

Rys. 12.8. Schemat przyrządu do pomiaru potencjału sedymentacyjnego: R – roztwór koloidalny, E_1 , E_2 – elektrody, V – miernik napięcia elektrycznej różnicy potencjałów

wynika, że potencjał ζ jest związany z omawianymi zjawiskami elektrokinetycznymi. Potencjał ζ , jak już wspomniano, odgrywa ważną rolę w stabilności układów koloidalnych. Oprócz potencjału ζ stabilność układów koloidalnych zależy od geometrii cząstek i od energii oddziaływania między cząstkami wyrażonej stałą Hamakera. Zagadnienie stabilności układów koloidalnych omówimy w następnym rozdziale.

13. Flokulacja

13.1. Mechanizm flokulacji

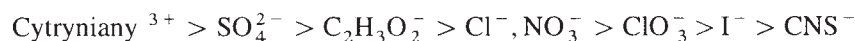
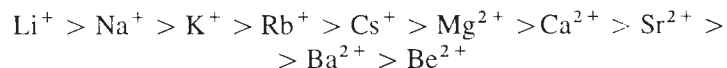
Stan elektryczny cząstek koloidalnych – micel w sposób zasadniczy wpływa na stabilność układów dyspersyjnych. Stabilność układów koloidalnych można obniżyć działaniem różnych czynników fizykochemicznych; występuje wówczas zjawisko zmiany stopnia dyspersji. Cząstki koloidalne łączą się w większe zbiory cząstek ulegające następnie sedymentacji. Proces ten nazywamy *flokulacją*²⁹⁾. Wystąpienie zjawiska flokulacji zależy od wysokości bariery energetycznej decydującej o trwałości układu koloidalnego (rys. 3.4b). Trwałość układów koloidalnych zależy od gęstości ładunku powierzchniowego cząstki koloidalnej, energii solwatacji cząstek koloidalnych lub obu tych czynników jednocześnie. Wymienione czynniki warunkują tzw. *stabilność agregacyjną*, przeciwstawiając się flokulacji. Flokulację można więc wywołać przez zmniejszenie ładunku elektrycznego, dodając elektrolitu, a z tym związana jest zmiana potencjału elektrokinetycznego ζ . Flokulacja nastąpi po przekroczeniu określonej wartości potencjału ζ ; jest to tzw. *wartość krytyczna potencjału ζ_{kr}* . Z tego względu potencjał ζ jest wielkością elektryczną odzwierciedlającą stabilność układów koloidalnych. Ilość elektrolitu potrzebną do wywołania procesu flokulacji nazywamy stężeniem progowym flokulacji lub krócej progiem flokulacji. Wartość progowa stężenia elektrolitu zależy od rodzaju i wartościowości jonów elektrolitu. Flokulację można wywołać niszcząc otoczkę hydratacyjną (solwatacyjną) przez dodanie substancji odwadniającej (np. alkoholu, acetonu, $MgSO_4$, Na_2SO_4). Innym czynnikiem

²⁹⁾ Pojęcie flokulacji jest często utożsamiane z pojęciem koagulacji; w starszych podręcznikach częściej stosowane jest pojęcie koagulacji, odpowiadającej agregacji nieodwracalnej.

powodującym flokulację może być zmiana temperatury. Ponadto odparowywanie ośrodka dyspersyjnego, naświetlanie promieniami elektromagnetycznymi (światło UV, promienie X itp.), mieszanie oraz wytrząsanie mogą prowadzić także do zmniejszenia stopnia dyspersji.

Koloid naładowany ujemnie będzie ulegał flokulacji pod wpływem jonów dodatnio naładowanych czyli kationów. Hardy i Schulze, badając wpływ wartościowości jonów na flokulację, stwierdzili następującą zależność zdolności flokulacyjnej od wartościowości jonów: $Me^+ : M^{2+} : Me^{3+} = 1 : 50 : 10000$. Oznacza to, że im wyższa wartościowość jonu, tym mniejsze stężenie elektrolitu jest potrzebne, aby wywołać flokulację. Zależność ta jest znana jako reguła Hardy'ego-Schultzego. Dzięki tak wyraźnej zależności zdolności flokulacyjnej od wartościowości jonu A. Gałęcki mógł po raz pierwszy oznaczyć wartościowość berylu.

