza tego podstawowego aktu zmiany stopnia dyspersji układów koloidalnych stanowi pierwszy etap opisu kinetyki koagulacji. Cząstki koloidalne mogą zbliżyć się do siebie na skutek:

- 1) wykonywania ruchów termicznych (ruchów Browna),
- 2) ruchu powstałego w wyniku działania na nie sił zewnętrznych,
- 3) występowania gradientów prędkości w ośrodku, w którym są zawieszzone.

Wszystkie wymienione czynniki mogą działać równocześnie, lub któryś z nich może wyraźnie przeważać, określając w ten sposób typ koagulacji. Mówi się np. o koagulacji brownowskiej w odniesieniu do przypadku gdy jedynie dyfuzja jest czynnikiem kontrolującym częstość zderzeń międzycząsteczkowych.

Celem niniejszej pracy jest omówienie podstawowych metod analizy transportu masy w układach zdyspergowanych. Analiza ta pozwala na ocenę strumienia cząstek jednego rodzaju, do powierzchni wybranej cząstki (nazywanej kolektorem). Uzyskane w ten sposób informacje pozwalają na ocenę, istotnej dla opisu kinetyki koagulacji, częstości zderzeń międzycząsteczkowych. W przypadku koagulacji brownowskiej, efektywność zderzeń cząstek charakteryzowana jest przez tzw. współczynnik stabilności. Można łatwo prześledzić wpływ oddziaływań potencjalnych i hydrodynamicznych na wartość tego współczynnika, w różnych warunkach jakie mogą występować w układach rzeczywistych. W dalszej części pracy omówiono wpływ występowania gradientów prędkości na częstość zderzeń cząstek. Jak to zostanie pokazane, w przypadku koagulacji brownowskiej, przybliżenie zaniedbujące oddziaływania, w pewnych okolicznościach może pozwalać na dobre oszacowanie współczynnika zderzeń. Ze względu na złożone pole przepływu powstające w sąsiedztwie każdej cząstki, w przypadku koagulacji w gradiencie prędkości, podobne zaniedbanie oddziaływań prowadzi do zawyżonych, o wiele rzędów wielkości, wartości współczynnika zderzeń.

Wpływ działania wszystkich typów oddziaływań na strumień najlepiej prześledzić na przykładach transporu cząstek koloidalnych do powierzchni kolektorów makroskopowych, wokół

których istnieje zadane pole przepływu.

Przedmiot zainteresowania niniejszej pracy zostanie ograniczony do analizy rozcieńczonych roztworów cząstek koloidalnych o kształcie kulistym.

#### Podstawy teorii procesu koagulacji

Istnieją dwie drogi pozwalające badać ruch poszczególnych składników w układach zdyspergowanych, np. w celu analizy zmian stopnia dyspersji tych układów. Pierwsze podejście polega na śledzeniu drogi poszczególnych cząstek (tzw. metoda Lagrange'a) [1-3]. Jeżeli w trakcie przemieszczania się dwóch cząstek dojdzie do ich zderzenia, to powstaje agregat, o ile siły działania między cząstkami są w stanie zapewnić, przynajmniej chwilowo, jego trwałość. Trajektorie cząstek oraz agregatów można określić przez rozwiązanie równań Langevina [4]. W równaniach tych występują zarówno człony deterministyczne, związane z przepływem lub działaniem sił zewnętrznych i międzycząsteczkowych jak i człony stochastyczne wynikłe z ruchów termicznych cząstek i cząsteczek ośrodka. Znana jest charakterystyka ruchów stochastycznych; np. wiadomo, że dla dostatecznie długich przedziałów czasowych, średnia wartość przesunięcia translacyjnego cząstek kulistych wynosi zero, natomiast tensor wariancji-kowariancji tych przesunięć powiązany jest z tensorem dyfuzji. Metodami Monte Carlo można zatem modelować ruch cząstek i badać zmiany zachodzące w

układzie. Rola tych metod będzie rosła w miarę wzrostu szybkości działania komputerów.

Druga metoda analizy transportu masy wykorzystuje równanie ciągłości, które w odniesieniu do cząstek typu  $i$  przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{j}_i = \underline{Q}_i \quad (1)$$

We wzorze tym  $c_i$  oznacza stężenie cząstek,  $t$  - czas,  $\underline{j}_i$  strumień, a  $\underline{Q}_i$  jest członem źródłowym określającym prędkość powstawania lub zaniku cząstek typu  $i$  w jednostce objętości i czasu. Analiza członu źródłowego ma podstawowe znaczenie przy opisie koagulacji, szczególnie w przypadku gdy układ jest makroskopowo jednorodny, ze względu na stężenie cząstek ( $\nabla \cdot \underline{j}_i = 0$ ).

