

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 34

rok 1980

**STABILNOŚĆ UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH
A PROCESY FLOKULACJI I AGLOMERACJI**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 34

JERZY SZCZYPA, JERZY CZAJKOWSKI

STABILNOŚĆ UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH A PROCESY FLOKULACJI I AGLOMERACJI

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1980

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Barbara Bober

Redaktor techniczny Bożena Pojasek

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich – Wydawnictwo, Wrocław 1980

Printed in Poland

ISBN 83-04-00772-X

PL ISSN 0137-6586

Zakład Narodowy im. Ossolińskich – Wydawnictwo, Wrocław 1980.

Nakład: 340 egz. Objętość ark. wyd. 4,50, ark. druk. 5,38.

Papier offset. kl. V, 70 g. 61 × 86. Oddano do drukarni 2 X 1980.

Druk ukończono w listopadzie 1980. Wrocławska Drukarnia Naukowa.

Zam. 3171/80 – B-10 Cena zł 15,–

WSTĘP

Stabilność układów zdyspergowanych oraz procesy flokulacji i aglomeracji nabierają coraz większego znaczenia w procesie poznawania fizykochemicznych zjawisk zachodzących w układach glebowych. W ogólnym rozumieniu, badaniami dotyczącymi właściwości układów zdyspergowanych zajmuje się chemia koloidów. Przedmiotem tych badań jest między innymi gleba, jako wieloskładnikowy układ o znacznym stopniu rozdrobnienia.

Należy tu wyjaśnić, że pod pojęciem układu zdyspergowanego należy rozumieć zarówno cząstki ciała stałego, jak i fazę rozpraszającą - w tym względzie wodę (a ściślej roztwór glebowy) i powietrze. Podstawowym zagadnieniem nowoczesnej chemii układów zdyspergowanych jest zagadnienie stabilności takich układów, a także problem ich destabilizacji oraz określenie warunków, w których układ wykazuje stan stabilności lub przechodzi do innego stanu. Stopień rozdrobnienia gleby i wielkość agregatów strukturotwórczych rzutuje na jej stosunki powietrzno-wodne, procesy sorpcyjne oraz warunki biologiczne.

Nowoczesne zabiegi agrotechniczne w celu poprawy struktury gleby uwzględniają między innymi wprowadzanie tak zwanych środków strukturotwórczych. Środki te, zazwyczaj substancje wielkocząsteczkowe, sorbując się na składnikach gleby powodują zmiany w jej agregacji i tworzą nowe agregaty glebowe, zmieniając tym samym strukturę gleby, jako podstawowego czynnika poprawy jej żyzności.

Autorzy niniejszego opracowania postanowili przedstawić nowoczesne poglądy dotyczące istoty stanu koloidalnego, stabilności takich układów, a także czynników powodujących procesy destabilizacji. Stąd w opracowaniu podniesione zostały zagadnienia teorii stabilności układu zdyspergowanego.

nego i warunki, które ten stan stabilności limitują. Z drugiej strony, ponieważ jedną z najczęściej stosowanych dróg destabilizacji układu zdyspergowanego jest zjawisko flokulacji, również ta problematyka została szerzej omówiona. Obok tych poznawczych aspektów niniejszego opracowania należy także zwrócić uwagę na praktyczną stronę omawianych zagadnień. Mogą tu wchodzić takie zagadnienia, jak wspomniana wcześniej poprawa struktury gleby, przystosowanie odpadów przemysłowych do polepszania właściwości gleb oraz możliwości utylizacji gnojowicy drogą aglomeracji sferycznej.

Rozwój nauki o układach zdyspergowanych powoduje konieczność przedstawienia nowych osiągnięć oraz możliwości ich wykorzystania w kierunku poprawy żyzności gleb.

UKŁADY ZDYSPERGOWANE I ISTOTA STANU KOLOIDALNEGO

W ogólnym rozumieniu nauka o koloidach obejmuje zagadnienia zajmujące się układami zawierającymi składniki, których wielkość jest duża w porównaniu z rozmiarami atomów. Mogą to być układy, których cząstki poruszają się we wszystkich kierunkach (zole) lub układy pochodne (jak np. koagulanty), w których cząstki swoją ruchliwość straciły częściowo lub całkowicie, lecz zachowały swoją indywidualność (żele).

Zazwyczaj do stanu koloidalnego podchodzi się pod kątem wielkości cząstek fazy rozproszonej. W tym przeto rozumieniu mówimy, że są to układy dwu- lub wielofazowe (ciało stałe - faza rozproszona, ciecz - faza rozpraszająca - dyspergująca). Stąd układy rozproszone można podzielić na trzy grupy:

a) układ, w którym cząstki fazy rozproszonej są stosunkowo duże; właściwości fizyczne takiego układu można określić znając właściwości fizyczne fazy rozpraszającej i rozproszonej;

b) jeżeli cząstki fazy nieciągłej (rozproszonej) rozdrobnimy do rozmiarów podmikronowych, to właściwości takiego układu nie można wyprowadzić w taki sposób jak w punkcie poprzednim i zależą one już w dużej mierze od obecności śladów elektrolitów, które - generalnie rzecz biorąc - taki układ stabilizują;

c) dalsze zmniejszanie rozmiarów cząstek aż do wielkości rozmiarów cząsteczkowych lub atomowych daje trzeci typ układów.