Zdolność flokulacyjna zależy od rodzaju jonu. Przykładem takiej zależności, zaobserwowanej po raz pierwszy przez Hofmeistera, są szeregi liotropowe. Wpływ kationów i anionów na proces flokulacji zależy od ich zdolności dehydratacyjnych, ładunku i promienia jonowego. Szeregi Hofmeistera dla kationów i anionów przedstawiają się następująco:



Teorię trwałości układów dyspersyjnych opracowali Derjaguin, Landau, Overbeek i Verwey, nazwano ją więc od pierwszych liter nazwisk autorów teorią DLOV.

Punktem wyjścia teorii DLOV jest założenie, że całkowita energia układu jest sumą energii elektrostatycznej U_e i energii dyspersyjnej U_D :

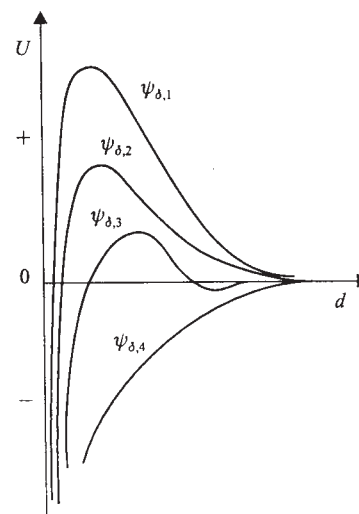
$$U = U_e + U_D \quad (13.1)$$

$$U = \frac{8k^2 T^2 \epsilon_0 \epsilon a}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 - \frac{Ha}{12d} \quad (13.2)$$

gdzie: H – oznacza stałą Hamakera, a – promień cząstki, d – odległość między cząstkami.

Ze wzoru (13.2) wynika, że energia elektrostatyczna maleje wykładniczo wraz z odległością. Na małych i dużych odległościach występuje przyciąganie. Na rysunku 13.1 przedstawiono zależność U od odległości d dla różnych wartości ψ_δ cząstek kulistych. Pojawiające się maksimum tej zależności wyraża barierę energetyczną utrudniającą łączenie się cząstek koloidalnych, czyli flokulację. W przypadku, gdy energia cieplna cząsteczek jest większa niż bariera energetyczna, wówczas każde zderzenie prowadzi do połączenia się cząstek czyli do koagulacji. Wysokość bariery energetycznej zależy od wartości potencjału ψ_δ , który z kolei zależy od adsorpcji jonów potencjałotwórczych, jonów powierzchniowo czynnych i stężenia elektrolitu. Ten ostatni wpływ jest następstwem ekranowania ładunku cząstki jonami elektrolitu, co wyraża stała ekranowania Debye'a $1/\kappa$ [wzór (3.64)].

Zależność energii oddziaływania od odległości dla cząstek kulistych dla kilku wartości potencjału ψ_δ przedstawiono na rys. 13.1. Podobną zależność, jak łatwo się domyśleć, otrzymamy dla różnych stężeń elektrolitu, a to dlatego, że elektrolit wpływa bezpośrednio na wartość potencjału ψ_δ . Przypomnijmy, że potencjał ψ_δ w przybliżeniu jest równy potencjałowi elektrokinetycznemu ζ . Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu obniża się bariera energetyczna i przy dostatecznym obniżeniu $\psi_\delta \approx \zeta_{kr}$ rozpocznie się proces flokulacji. Możemy więc mówić o charakterystycznym stężeniu flokulacji c_F , zwanym *krytycznym stężeniem flokulacji*.



Rys. 13.1. Zależność energii oddziaływania od odległości dla cząsteczek kulistych dla kilku wartości potencjału ψ_δ

Stabilność układów koloidalnych charakteryzuje także stała Hamakera. Ze wzoru (13.2) możemy wyznaczyć stałą Hamakera, jeżeli założymy, że bariera energetyczna jest obniżona do zera tzn. $U = 0$, wówczas wzór ten przyjmuje postać

$$\frac{8k^2 T^2 \varepsilon_0 \varepsilon a}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 = \frac{Ha}{12d} \quad (13.3)$$

$U = 0$ oznacza jednocześnie, że pochodna $dU/dd = 0$ (punkt styczny leży na osi odciętych). Pochodna równania (13.3) względem d równa się:

$$\frac{8k^2 T^2 \varepsilon_0 \varepsilon a \kappa}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 = \frac{Ha}{12d^2} \quad (13.4)$$

Jeżeli energia oddziaływania jest równa zero, to można założyć, że cząstki mogą się zbliżyć do siebie na odległość równą grubości warstwy dyfuzyjnej równej długości Debye'a, tzn. że $1/\kappa = d$. Wstawiając tę wartość do równania (13.3) otrzymamy

$$\frac{8k^2 T^2 \varepsilon_0 \varepsilon a}{e^2 z^2} \exp(-1) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 = \frac{Ha}{12d} \quad (13.5)$$