#### Kinetyka koagulacji

Niech w chwili początkowej,  $t=0$ , układ zdyspergowany stanowią cząstki o promieniu  $a_1$  i stężeniu  $c_1^0$ . Wyniku zderzeń między nimi, powstają cząstki podwójne, potrójne itd. o promieniach  $a_2$ ,  $a_3$  itd oraz stężeniach chwilowych wynoszących odpowiednio  $c_2$ ,  $c_3$  itd. Zgodnie z równaniem (1), stężenie cząstek  $i$ -tego rodzaju, w roztworze jednorodnym, spełnia równanie:

$$\frac{dc_i}{dt} = Q_i = (\text{szybkość powstawania cząstek typu } i) + \\ - (\text{szybkość zaniku cząstek typu } i) \quad (2)$$

Szybkość powstawania i zaniku cząstek typu  $i$  zależy od stężeń cząstek typu  $j$  i  $k$ , które zderzając się tworzą cząstki (agregaty) typu  $i$  oraz od stężeń wszystkich cząstek, które zderzając się z cząstkami typu  $i$  powodują ich zanik. Zatem:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k+j=i} b_{kj} c_k c_j - \sum_j b_{ij} c_i c_j \quad (3)$$

Stałe szybkości  $b_{ij}$  w tym równaniu bywają nazywane współczynnikiem zderzeń, funkcją zderzeń, a w przypadku gdy równanie (3) wyrażone jest w formie całkowej - jądrem. Współczynnik ten zależy od geometrii układu i dynamiki zderzeń cząstek.

Podstawowe mechanizmy koagulacji - pierwsze przybliżenia

Współczynnik zderzeń  $b_{ij}$  może być określony poprzez rozwiązanie równania ciągłości (1), co pozwala na obliczenie liczby cząstek typu  $j$  docierających do wybranej cząstki typu  $i$  w jednostce czasu. Autorem klasycznych prac, w których w ten sposób określono współczynnik zderzeń był Smolouchowski [5].

Jeżeli założy się, że współczynnik dyfuzji jest stały oraz, że na cząstki nie działają żadne siły (jedynym powodem ich względnego ruchu jest dyfuzja), to biorąc pod uwagę symetrię układu, równanie (1) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial c_j}{\partial r} \right] \quad (4)$$

Równanie (4) rozwiązano przy następujących warunkach początkowych:

$$c_j = c_j^0 \quad \text{dla } t=0 \quad \text{i} \quad r > a_i + a_j \quad (5a)$$

oraz warunkach brzegowych

$$c_j = c_j^0 \quad \text{dla } r \rightarrow \infty \quad \left. \vphantom{c_j = c_j^0} \right\} \quad (5b)$$

$$c_j = 0 \quad \text{dla } r \rightarrow a_i + a_j \quad \left. \vphantom{c_j = 0} \right\} \quad t > 0 \quad (5c)$$

Jak to zostanie pokazane w dalszej części pracy, pewne zastrzeżenia budzi warunek brzegowy (5c), który wymaga aby cząstki po zderzeniu tworzyły trwały agregat. W odniesieniu do koloidów liofobowych jest to spełnione jedynie wtedy gdy głębokość pierwszego minimum energetycznego jest dostatecznie duża, np. większa niż 20 jednostek energetycznych  $kT$  ( $k$  - stała Boltzmann,  $T$  - temperatura). Znane analityczne rozwiązania równania (4) z warunkami początkowymi i brzegowymi (5) pozwalają określić rozkład cząstek typu  $j$  w pobliżu cząstki typu  $i$ , co umożliwia obliczenie strumienia cząstek  $j$  do

powierzchni cząstki  $i$ . Jeżeli czas charakterystyczny zmian zachodzących w roztworze jest długi, w porównaniu z czasem powstawania warstwy dyfuzyjnej wokół każdej cząstki, który jest rzędu  $(a_i + a_j)^2/D$ , to w stanie stacjonarym  $b_{ij} = 4\pi(D_i + D_j)(a_i + a_j)$  [5]. Wielkość ta w dalszej części pracy będzie oznaczana symbolem  $b_{ij}^o$ . Wyprowadzając to równanie, Smoluchowski wziął pod uwagę wpływ ruchu brownowskiego cząstki typu  $i$  na strumień cząstek typu  $j$  do jej powierzchni. Dlatego w miejsce współczynnika dyfuzji  $D_j$  pojawia się efektywny współczynnik dyfuzji  $(D_i + D_j)$ .

Smoluchowski również podał wzór na współczynnik zderzeń między cząstkami o promieniach  $a_i$  oraz  $a_j$ , zawieszonymi w cieczy, w której występuje liniowy gradient prędkości [6]. Po obliczeniu prędkości przepływu cieczy płynącej przez pole przekroju zderzeń  $\pi(a_i + a_j)^2$ , łatwo stwierdzić, że  $b_{ij}^h = \frac{4}{3} G(a_i + a_j)^3$ . We wzorze tym  $G$  oznacza gradient prędkości. Taki sposób oceny współczynnika zderzeń zaniedbuje nie tylko ruchy brownowskie, ale również i realne pole przepływu jakie tworzy się wokół każdej cząstki znajdującej się w omawianym polu przepływu, a także zaburzenia tego przepływu przy zbliżaniu się cząstek, które prowadzą do oddziaływań hydrodynamicznych.