Podział taki jest, jak wspomniano, podziałem według rozmiarów cząstek, jest więc podziałem formalnym, można bowiem wykazać, że nierządsko układ o wymiarach cząstek dość znacznych wykazuje jeszcze właściwości koloidalne.

Pierwszy typ układów zdyspergowanych (a) to typ, z którym najczęściej spotykamy się w problemach przeróbczych. Mamy tu bowiem często do czynienia ze znacznymi rozmiarami cząstek, np. przy flokulacji, które łatwo można obejrzeć przy niewielkim powiększeniu. Układ drugi (b) jest typowym układem koloidalnym - i formalnie przyjęto, że cząstki o wymiarach mniejszych niż 1μ są cząstkami koloidalnymi. Jest to granica rozdzielności normalnych mikroskopów optycznych. Trzeci typ układów zdyspergowanych (c) to roztwory właściwe, jakkolwiek możemy mieć do czynienia jeszcze z takimi roztworami, gdzie cząsteczki w nich zawarte są makrocząsteczkami (np. c.c.z. ok. 10^6 lub więcej), przeto zaliczyć je należy do układów koloidalnych. Tutaj także należy brać pod uwagę możliwość łączenia się pojedynczych cząsteczek w agregaty większe - wielocząsteczkowe, tzw. micelle, wykazujące typowe właściwości układów koloidalnych. Widzimy stąd, że podział według rozmiarów cząstek fazy rozproszonej jest podziałem, dość labilnym i w wielu przypadkach takie podejście formalne nie wytrzymuje próby konfrontacji z właściwościami tych układów.

Nasuwa się więc pytanie, w jaki właściwie sposób należy podejść do zdefiniowania czym jest układ koloidalny? Na to pytanie postaramy się znaleźć odpowiedź w dalszych naszych rozważaniach, ale zanim na nie odpowiemy, należy wymienić także inne sposoby podziału takich układów.

Przechodząc do nieco innego jeszcze podejścia należy zwrócić uwagę na fakt, że nie mówimy tu właściwie o cząstce koloidalnej, ale o układzie koloidalnym. W istocie pojęcie stanu koloidalnego wprowadzone zostało do chemii dość dawno (Selmi 1845), lecz dopiero niedawno rozwinięto podstawy teoretyczne tego typu układów. Wiążą się z tym błędy i nieścisłości w terminologii oraz w pojęciach, np. podział według wielkości

cząstek. Możemy bowiem uważać jakąś substancję za koloidalną, ale musimy zdawać sobie sprawę z faktu, że stan koloidalny materii różny od stanu krystalicznego, jak dawniej sądzono, nie istnieje. Termin "koloid" powinien odnosić się do fazy rozproszonej i rozpraszającej, a więc do całego układu. Takie podejście można zobrazować następującym przykładem: Roztwór żelatyny w wodzie jest typowym układem koloidalnym, a koloid taki nosi nazwę koloidu hydrofilowego. Zamiana rozpuszczalnika z wody na alkohol etylowy zmienia charakter układu, dając w mniejszym lub większym stopniu układ zdyspergowany co prawda, ale w którym wymiary powstałych agregatów są znaczne, a w każdym razie większe niż te, które uważać powinno się za koloidalne. Podobnie roztwór kalafonii w alkoholu nie jest roztworem koloidalnym - jest roztworem właściwym. Zmiana rozpuszczalnika na wodę powoduje, że otrzymujemy roztwór koloidalny wykazujący właściwości roztworu hydrofobowego. Oba podane przykłady sugerują także inny podział układów koloidalnych; Zazwyczaj rozróżnia się dwa rodzaje układów koloidalnych o całkowicie różnych właściwościach ogólnych. Ogólnie przyjęło się określać je mianem koloidów liofilowych i liofobowych. Zakłada się, że w układach pierwszego typu istnieje wyraźne powinowactwo między cząsteczkami i molekułami medium dyspersyjnego - rozpuszczalnika, zaś w układach drugiego typu powinowactwo to jest słabe lub w ogóle nie istnieje. Ponieważ podział taki zakłada istnienie oddziaływań z rozpuszczalnikiem, które w rzeczywistości może nie występować, przyjęto tu także podział na układy koloidalne "odwracalne" i "nieodwracalne".

Podział na koloidy liofilowe i liofobowe wyraża np. teoria Kruytą, według której stabilność koloidów liofobowych zależy tylko od jednego czynnika - elektrycznego ładunku jaki posiadają cząstki koloidalne, zaś stabilność koloidów liofilowych od dwu czynników - ładunku i stopnia solwatacji. Jako przykłady koloidów liofobowych można wymienić żoź złota, AgJ, suspensje kwarcu (w wodzie lub substancjach organicznych), a także emulsje, jakkolwiek warunki ich stabilności są zupełnie inne. Przykładem koloidu liofilowego jest wspomniany wcześniej roztwór żelatyny w wodzie. Typowe dla tej grupy koloidów jest m.in. zjawisko pęcznienia, obrazujące duże powinowactwo między żelatyną a wodą (hydratacja). Składniki