Wyrażenie na krytyczne stężenie flokulacji otrzymujemy wprowadzając κ określone wzorem (3.64) do wzoru (13.5); wówczas otrzymamy

$$c_F = \frac{3,39 \cdot 10^3 \cdot k^5 T^5 \varepsilon_0^3 \varepsilon^3}{4\pi e^6 z^6 H^2} \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 \quad (13.6)$$

Wyznaczona doświadczalnie wartość c_F umożliwia wyliczenie z tego równania stałej Hamakera H .

Jeżeli potencjał ψ_δ jest dostatecznie duży, to wyrażenie w nawiasie kwadratowym dąży do jedności (pomijamy -1 i $+1$) i wówczas oddziaływanie jest spowodowane wyłącznie ładunkiem przeciwjonów. W takim przypadku stężenie flokulacji c_F dla jonów jedno-, dwu- i trójwartościowych pozostaje do siebie w stosunku jak 1000 : 16 : 1,3, a ich odwrotności jak 1 : 62,5 : 769,2. Jest to zależność, którą wyraża reguła Hardy'ego-Schultz'ego; reguła, która może być wyrażona zależnością $(1/z)^6$ (z oznacza wartościowość jonu wywołującego flokulację). Należy pamiętać o założeniach, które przyjęto wyprowadzając równanie (13.2), a szczególnie założenie, że $U = 0$, które nie jest założeniem ścisłym, gdyż energia kinetyczna cząstek (lub energia kT) umożliwia im przekroczenie bariery energetycznej już przed osiągnięciem $U = 0$.

Trwałość układów koloidalnych jest wypadkową złożonych oddziaływań rdzeń – jony potencjałotwórcze, przeciwjony, oddziaływanie dipolowe i dyspersyjne, solwatacja cząsteczkami rozpuszczalnika. Czynnikiem stabilizującym układ koloidalny może być dodana substancja makrocząsteczkowa; efekt ten nazywamy *działaniem ochronnym*. Jednakże makrocząsteczki mogą wywoływać flokulację na skutek adsorpcji dwóch cząstek lub obniżać wartość c_F . Utworzony między cząstkami „mostek” prowadzi do flokulacji. Rezultat taki uzyskuje się przez dodanie niewielkiej ilości polimeru i jest on zwany *sensybilizacją*.

Dodanie elektrolitu w dostatecznie dużej ilości powoduje tzw. *efekt wysalania*. Nie zawsze występuje wytrącanie fazy rozproszonej, lecz zawsze ma miejsce rozwarstwienie na dwie wyraźne fazy ciekłe, różniące się stężeniem fazy rozproszonej w obu fazach. Zjawisko to nazywamy *koacerwacją*. Koacerwacja występuje także pod wpływem zmieszania dwóch zoli liofilowych, których cząstki są przeciwnie naładowane. Wydzielanie się fazy dyspersyjnej z fazy żeli ośrodka rozproszonego nazywamy *synerezą*. Przykładem synerezy może być rozdzielanie się farb emulsyjnych, wydzielanie się wody z betonu niezestalonego, serwatki z kwaśnego mleka itp. Dalszym przykładem związanym ze zjawiskiem flokulacji może być *tiksotropia* polegająca na przejściu żelu w zol, pod wpływem mieszania lub wytrząsania, a więc czynnika mechanicznego. Wchłanianie ośrodka dyspersyjnego przez żel nazywamy *pęcznieniem*; towarzyszy mu wzrost objętości i ciśnienie pęcznienia. Pęcznieniu ulegają przede wszystkim układy liofilowe. Jest to zjawisko o dużym znaczeniu praktycznym.

Ciśnienie pęcznienia może być tak wielkie, że może spowodować pęknięcie skał, rozsadzanie betonu przez umiejscowienie w nim suchego drzewa, które pod wpływem deszczu ulega pęcznieniu. *Żelatynowaniem* lub *galaretowaniem* nazywamy zestalenie się fazy rozproszonej i rozpraszającej na jednolitą „stałą” masę, które to zjawiska mają duże znaczenie w przemyśle spożywczym (pektyny w produkcji dżemów).