Wzory na  $b_{ij}^o$  oraz  $b_{ij}^h$ , bez względu na ich przybliżony charakter, stanowią punkt odniesienia, w stosunku do którego definiuje się bezwymiarowe współczynniki poprawkowe, pozwalające uwzględnić wpływ różnych czynników.

Teoria koagulacji brownowskiej z uwzględnieniem oddziaływań

Jeżeli roztwór koloidalny jest dostatecznie rozcieńczony, to strumień cząstek jednego rodzaju do powierzchni cząstek drugiego rodzaju może być wyrażony w następujący sposób:

$$\underline{j}_{12} = -\underline{D}_{12} \cdot \nabla c_2 + \underline{M}_{12} \cdot \underline{F} c_2 \quad (6)$$

We wzorze tym  $\underline{D}_{12}$  oznacza tensor dyfuzji, natomiast  $\underline{M}_{12}$  tensor ruchliwości cząstek. Siłę oddziaływań cząstek  $\underline{F}$  można, w przypadku oddziaływań potencjalnych, wyrazić wzorem:

$$\underline{F} = -\nabla\varphi \quad (7)$$

a zatem, korzystając z równania (6) otrzymuje się:

$$\underline{j}_{12} = -\underline{D}_{12} \cdot \nabla c_2 - \underline{M}_{12} \cdot \nabla\varphi c_2 \quad (8)$$

W stanie równowagi  $\underline{j}_{12} = 0$ , a z drugiej strony stężenie cząstek spełnia równanie Boltzmann'a:

$$c_2 = c_2^0 \exp\left[-\varphi/kT\right] \quad (9)$$

Korzystając z równań (8) i (9) łatwo pokazać, że:

$$\underline{D}_{12} = kT \underline{M}_{12} \quad (10)$$



Równanie to stanowi uogólnienie znanego równania Einsteina-Stokesa na przypadek gdy ruchliwość cząstek jest zależna od konfiguracji układu.

Jest rzeczą znaną, że jeżeli np. dwie cząstki kuliste zbliżają się do siebie wzdłuż osi łączącej ich środki, pod wpływem działania stałej siły  $\underline{F}$ , to prędkość ich ruchu maleje wraz z malejącą odległością międzypowierzchniową. Zatem ich ruchliwość  $M_r$  maleje, a współczynnik oporu  $\lambda_r = M_r^{-1}$ , rośnie.  $M_r$  oraz  $\lambda_r$  są odpowiednimi składowymi tensora ruchliwości  $\underline{M}$ , lub tensora oporu  $\underline{M}^{-1}$ . Dla ruchów z małymi liczbami Reynoldsa można, rozwiązując równanie Stokesa, znaleźć funkcijną zależność np. współczynnika oporu  $\lambda_r$  od odległości między cząstkami [7].

Obliczenie współczynnika zderzeń z uwzględnieniem oddziaływań potencjalnych i hydrodynamicznych wymaga określenia strumienia cząstek typu 2 do powierzchni cząstki 1. Wykorzystanie symetrii układu pozwala zapisać równanie ciągłości w postaci:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_{12}^r r^2 \left( \frac{\partial c_2}{\partial r} + \frac{c_2}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \right] \quad (11)$$

We wzorze tym  $D_{12}^r = kT/\lambda_r$ , przy czym  $\lambda_r$  dąży do  $(1/6\pi\eta a_1 + 1/6\pi\eta a_2)$ , dla  $r \rightarrow \infty$ ; dla  $r \rightarrow (a_1 + a_2)$   $\lambda_r$  dąży do nieskończoności. Zatem  $D_{12}^r$  dąży do sumy wartości współczynników dyfuzji w nieograniczonej objętości dla  $r \rightarrow \infty$ . Wielkość ta zostanie oznaczona symbolem  $D_{12}^0$ . Rys.1 pokazuje zależność  $D_{12}^r/D_{12}^0$  od  $r$  dla  $a_1 = a_2$ . Jeżeli  $t \gg (a_1 + a_2)^2/D_{12}^0$ , to w pobliżu każdej cząstki

istnieje stacjonarny rozkład stężeń, zatem  $\partial c_2 / \partial t = 0$ . Zazwyczaj, dla układów koloidalnych czas potrzebny na ustalenie się stanu stacjonarnego jest rzędu jednej sekundy.