kinetyczne, o których wspomniano wyżej, są cząstkami sztywnymi (krystalicznymi lub bezpostaciowymi) lub małymi kropelkami cieczy. Krystaliczną naturę ma np. zol złota, gdzie cząstki złota mają taką samą strukturę, będąc małymi kryształkami, jak sam metal. Przez dłuższy czas brak było jednoznacznych danych o naturze składników koloidów liofilowych. Najnowocześniejsze badania wykazały jednak (chemia celulozy, makromolekuł w roztworach), że takie "cząstki" koloidalne są albo pojedynczymi dużymi cząstkami (molekułami), albo zlepkami cząstek rozpuszczonych w medium dyspergującym. Te "makrocząsteczki" mogą być bardzo długimi molekułami nitkowymi albo mieć bardzo skomplikowaną formę z łańcuchami bocznymi, mogą być bardziej rozprostowane albo zwinięte w "kłębki". Ogólną cechą tych cząstek jest to, że są one całkowicie otwarte dla medium dyspergującego - wszystkie połączenia układu molekuł kontaktują się z cząsteczkami rozpuszczalnika. Ponadto każde wiązanie molekularnej nici lub łańcucha podlega ruchom termicznym, skutkiem czego przestrzenna konfiguracja rozpuszczonej makromolekuły czy zlepka molekuł ciągle się zmienia. Zatem hydratacja koloidu liofilowego jest częściowo wynikiem adsorpcji cząstek wody na pewnych grupach makrocząsteczki, częściowo zaś polega na podstawianiu i "zamykaniu" wody na skutek termicznej ekspansji makrocząsteczki. Oznacza to, że procesom tym towarzyszy zysk - wzrost entropii.

Ta szczególna różnica pomiędzy strukturą koloidów liofilowych i liofobowych dostarcza drugiego kryterium stosowanego do rozróżniania tych dwóch klas układów. "Kryształ" proteinowy lub sucha żelatyna po zetknięciu z wodą spontanicznie przybierają postać jednorodnego żelu lub, jeśli ilość wody jest dostatecznie duża i temperatura odpowiednia, tworzy się stabilny układ koloidalny. Natomiast kryształ złota zetknięty z wodą stanowi układ o znacznie mniejszej entalpii swobodnej niż zol złota, który nigdy nie powstanie spontanicznie po zetknięciu z wodą. Dlatego koloidy liofobowe nigdy nie są stabilne pod względem termodynamicznym; podziału rozproszenia kryształu złota można dokonać tylko przez dostarczenie do układu znacznej ilości energii. Całkowita zaś energia swobodna granicy faz złoto-woda ma wartość dodatnią.

Istnieje jeszcze trzecia poważna różnica między tymi dwoma rodzajami układów koloidalnych. Koloidy liofobowe można koagulować lub flokulować

dodając niewielką ilość elektrolitu lub polielektrolitu. Ilość ta zależy, w przypadku procesu koagulacji, w charakterystyczny sposób od wartościowości i natury elektrolitu. Podczas koagulacji koloidu liofobowego widzimy, że ciecz, początkowo jednorodna, mętnieje i staje się wyraźnie niehomogeniczna. Badając układ przed procesem widzimy, że każda cząstka podlega ruchom termicznym (ruchom Browna), natomiast potem cząstki zlepiają się tworząc większe agregaty. W takim agregacie cząstki zachowują swoją indywidualność i są zczepione w kilku punktach za pomocą stosunkowo słabych sił. Czasami po usunięciu z układu elektrolitu skoagulowany układ może znów ulec peptyzacji, tj. może zostać przywrócony regularny rozkład cząstek w medium dyspergującym, jak ma to miejsce w zolu. Stąd - mając na uwadze wrażliwość koloidów liofobowych na dodatek elektrolitu - koloidy takie nazywa się koloidami elektrokratycznymi.

W przypadku koloidów liofilowych niewielka ilość elektrolitu nie powoduje z reguły występowania zjawiska koagulacji, tak jak to ma miejsce dla koloidów liofobowych. Można zaobserwować takie zjawiska (dla liofilowych), jak np. w cytowanym przykładzie żelatyny dodając do niej alkoholu. Generalnie przeto rzecz biorąc, dodatek do koloidu liofobowego elektrolitu powoduje zniszczenie bariery energetycznej pomiędzy cząstkami, umożliwiając w ten sposób ich zbliżenie i ostatecznie agregację. Oczywiście jest, że dodanie do koloidu liofilowego elektrolitu powoduje także wzajemne zbliżanie pewnych części samej makromolekuly lub "zlepieńca", doprowadzając do większego zwinięcia lub skręcenia cząstki.

O ile jednak chemia układów liofilowych jest w istocie chemią makromolekuł w roztworach, o tyle chemia układów liofobowych dzięki istotnej roli zjawisk występujących na granicy faz cząstka-faza dyspergująca, jest w istocie chemią powierzchni. Dla zrozumienia zjawisk leżących u podstaw wielu procesów przemysłowych, mających do czynienia z układami dyspersyjnymi, istotną grupą koloidów są układy koloidów liofobowych. Tą grupą koloidów będziemy się zajmować, mając na uwadze przede wszystkim zagadnienia stabilności i destabilizacji takich układów.