13.2. Teoria kinetyki flokulacji Smoluchowskiego

Flokulacja przebiega z określoną szybkością. Rozróżniamy flokulację szybką i flokulację powolną. W przypadku flokulacji szybkiej tworzą się struktury nieuporządkowane, podczas gdy w procesie flokulacji powolnej tworzy się stała struktura koagulacyjna. W koagulacji powolnej nie każde zderzenie prowadzi do połączenia się cząstek. Oznacza to, że stała szybkości zależy od liczby zderzeń i od energii aktywacji lub/i czynnika sferycznego. Martynow zakłada, że w procesie flokulacji agregaty cząstek ulegają rozpadowi i ustala się równowaga agregacji \leftrightarrow dezagregacji. Duża stała równowagi tak zapisanego procesu oznacza powolną flokulację.

Teorię kinetyki flokulacji szybkiej opracował Marian Smoluchowski (1916). W teorii tej zakłada się, że cząstki koloidalne są kuliste, a każde zderzenie prowadzi do agregacji. W procesie agregacji powstają kolejno agregaty dwóch, trzech, czterech i n cząstek. Agregaty o najmniejszej liczbie agregacji zanikają. Agregaty o dostatecznie dużej liczbie ulegają sedimentacji. W czasie flokulacji zmienia się liczba agregatów n -cząsteczkowych, a zatem i ich stężenie. Kinetykę procesu flokulacji opisuje równanie kinetyczne reakcji następczej drugiego rzędu. Stężenie n -cząsteczkowych agregatów c_n w zależności od czasu t wyraża wzór

$$c_n = c_1 \frac{(t/\tau)^{n-1}}{(1 + t/\tau)^{n+1}} \quad (13.7)$$

gdzie: c_1 oznacza stężenie początkowe pojedynczych cząstek, τ – czas połowicznej koagulacji.

Czas dla szybkiej flokulacji zależy od współczynnika dyfuzji D , promienia cząstki r i stężenia w objętości v_0 i równa się

$$t = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D r v_0} \quad (13.8)$$

β jest stałą szybkości flokulacji. W przypadku flokulacji powolnej należy β pomnożyć przez liczbę Z , wyrażającą ułamek liczby zderzeń cząstek prowadzących do połączenia się. Równanie (13.8) przyjmuje wówczas formę

$$t = \frac{1}{Z\beta} = \frac{1}{4\pi Z D r v_0} \quad (13.8a)$$

Szybka flokulacja zachodzi, gdy potencjał elektrokinetyczny ζ osiągnie wartość krytyczną ζ_{kr} . Jeżeli $\zeta > \zeta_{kr}$, wówczas przebiega powolna flokulacja. Energia kinetyczna ruchów Browna musi pokonać odpychanie elektrostatyczne. Wielkość odpychania między micelami zależy od grubości warstwy dyfuzyjnej, która maleje ze wzrostem stężenia elektrolitu zgodnie ze wzorem (3.64). Dodanie elektrolitu nie zawsze musi prowadzić do flokulacji. Jeżeli szybko się dodaje elektrolit, którego jony są wielowartościowe, wówczas może nastąpić przeładowanie cząstki koloidalnej i wzmocnienie elektrostatycznego odpychania oraz zmiana znaku potencjału ζ .

Układy koloidalne liofobowe łatwo ulegają flokulacji. Jednakże można znacznie zwiększyć ich trwałość przez dodanie określonej ilości koloidu liofilowego. Zwiększenie trwałości koloidu, a tym samym odporności na działanie elektrolitu liofobowego nazywamy działaniem ochronnym. Ilość koloidu ochronnego (liofilowego), którą należy dodać, aby uzyskać określoną trwałość, zależy od jego właściwości fizykochemicznych. Miarą zdolności ochronnych danego elektrolitu liofilowego jest tzw. liczba złota wprowadzona przez Zsigmondy'ego (1901); wyraża ona liczbę miligramów koloidu ochronnego, która zapobiega przejściu 10 cm³ kwaśnego formaldehydowego hydrozolu złota koloru intensywnie rubinowego w kolor fioletowy. Barwa hydrozolu złota zależy od stopnia dyspersji. W tablicy 13.1 podano wartości liczby złota dla niektórych liofilowych koloidów ochronnych. Z wartości liczby złota wynika, jak bardzo zależą one od rodzaju substancji ochronnej.

Tablica 13.1. Wartości liczb złota niektórych koloidów ochronnych

Koloid ochronny	Liczba złota
Żelatyna	0,005–0,01
Kazeina	0,01
Guma arabska	0,15–0,25
Dekstryna	6–12
Skrobia	25