W takich okolicznościach równanie (11) staje się zwyczajnym, liniowym równaniem różniczkowym, które należy rozwiązać przy warunkach brzegowych (5b) i (5c). W prosty sposób można obliczyć rozkład stężeń w pobliżu cząstki 1, a także liczbę cząstek 2, docierających do cząstki 1 w jednostce czasu:

$$4\pi (a_1 + a_2)^2 |j_{12}| = \frac{4\pi D_{12}^0 c_2^0 (a_1 + a_2)}{\left(1 + \frac{a_2}{a_1}\right) \int_{1+a_2/a_1}^{\infty} \frac{D_{12}^0}{D_{12}^r} \exp(\bar{\varphi}) \frac{ds}{s^2}} \quad (12)$$

We wzorze tym  $\bar{\varphi} = \varphi/kT$  oraz  $s = r/a_1$ .

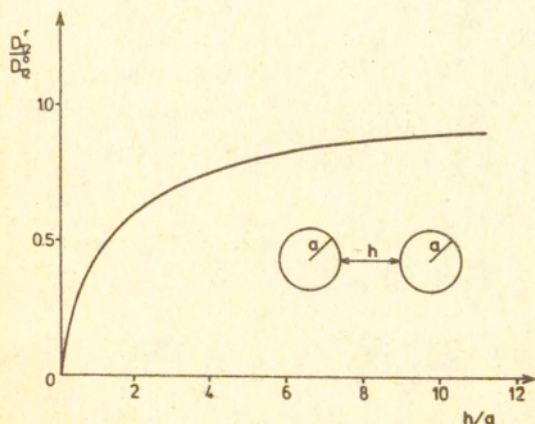
Po podzieleniu równania (12) przez  $c_2^0$  otrzymuje się wyrażenie na współczynnik zderzeń  $b_{12}$ , uwzględniające oddziaływania potencjalne i hydrodynamiczne. Współczynnik stabilności  $W$  zdefiniowany jest równaniem:

$$W = b_{12}^0 / b_{12} \quad (13)$$

czyli

$$W = \left(1 + \frac{a_2}{a_1}\right) \int_{1+a_2/a_1}^{\infty} \frac{D_{12}^0}{D_{12}^r} \exp(\bar{\varphi}) \frac{ds}{s^2} \quad (14)$$

Równanie to różni się od znanego wzoru Fuchsa (nie uwzględniającego oddziaływań hydrodynamicznych) jedynie obecnością ilorazu  $D_{12}^o/D_{12}^r$  pod znakiem całki.



Rys.1

Zależność  $D_{12}^r/D_{12}^o$  od  $h=r-2a$ .

Siły oddziaływania międzycząsteczkowego

W celu prześledzenia wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na wielkość współczynnika stabilności, przyjęte zostanie, że oddziaływania te wynikają z nakładania się rozmytych części podwójnych warstw elektrycznych oraz oddziaływań dyspersyjnych. Dalsze rozważania zostaną

ograniczone do przypadku jednakowych cząstek zarówno pod względem składu, jak i wielkości. Ma to na celu wyłącznie ograniczenie liczby rozważanych przypadków; nie ogranicza natomiast ogólności wyciąganych wniosków. Do obliczeń zostaną przyjęte stosunkowo proste wzory pozwalające obliczać wielkość energii oddziaływania dyspersyjnego i elektrycznego.

Energia oddziaływania dyspersyjnego dwóch cząstek kulistych, zgodnie ze wzorem Hamakera, może być obliczona na podstawie wzoru:

$$\bar{\varphi}^d = - \frac{A}{6kT} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left[ \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \right] \quad (15)$$

We wzorze tym A oznacza stałą Hamakera.

Analizując wiele różnych wzorów, Gregory [8] podał prosty, analityczny wzór na energię oddziaływania dwóch cząstek kulistych z uwzględnieniem opóźnienia:

$$\bar{\varphi}^d = - \frac{A}{12kT(s-2)} \left[ 1 - \frac{5.32(s-2)}{\bar{\kappa}} \ln \left[ 1 + \frac{\bar{\kappa}}{5.32(s-2)} \right] \right] \quad (16)$$

$\bar{\kappa} = \lambda/a$ , natomiast  $\lambda$  jest długością fali Londona.

Potencjalna energia nakładania się rozmytych części podwójnych warstw elektrycznych, w przypadku gdy  $\kappa a \gg 1$  ( $\kappa$  - parametr Debye'a warstwy dyfuzyjnej) oraz przy niezbyt wysokich potencjałach powierzchniowych  $\psi_0$ , może być oszacowane na podstawie wzoru:

$$\bar{\psi} = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 a\psi_0^2}{kT} \ln \left[ 1 + \exp \left[ -\kappa a(s-2) \right] \right] \quad (17)$$

Można zdefiniować trzy bezwymiarowe parametry charakteryzujące oddziaływania koloidalne. Pierwszy z nich, to tzw. liczba adhezyjna:

$$Ad = \frac{A}{6kT} \quad (18)$$

oraz dwa parametry podwójnej warstwy elektrycznej:

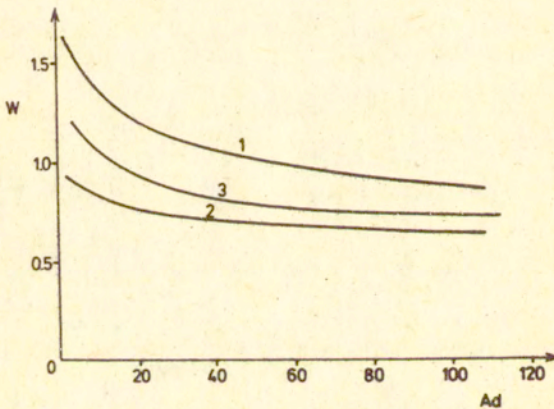
$$Dl = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 a\psi_0^2}{kT} \quad (19)$$

i  $\kappa a$ , który to iloczyn nie będzie oznaczany w specjalny sposób. Zazwyczaj stała Hamakera  $A$  jest większa od zera i w związku z tym oddziaływanie dyspersyjne prowadzi do przyciągania się cząstek. Oddziaływania podwójnych warstw elektrycznych takich samych cząstek powoduje ich odpychanie się, o ile  $\psi_0 \neq 0$ .

Wzór (17) wyprowadzono przy założeniu stałości potencjałów powierzchniowych oddziaływujących cząstek. Założenie to jest spełnione jedynie w układach, w których modyfikacja ładunku powierzchniowego następuje z dostatecznie dużą szybkością w trakcie zderzania się cząstek. Jeżeli tak nie jest to na odległościach mniejszych od  $\kappa^{-1}$ , energia obliczona na podstawie wzoru (17) jest mniejsza od energii rzeczywistej.

Zależność współczynnika stabilności od stałej adhezyjnej ( $Dl=0$ )

Na rysunku 2 przedstawiono zależność współczynnika stabilności  $W$  od liczby adhezyjnej  $Ad$  (przy  $Dl=0$ ). Krzywe 1 i 3 odnoszą się do przypadku uwzględniającego oddziaływanie hydrodynamiczne, natomiast przy obliczaniu krzywej 2 oddziaływanie zostały pominięte. Do oceny energii oddziaływania stosowano wzór (16) w przypadku krzywych 1 i 2 oraz wzór (15) w przypadku krzywej 3. Pozwala to ocenić wpływ stosowanego przybliżenia na obliczaną wartość współczynnika  $W$ .



Rys. 2

Zależność współczynnika stabilności  $W$  od liczby adhezyjnej  $Ad$ , przy  $Dl=0$ . Krzywe 1 i 2 - uwzględniono wpływ opóźnienia w oddziaływaniach dyspersyjnych (wzór 16), krzywa 3 - zaniedbano wpływ opóźnienia (wzór 15). Krzywe 1 i 3 obliczono z uwzględnieniem oddziaływań hydrodynamicznych.

Analiza przedstawionych wyników, pozwala stwierdzić, że pomimo tego, że oddziaływanie hydrodynamiczne posiada osobliwość dla  $r \rightarrow 2a$ , uwzględnienie tego oddziaływania prowadzi do stosunkowo małych zmian wartości współczynnika zderzeń (rzędu 50%).

Współczynnik stabilności obliczony na podstawie wzoru Fuchsa (bez oddziaływań hydrodynamicznych) jest mniejszy od jedności, zatem promień zderzeń cząstek, na skutek ich przyciągania się, jest większy od ich promienia geometrycznego. Uwzględnienie oddziaływań hydrodynamicznych powoduje wzrost współczynnika stabilności i dla małych liczb adhezyjnych jest on większy od jedności. W szerokim zakresie wartości liczb adhezyjnych, od 40 do 60, współczynnik stabilności różni się od jedności mniej niż 5%. Zatem, w przypadku dużych stałych Hamakera, wzór na współczynnik zderzeń, wyprowadzony przez Smoluchowskiego może być wykorzystany do obliczeń i stanowi on lepsze przybliżenie niż wzór Fuchsa, zaniedbujący oddziaływania hydrodynamiczne.

#### Wpływ bariery energetycznej na współczynnik stabilności

Energia oddziaływania dyspersyjnego dąży do minus nieskończoności jak  $(s-2)^{-1}$  gdy  $s \rightarrow 2$ . Natomiast energia odpychania elektrycznego dąży, w tej samej granicy, do wartości stałej. Zatem dla dostatecznie małych odległości

międzycząstkowych obserwuje się przyciąganie się cząstek i w tym obszarze należy zadać warunek brzegowy (5c). Wyniki obliczeń są wówczas mało czułe na położenie tej granicy.

Jeżeli parametr podwójnej warstwy elektrycznej  $D_1$  jest dostatecznie duży, to na odległościach międzycząstkowych  $s \approx 2+1/\kappa a$ , pojawia się maksimum energetyczne, które sąsiaduje z tzw. pierwotnym minimum energetycznym, istniejącym dla mniejszych wartości  $s$ . W świetle tego, warunek brzegowy (5c) formułuje się w obszarze pierwszego minimum energetycznego, które musi być dostatecznie głębokie, aby cząstki tam zlokalizowane nie miały możliwości jego opuszczenia.