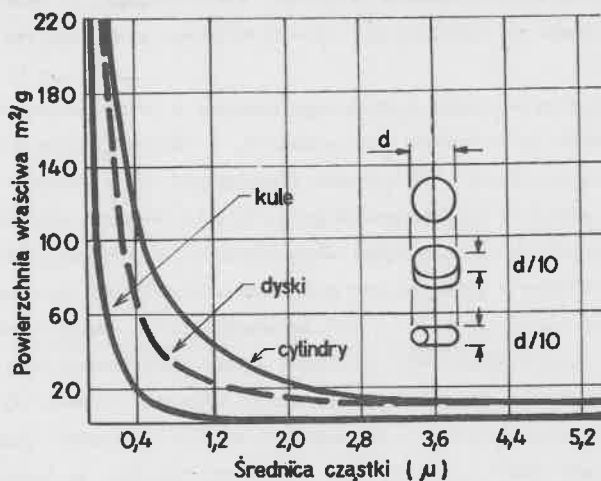
Wróćmy jednak do samej definicji układu koloidalnego i tego, co określamy jako "stan koloidalny". Z tego, co dotychczas było powiedziane, wynika jednoznacznie, że określenie tego stanu może być nie tylko bardzo

różne z powodu przyjęcia różnych kryteriów, ale i dlatego, że samo zaszeregowanie układu do koloidalnego i do odpowiedniej grupy też nie jest jednoznaczne.

Tak więc definicja układu koloidalnego powinna z jednej strony odróżniać taki układ od roztworów rzeczywistych, o zdyspergowaniu cząsteczkowym, a z drugiej strony - od układów składających się z "dużych kawałków" ciała stałego i fazy rozpraszającej. Zrobić to można pośrednio: definiując układ koloidalny jako układ zdyspergowany, w którym cząstki są duże w porównaniu z pojedynczymi molekułami, ale dostatecznie małe, aby siły międzyfazowe, jak również siły bezwładnościowe, miały wyraźny wpływ na właściwości układu /49/. Niektóre z tych właściwości są wyraźnie związane ze stanem koloidalnym, np. ruchy Browna, szybkość dyfuzji, zjawisko rozpraszania światła, i są funkcjami wielkości cząstek. Inne, jak np. stabilność układu czy jego właściwości reologiczne, są właściwościami natury, a także wielkości granicy faz cząstka-medium rozpraszające. Zatem definicja ta jest stosowana także wtedy, gdy bierze się pod uwagę mikroskopowe właściwości układu zdyspergowanego. Wynika stąd wniosek, że właściwości układów zdyspergowanych można zmieniać dwoma sposobami:

- 1) przez zmianę rozkładu wielkości cząstek, a co za tym idzie pola powierzchni międzyfazowej;
- 2) przez zmianę natury granicy faz - poprzez dodatek elektrolitu lub substancji powierzchniowo czynnej.

Wielkość granicy faz między cząstkami zdyspergowanymi a otaczającą je fazą jest proporcjonalna do d^2 (d jest liniowym wymiarem cząstki, np. jej średnicą). Bezwładność lub masa cząstki jest proporcjonalna do d^3 , więc stosunek sił międzyfazowych do sił bezwładności zmienia się z d^{-1} . Stąd bardzo szybkie pojawianie się właściwości koloidalnych wraz ze wzrostem rozdrobnienia cząstek /49/. Zależność tę wykazuje rycina 1, na której także zaznaczono wpływ kształtu cząstek. Wartość d , poniżej której efekty międzyfazowe stają się znaczne, można uważać za górną granicę wielkości cząstek zdyspergowanych w układzie koloidalnym (ryc. 1). Dużą rolę w takich układach zdyspergowanych odgrywa także stosunek gęstości fazy rozproszonej do rozpraszającej. Gdy różnica ta jest mała,



Ryc. 1. Zmiana powierzchni właściwej cząstek w funkcji ich średnicy. Należy zwrócić uwagę, że 1-mikronowe kulki, 4-mikronowe dyski, 7-mikronowe cylindry winny wykazywać właściwości koloidalne - stosownie do naszych rozważań

siły międzyfazowe mogą mieć duże znaczenie nawet przy dużych rozmiarach cząstek substancji rozproszonej. W zasadzie dla danego układu zdyspergowanego wielkość granicy faz jest stała i jakkolwiek zmiana właściwości całego układu może nastąpić przede wszystkim przez zmianę właściwości czy charakteru granicy faz.

Klasycznym przykładem może być tu przemiana mokrej gliny kaolinowej w swobodnie płynącą ciecz przez dodanie ułamka procentu polifosforanu sodu i ponowne jej "zestalenie" śladowymi ilościami chlorku wapnia. Widać stąd, że siły międzyfazowe mają wielki wpływ na właściwości nawet niezbyt mocno zdyspergowanych układów koloidalnych. Dlatego też, jak już wcześniej wspomniano, chemia koloidów liofobowych jest właściwie chemią powierzchni fazy zdyspergowanej. Sama wielkość cząstek koloidalnych jest tu o tyle istotna, że wpływa na wzajemny stosunek sił powierzchniowych do inercjonalnych. Stąd może płynie powszechne przekonanie, że istotną dla stanu koloidalnego jest wielkość cząstek fazy rozproszonej. Jakkolwiek pogląd przez nas sformułowany przyjmował już Freundlich (1909),

to jednak jeszcze do niedawna, a czasem także i obecnie, kryterium wielkości cząstek jest uważane przez wielu chemików, i nie tylko chemików, za podstawową istotę stanu koloidalnego.