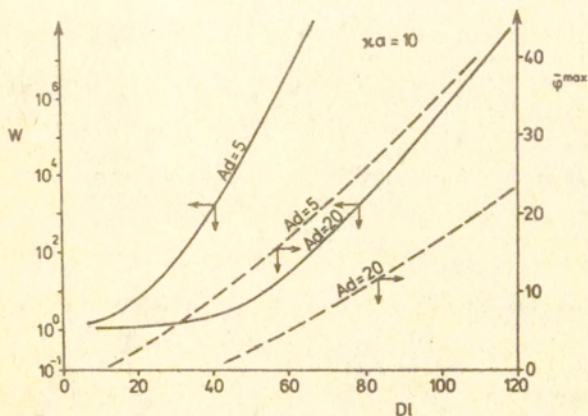
Na rysunku 3 pokazana została zależność współczynnika stabilności  $W$  od  $D_1$  dla różnych wartości  $\lambda d$ , przy  $\kappa a = 10$ . Na tym samym rysunku pokazano też zależność maksymalnej wartości energii oddziaływania  $\bar{\varphi}^{\max}$  od  $D_1$ . Oczywiście występuje wyraźna korelacja pomiędzy wartością współczynnika stabilności i  $\bar{\varphi}^{\max}$ .

Wielkość współczynnika stabilności określona jest przez pole pod krzywą w obrębie maksimum energetycznego. Oddziaływania hydrodynamiczne przyczyniają się do wzrostu wartości funkcji podcałkowej w równaniu (14), co powoduje wzrost współczynnika stabilności. Wzrost ten jest rzędu  $D_{12}^0/D_{12}^r$  dla  $s \approx 2+1/\kappa a$ , a więc jest to wzrost istotny.

Można zatem stwierdzić, że uwzględnienie oddziaływań hydrodynamicznych jest konieczne przy opisie kinetyki koagulacji. Warto też zwrócić uwagę na silną zależność współczynnika stabilności od  $D_1$ . Nieznaczne zmiany wartości tego parametru powodują duże zmiany współczynnika stabilności. Na przykład dla cząstek o promieniu  $0.25 \mu\text{m}$ , zmiana  $D_1$  od 100



do 125 wiąże się ze zmianą potencjału powierzchniowego od 19 do 21 mV. Analizując przedstawione wyniki łatwo się przekonać, że tak mała zmiana potencjału powierzchniowego może spowodować zmianę współczynnika stabilności o wiele rzędów wielkości.



Rys.3

Linie ciągłe przedstawiają zależność współczynnika stabilności  $W$  od parametru podwójnej warstwy elektrycznej  $D_1$  dla  $Ad=5$  oraz  $Ad=20$ . W obliczeniach przyjęto  $\alpha=10$ .

W praktyce, w takich przypadkach, należy uwzględnić naturalny rozrzut wartości potencjałów powierzchniowych i poprzez uśrednienie silnie nieliniowych zależności  $W$  od parametrów układu, obliczyć wartości spodziewane.

Obecność maksimum energetycznego zmusza też do starannego doboru wzorów na energię oddziaływania w układzie i to zarówno

tych, które dotyczą energii dyspersyjnej jak i elektrycznej. Zatem sytuacja jest niepodobna do tej, która istniała w poprzednio omawianym przypadku.

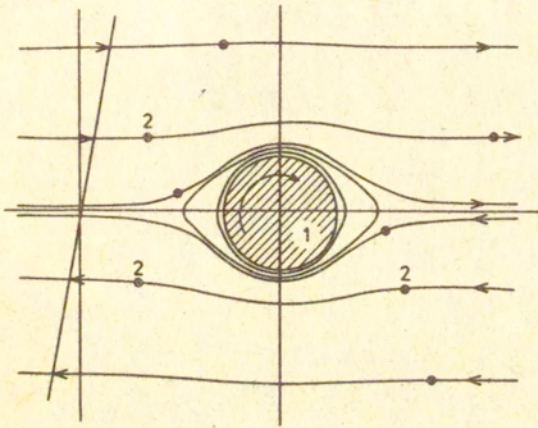
### Koagulacja w gradiencie prędkości

Złożone pole przepływu, jakie powstaje w sąsiedztwie każdej cząstki znajdującej się w liniowym gradiencie prędkości cieczy powoduje, że wzór Smoluchowskiego na częstość zderzeń jest praktycznie nieprzydatny. W przypadku cząstek kulistych, posiadających swobodę obrotu, wokół cząstki istnieje obszar zamkniętych trajektorii elementów cieczy (rys.4). Obszar ten jest opływany przez ciecz poruszającą się po trajektoriach otwartych. Małe cząstki koloidalne, aby dostać się do powierzchni cząstki 1, muszą przedyfundować przez obszar trajektorii zamkniętych. Z tego względu, strumień cząstek 2 do powierzchni cząstki 1 jest mały i słabo zależny od gradientu prędkości.

Jeżeli cząstki 1 i 2 mają porównywalne promienie, to na skutek oddziaływań hydrodynamicznych współczynnik zderzeń rośnie, tym nie mniej jest on przynajmniej o rząd wielkości mniejszy od oszacowanego na podstawie wzoru Smoluchowskiego. Bardzo istotną rolę odgrywają w takim przypadku oddziaływania przyciągające pomiędzy cząstkami.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że udziały związane z dyfuzją i wynikające z przepływu nie są addytywne. Nie można

zatem zapisać, że  $b_{i,j} = 4\pi(a_i + a_j)(D_i + D_j) + \frac{4}{3}(a_i + a_j)^3 G$ . Można pokazać, że dla mało intensywnych przepływów, gradient prędkości  $G$ , w drugim członie tego równania wchodzi w potęgę 0.5 [9].



Rys.4

Linie przepływu cieczy w sąsiedztwie cząstki kulistej, umieszczonej w prostym przepływie ścinającym.

## Dyskusja i wnioski

Można oczekiwać, że przedstawione teorie będą w zadawalający sposób opisywać rzeczywistość, jeżeli:

- cząstki koloidalne będą kuliste,
- będą spełnione przyjęte warunki brzegowe (szczególnie 5c)
- energia oddziaływania cząstek zostanie obliczona z dostateczną dokładnością.

Krótkie omówienie powyższych punktów oraz przedstawienie nowej metody badań procesu heterokoagulacji, pozwalające na bezpośrednią ocenę realności przyjmowanych założeń teoretycznych, zakończy niniejszą pracę.

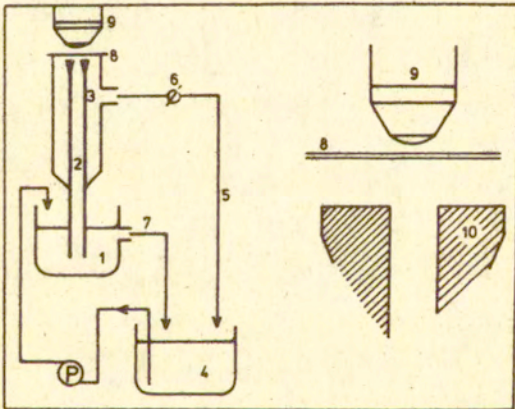
Kształt cząstek. W chwili obecnej równanie Stokesa zostało rozwiązane w sposób ścisły, jedynie dla dwóch cząstek kulistych (o dowolnych promieniach). Rozwiązania takie są konieczne do oceny tensora ruchliwości oraz sił hydrodynamicznych działających na cząstki. Istnieje szereg metod przybliżonych rozwiązywania równań Stokesa [10,11], które można stosować dla innych kształtów cząstek, lub w przypadku roztworów stężonych. Zwykle jednak nie zapewniają one dostatecznej precyzji obliczeń, szczególnie dla małych odległości międzycząstkowych, lub są zbyt czasochłonne.

Warunki brzegowe. Zgodnie z wcześniej zamieszczoną dyskusją, spełnienie warunku brzegowego (5c) wymaga, aby raz utworzony agregat nie rozpadał się np. pod wpływem ruchów termicznych. Tak się dzieje gdy pierwsze minimum energetyczne jest

dostatecznie głębokie. Jeżeli tak nie jest, to w układzie rzeczywistym warunek (5c) nie jest spełniony. W takim przypadku należy rozwiązywać bardziej ogólne zagadnienie, z warunkiem brzegowym  $j_n \rightarrow 0$  dla  $r \rightarrow (a_+ + a_-)$  [12,13]. Wówczas, w obszarze pierwszego minimum energetycznego dochodzi do kumulacji cząstek, z których każda może opuścić obszar pierwszego minimum energetycznego, a więc na odległościach międzycząsteczkowych rzędu wymiarów atomowych. Ze względu na szorstkość powierzchni oraz szereg efektów dynamicznych, np. związanych z relaksacją podwójnej warstwy elektrycznej, w chwili obecnej wykonane obliczenia mają charakter modelowy.

Energia oddziaływania cząstek. Jak widać, problem ten pojawił się już w punkcie poprzednim. Niezależnie od tego, przy obliczaniu współczynnika zderzeń, krytyczny może być dobór parametrów charakteryzujących energię oddziaływania cząstek, w przypadku istnienia bariery energetycznej. Powyżej, zostało to zilustrowane odpowiednim przykładem. Należy podkreślić, że najczęściej stosowane w obliczeniach wzory na energię oddziaływania elektrycznego, zostały wyprowadzone przy założeniu istnienia równowagi w każdym momencie zbliżania się cząstek. W układach rzeczywistych, w których zderzenia przebiegają w czasie rzędu  $1/(\omega^2 D)$ , cząstki oddziałują w warunkach niestacjonarnych. Należy oczekiwać więc uwidocznienia się efektów związanych z tym stanem rzeczy, przynajmniej dla pewnych układów. W chwili obecnej brak jest jednak przekonujących danych, które umożliwiłyby budowę nowej, bardziej ogólnej teorii.