STABILNOŚĆ UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH

Z rozważań nad istotą stanu koloidalnego i podstawowych właściwości układów zdyspergowanych wynika zasadnicza cecha tych układów, jaką jest stabilność. Interesuje nas tu w szczególności:

- czym jest stabilność układu zdyspergowanego i na czym ona polega;
- jakie są warunki stabilności układu, tj. jakie czynniki powodują, że układ zdyspergowany jest stabilny;
- w jaki sposób można wyprowadzić układ ze stanu stabilności, tj. jakiego rodzaju czynniki należy zastosować aby uzyskać efekt destabilizacji;
- jakie są właściwości układu po jego destabilizacji.

Pytania te są szczególnie ważne dla praktyki, ponieważ bardzo często utylizacja różnego rodzaju substancji występujących w stanie rozproszonym - zdyspergowanym jest możliwa jedynie po destabilizacji takiego układu. Aby odpowiedzieć na nie należy przede wszystkim wyjaśnić, czym jest stabilność i jakie są jej warunki.

Pojęcie to trudno jest sprecyzować w sposób jednoznaczny, a termin "stabilny" i "metastabilny" jest używany bardzo często do określenia różnych układów zdyspergowanych w sposób bardzo ogólny. Makroskopowo pod pojęciem układu stabilnego należy rozumieć taki układ zdyspergowany, w którym cząstki ciała stałego w odpowiednio długim czasie nie ulegają procesowi agregacji, tj. łączenia się w większe skupiska, i sedymentacji /33/. Stąd np. farba stanowiąca zawiesinę pigmentu w oleju jest stabilnym układem zdyspergowanym o tyle, o ile nie ulegnie ona rozwarstwieniu na oleje i pigment w niej zawarty. Nie oznacza to jednak, że układ pozostający w danych warunkach fizykochemicznych będzie również stabilny w przypadku ich zmiany. Stąd wprowadza się pojęcie termodynamicznej stabilności układu zdyspergowanego, wyróżniając pojęcia stabilności i metastabilności. Układ jest stabilny pod względem termodynamicznym, jeżeli w

stanie równowagi jego cząstki posiadają minimum energii swobodnej (przy stałym ciśnieniu i temperaturze). Pojęcie to nie może być definiowane w sposób jednoznaczny, ponieważ stan równowagi układu jest odniesiony do konkretnych warunków. Ich zmiana może pociągnąć obniżkę energii swobodnej układu, a tym samym układ przechodzi w inny stan stabilności, o innej (mniejszej) energii swobodnej. Wynika stąd wniosek, że stan pierwszy w stosunku do drugiego był stanem metastabilnym. Przejście układu od jednego stanu do drugiego będzie zatem zależeć od zmian jego energii swobodnej. Zmiany te zależą od odpowiednich wielkości energii aktywacji cząstek, a szybkość przejścia od pierwszego stanu stabilności do drugiego zależeć będzie zatem od wartości bariery energetycznej energii aktywacji, jaka rozdziela oba stany /33/. Wynika stąd wniosek, że większość układów zdyspergowanych jest stabilna lub metastabilna w odniesieniu do odrębnych właściwości i warunków w jakich dany układ pozostaje.

Reasumując, stabilność odnieść należy do sytuacji, w której układ nie ulega agregacji z wyraźną prędkością, a powyższe określenie tego stanu zależy od typu agregacji, jej szybkości i sposobu pomiaru tego zjawiska /33/.

U podstaw zjawiska stabilności układu zdyspergowanego leży występowanie oddziaływań pomiędzy cząstkami fazy zdyspergowanej. Oddziaływania te są dwójakiego rodzaju i są związane z występowaniem sił: atrakcyjnych, tj. przyciągających, i repulsywnych, tj. odpychających. Siły atrakcyjne są to siły przyciągania pomiędzy cząstkami układu zdyspergowanego, określane jako siły Van der Waalsa-Londona. Siły repulsywne natomiast są to siły odpychania związane z istnieniem podwójnej warstewki elektrycznej (pwe) wokół cząstek układu zdyspergowanego. Podwójna warstewka elektryczna jest z kolei związana z istnieniem na powierzchni cząstek zasorbowanych jonów - nośników ładunków. Obecność pwe powoduje w konsekwencji powstanie bariery elektrycznej wokół cząstek i oddziaływań typu repulsywnego. Należy tu podkreślić elektrostatyczny charakter tych oddziaływań.

Warunkiem stabilności, mówiąc najogólniej, jest więc istnienie równowagi sił przyciągających i odpychających.