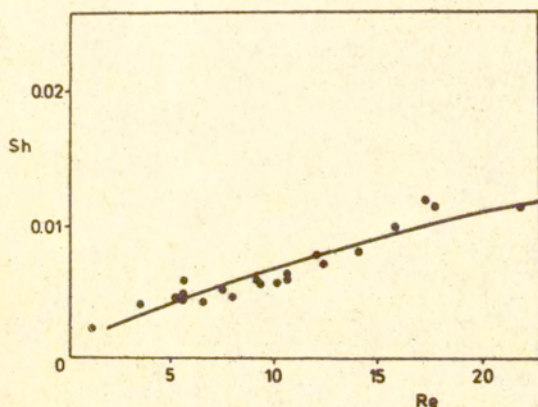
Informacje o procesie heterokoagulacji, a w szczególności o zachowaniu się cząstek koloidalnych w pobliżu powierzchni ciała stałego, i tym samym o oddziaływaniach w takim przypadku, można czerpać stosując metodę opisaną w pracy [13,14]. Schemat urządzenia do tych badań został przedstawiony na rysunku 5. Roztwór koloidalny, płynący pod wpływem grawitacji, wypływając z rurki 2, napływa na płytkę przezroczystego kolektora 3, którego powierzchnia obserwowana jest przy użyciu mikroskopu 4. Pole przepływu roztworu w obszarze znajdującym się pod obserwacją, może być określone na drodze numerycznych rozwiązań równań Naviera-Stokesa. Dysponując informacją o polu przepływu można rozwiązać równanie ciągłości (1), z warunkami brzegowymi (5), a otrzymany na tej drodze strumień można porównać ze zmierzonym doświadczalnie.



Rys.5

Schemat zestawu do bezpośredniej obserwacji osadzania cząstek koloidalnych na powierzchni ciał stałych (opis w tekście)

Rysunek 6 przedstawia wynik takiego porównania dla różnych intensywności przepływu, charakteryzowanych przez liczbę Reynoldsa  $Re$ , zdefiniowaną w oparciu o średnią prędkość wypływu cieczy z otworu kończącego rurką 2 oraz promień tego otworu. Linia ciągła na tym rysunku została obliczona teoretycznie, natomiast punkty przedstawiają wyniki doświadczalne.



Rys.6

Zależność liczby Sherwooda  $Sh = |j|a / (D^{\circ}c^{\circ})$  od liczby Reynoldsa. Linia ciągła została obliczona na drodze teoretycznej.

Dobra zgodność teorii z doświadczeniem potwierdza poprzednio sformułowaną tezę, że w przypadku braku bariery energetycznej można przewidzieć prędkość heterokoagulacji z dobrą dokładnością.

Gdy głębokość pierwszego minimum energetycznego jest mała, można obserwować ucieczkę cząstek z powierzchni kolektora, Na

tej podstawie można, w sposób przybliżony, ocenić kształt krzywej energetycznej w tym obszarze.

W pomiarach tych, pozwalających na bezpośrednią obserwację zachowania się cząstek, można w sposób zdecydowany ocenić realność założeń przyjmowanych w modelach teoretycznych.

#### Literatura

1. Narsimhan G., Ruckenstein E., J.Coll.Interface Sci., 107, 174, 1985
2. Pearson H.J., Valioulis I.A., List E.J., J.Fluid Mech., 143, 367, 1984
3. Valioulis I.A., List E.J., Pearson H.J., J.Fluid Mech., 143, 387, 1984
4. Chandrasekhar S., Rev.Mod.Phys., 15, 1, 1943
5. Smoluchowski M., Z.Physik.Chem., 92, 129, 1917
6. Smoluchowski M., Z.Physik.Chem., 92, 155, 1917
7. Spielman L.A., J.Coll.Interface Sci., 33, 562, 1970
8. Gregory J., J.Coll.Interface Sci., 83, 138, 1981
9. van de Ven T.G.M., Mason S.G., Colloid Polymer Sci., 255, 794, 1977
10. Mazur P., van Saarloos W., Physica, A115, 21, 1982
11. Dąbrós T., J. Fluid Mech., 156, 1, 1985
12. Adamczyk Z., van de Ven T.G.M., J.Coll. Interface Sci., 97, 68, 1984



13. Adamczyk Z., Dąbroś T., Czarnecki J., van de Ven T.G.M.,  
J.Coll. Interface Sci., 97,91,1984
14. Dąbroś T., "Nowe metody badań transportu cząstek  
koloidalnych do powierzchni ciał stałych", rozp. hab.. UJ  
Kraków, 1987
15. Dąbroś T., van de Ven T.G.M., Colloid Polymer Sci.,  
261,694,1983