Siły przyciągania Van der Waalsa-Londona

Na podstawie różnych właściwości układów zdyspergowanych należy przyjąć, że dla zrozumienia aspektów związanych z ich stabilnością i innymi właściwościami nie wystarczy wzięcie pod uwagę jedynie sił działających między cząstkami, których źródłem są otaczające je elektryczne warstwy podwójne. Niektóre zjawiska sugerują istnienie sił przyciągających dalekiego zasięgu. Tak np. algomeracja cząstek w szybko koagulującym zolu wskazuje na działanie tych sił na znacznych odległościach. W 1932 r. London podał kwantowo-mechaniczną interpretację apolarnych sił Van der Waalsa, tzw. słabych sił przyciągających, działających między wszystkimi cząstkami, odpowiedzialnych m.in. (przynajmniej częściowo) za odchylenia od praw gazów doskonałych. Te uniwersalne siły przyciągania uważa się za drugorzędowe siły atrakcyjne działające pomiędzy neutralnymi atomami. Ich źródłem, mówiąc najogólniej, jest polaryzacja jednego atomu spowodowana fluktuacjami w rozkładzie ładunku w drugim atomie i vice versa. Z teorii Londona wynika, iż siły te w dalszym przybliżeniu są addytywne, tzn. każdy atom przyciąga wszystkie inne atomy i jest z kolei przez wszystkie inne przyciągany. W konsekwencji można przyjąć, że siły te:

- działają niezależnie od obecności innych atomów, a więc medium, przez które one działają, nie ma na nie wpływu^{*};
- ulegają sumowaniu odpowiedniemu do liczby wszystkich atomów w danej cząstce;
- siły te mogą być znaczne pomiędzy cząstkami układu koloidalnego zawierającego nierzadko miliony atomów.

Zgodnie z teorią Londona siły działające pomiędzy dwoma atomami maleją z siódmą potęgą odległości. Jednakże, ze względu na współdziałanie wszystkich atomów zawartych w cząstce, siły przyciągania między

^{*} Jest to istotne stwierdzenie. Jego konsekwencją oraz konsekwencją addytywności oddziaływań jest z jednej strony sumowanie się wielkości sił występujących w obrębie cząstki koloidalnej, z drugiej - możliwość oddziaływań dwu cząstek, np. w środowisku wodnym.

dwoma cząstkami maleją znacznie wolniej ze wzrostem odległości. Na podstawie wyżej omówionych sił można wyjaśnić występowanie sił atrakcyjnych w układach koloidalnych. W pewnych warunkach siły te mogą przewyższać siły odpychania związane z istnieniem podwójnej warstewki elektrycznej istniejącej wokół dwóch cząstek koloidalnych.

Zagadnienie występowania oddziaływań atrakcyjnych i ich wyjaśnienie na podstawie istnienia sił Van der Waalsa-Londona rozwinął Hamaker /18/. Próbował on opisywać zjawiska chemiczne występujące w układach koloidalnych za pomocą tzw. krzywych potencjału, tj. krzywych podających zależność energii potencjalnej dwóch cząstek względem siebie jako funkcji ich wzajemnej odległości. Energia ta składa się z dwóch części:

- ujemnej, spowodowanej istnieniem potencjału Van der Waalsa-Londona;

- dodatniej, związanej z oddziaływaniem dwu warstw podwójnych, która w pewnych warunkach może nie dopuścić do przewyżczenia sił londonowskich, a tym samym do aglomeracji cząstek.

Hamaker wykazał, że totalna krzywa potencjału otrzymana przez proste nałożenie krzywych potencjałów atrakcyjnych i repulsyjnych stanowi, co najmniej w sposób jakościowy, wyjaśnienie zjawisk związanych ze stabilnością układów zdyspergowanych. Otrzymana przez niego totalna krzywa potencjału oddziaływań między cząstkami w funkcji ich odległości pozwala na prześledzenie zachowania się cząstek w trakcie ich zbliżania się do siebie. Z teoretycznych rozważań nad charakterem atrakcyjnych sił Van der Waalsa-Londona wynika, że odpowiedni potencjał przyciągania dwóch atomów zmienia się nie z wartością r^{-7} , lecz z wartością r^{-6} .

$$V = \frac{\lambda}{r^6},$$

gdzie λ jest odpowiednią stałą Van der Waalsa-Londona, charakteryzującą siłę przyciągania dwu atomów (zależną od ich właściwości). Obliczenie

^x Ponieważ natężenie pola elektrycznego dipola jest odwrotnie proporcjonalne do trzeciej potęgi z odległości, w ten sam sposób i siła jest zależna od odległości, tj. r^{-3} . Z drugiej strony potencjał przyciągania między dipolami wynosi r^{-3} i odpowiadająca mu siła przyciągania maleje z r^{-4} . Zatem zgodnie z teorią Londona wielkość sił oddziaływań między atomami zmienia się z r^{-7} , a odpowiedni potencjał z r^{-6} .

tej stałej, mówiąc ogólnie, jest przedsięwzięciem niełatwym. Stojąc na gruncie teorii kwantowo-mechanicznej London /31/, a także Stalter, Kirwood i Negenbauer /58/ podali różne warianty obliczenia tej stałej. Dla warunków jednostkowych siła oddziaływań między dwoma atomami może być policzona ze wzoru jako:

$$\lambda = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2},$$

gdzie α_1, α_2 są współczynnikami polaryzowalności atomów, a I_1, I_2 - energią jonizacji.

Oddziaływania pomiędzy dwoma atomami, jak wyżej wspomniano, Hamaker rozszerzył na oddziaływanie pomiędzy cząstkami koloidalnymi, tj. dużą liczbą atomów, uwzględniając addytywność tych sił. Tutaj ograniczyliśmy się jedynie do oddziaływań pomiędzy cząstkami o prostej geometrii, w szczególności oddziaływań atrakcyjnych, występujących pomiędzy płasko-równoległymi płytkami czy kulami.

Istotą rozważań Hamakera jest konkluzja, że potencjał przyciągania pomiędzy dwiema cząstkami maleje ze wzrostem odległości wolniej niż między dwoma atomami. Wartość tych sił atrakcyjnych może być wyliczona z ogólnego równania:

$$V_A = \frac{A}{48} \left(\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(H+d)^2} - \frac{1}{(H+\frac{d}{2})^2} \right).$$

Równanie to opisuje oddziaływania atrakcyjne dla dwóch płytek o grubości d , odległych od siebie o $2h$. W równaniu tym wartość A jest tzw. stałą Hamakera, definiowaną jako:

$$A = \pi^2 q \lambda^2,$$

gdzie q jest liczbą atomów w 1 cm^3 substancji koloidalnej, a λ stałą Van der Waalsa-Londona.

Fizyczny sens stałej Hamakera wynika z wyżej opisanych rozważań dotyczących oddziaływań między dwoma atomami i addytywnego ich charakteru. Generalnie rzecz biorąc, wyznaczenie stałej Londona nie nastrocza większych trudności. Sytuacja komplikuje się w przypadku, gdy współdziałające cząstki są zbudowane z różnych atomów, a przestrzeń je roz-

dzielająca nie jest próżnią^x. Wartość stałej A jest wtedy złożona. W przypadku dwu cząstek zbudowanych z atomów rodzaju "1" i substancji rozpraszającej zbudowanej z atomów "2" wartość odpowiedniej stałej Hamakera^{xx}, wyniesie:

$$A = A_{1,1} + A_{2,2} - 2A_{1,2},$$

gdzie:

$A_{1,1}$ - energia przyciągania między cząstkami substancji 1-1,

$A_{2,2}$ - energia przyciągania między cząstkami ośrodka rozpraszającego,

$A_{1,2}$ - energia przyciągania między cząstkami fazy rozpraszającej i rozproszonej.

Analiza równania na wartość oddziaływań atrakcyjnych doprowadza nas do pewnych konkluzji odnośnie do charakteru tych oddziaływań.

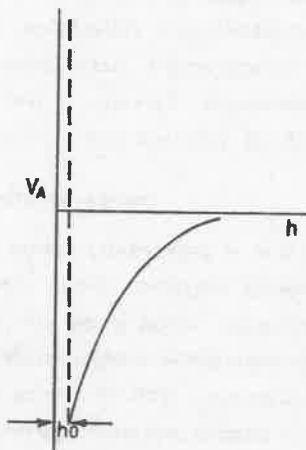
Jaśne jest, że wielkość A i potencjał atrakcyjny jest wprost proporcjonalny do liczby atomów q zawartych w oddziałujących cząstkach. Z równania wynika także, że potencjał atrakcyjny między cząstkami maleje stosunkowo wolno ze wzrostem odległości, szczególnie gdy grubość płytek jest stosunkowo duża w porównaniu z ich odległością. W takim przypadku (stosunkowo duże cząstki koloidalne) potencjał oddziaływań maleje proporcjonalnie do wartości h^{-2} . Kolejną konkluzją fizycznego sensu równania jest to, że gdy $h=0$, tj. gdy cząstki znajdują się w bezpośrednim kontakcie, wartość V_A osiąga nieskończenie wielką wartość ujemną. Fakt ten nie ma żadnego sensu fizycznego. Prawdą jest natomiast, że energia atrakcji osiąga duże wartości ujemne, gdy płytki stykają się, lecz jednocześnie równanie, o którym mowa, przestaje obowiązywać przy odległościach mniejszych niż rzędy średnic atomów (ok. $3 \cdot 10^{-8}$ cm). Przy takich odległościach należy uwzględnić innego rodzaju siły, a mianowicie repulsyjne siły Borna przeciwdziałające wzajemnemu przenikaniu się materii, tj. wzajemnemu przenikaniu się powłok elektronowych atomów. Oznacza

^x Sytuacja odnosi się do dwu cząstek koloidalnych w środowisku wodnym.

^{xx} Policzona wartość stałej Hamakera A wynosi około 10^{-12} (jest ona liczbą niemianowaną).

to, że jeżeli następuje wzajemne przenikanie się atomów, może się wytworzyć wiązanie typu chemicznego, tzn. dwie cząstki współdziałające ze sobą tworzą jedną cząstkę nierozdzieloną. Stąd fizyczny sens osiągania dużych ujemnych wartości energii oddziaływań atrakcyjnych przy zbliżaniu się cząstek na odległości mniejsze niż 10^{-8} cm.

Charakter omawianej zależności przedstawia rycina 2, przedstawiająca zależność wartości V_A w funkcji h . Wykres obrazuje wzrost sił atrakcyjnych w funkcji odległości. Zaznaczono na nim wartość h_0 , tj. odległości, na których wartość V_A osiąga nieskończenie dużą wielkość ujemną. Jednocześnie krzywa obrazuje powstawanie "studni" potencjału, w którą wpadają cząstki koloidalne w momencie, kiedy znajdują się w odległościach bardzo niewielkich, jednakże większych niż h_0 . Przy wartościach odległości mniejszych od h_0 obowiązywać zaczynają siły Borna. Wykres wskazuje na dobrą stosowalność równania w zakresie średnich odległości między cząstkami.



Ryc. 2. Zależność energii atrakcyjnej w funkcji odległości pomiędzy cząstkami; h_0 jest tu odległością, przy której zaczynają działać repulsywne siły Borna

Reasumując można powiedzieć, że oddziaływania atrakcyjne (przyciągające) wynikają z istnienia uniwersalnych sił dyspersyjnych Van der Waalsa-Londona. Addytywny charakter tych sił implikuje możliwość przeniesienia tych rozważań na obiekty duże, złożone z wielkiej liczby atomów. Stąd stosunkowo znaczne ich wartości. Siły te, jak wynika z roz-

ważać, są siłami dalekiego zasięgu, szczególnie ostro zaznaczającymi się przy tzw. średnich odległościach między cząstkami. Na odległościach małych (rzędu średnic atomów) wartość oddziaływań wynikająca z istoty sił atrakcyjnych jest bardzo duża i osiąga wartość nieskończenie ujemną. W obszarze tym zaczynają działać repulsywne siły Borna związane z przenikaniem się powłok elektronowych atomów. Stała Hamakera charakteryzująca istotę oddziaływań atrakcyjnych jest uniwersalną stałą, pozwalającą na obliczenie wielkości tych sił /18/.

Atrakcyjne siły Van der Waalsa-Londona w połączeniu z siłami repulsywnymi, związanymi z istnieniem jonowych warstewek podwójnych wokół cząstek koloidalnych, pozwalają na zrozumienie istoty stabilności układu zdyspergowanego. Wynika stąd konieczność omówienia budowy podwójnej warstewki elektrycznej, mechanizmu jej powstawania oraz charakteru sił repulsywnych, związanych z jej istnieniem wokół cząstek koloidalnych. Podobnie jak w przypadku atrakcyjnych sił Van der Waalsa-Londona, szczególnie interesująca jest sytuacja, gdy dwie cząstki koloidalne obdarzone ładunkiem elektrycznym zbliżają się do siebie. W tym przypadku mamy do czynienia ze wzajemnym zachodzeniem na siebie dwu elektrycznych warstewek podwójnych. Zjawisko to jest odpowiedzialne za występowanie elektrostatycznych sił repulsywnych - odpychających.

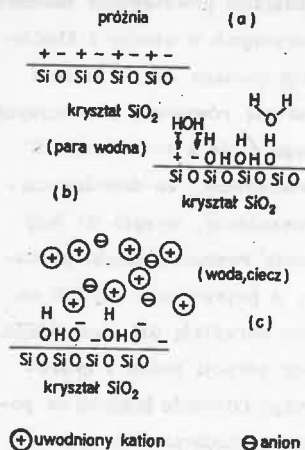
Jonowa warstewka podwójna

Omówione w poprzedniej części niniejszego rozdziału siły przyciągania pomiędzy cząstkami układu zdyspergowanego nie są jedynymi jakie w nim występują. Drugą grupą sił (o czym była mowa we wstępie) stanowią siły repulsywne - odpychające. Spośród wielu czynników powodujących powstawanie tych sił istotną rolę odgrywa istnienie wokół cząstki koloidalnej jonowej warstewki podwójnej^x. Jej powstanie jest genetycznie związane z formowaniem się ładunku elektrycznego na powierzchni ciał stałych, w tym także i na cząstkach koloidalnych.

^x Należy pamiętać, że w układach zdyspergowanych mamy do czynienia z siłami "sterycznymi" związanymi z konformacją molekuł (zwłaszcza polimerów) na powierzchni cząstek, siłami związanymi z istnieniem warstw hydrotacyjnych, siłami magnetycznymi, a na koniec z wcześniej omówionymi siłami Borna.

Zagadnienia związane z wyjaśnieniem mechanizmu powstawania ładunku elektrycznego na powierzchni ciał stałych zanurzonych w cieczy i śledzenie warunków, w których ciało ładunku tego nie posiada, są w istocie zagadnieniami dotyczącymi mechanizmu ustalania się równowag chemicznych i termodynamicznych między powierzchnią danego ciała a roztworem. U podstaw tych rozważań leży doświadczalne stwierdzenie, że dowolne ciało zanurzone w wodzie, dzięki procesom rozpuszczania, wysyła do fazy ciekłej swoje jony lub cząsteczki. Te komponenty roztworu dzięki procesom hydrolizy dają szereg nowych składników, a pojawiające się lub zanikające w czasie tych procesów jony wodorowe określają pH tego układu. Procesy, o których mowa, oraz wtórne procesy sorpcji jonów i hydrokompleksów powodują powstanie nierównomiernego rozkładu ładunku na powierzchni ciała stałego. Jego wielkość wypadkowa (dodatnia lub ujemna) jest zależna od tego, jak daleko dane ciało znajduje się od stanu równowagi. W stanie równowagi składniki roztworu znajdują się w równowadze dynamicznej z powierzchnią ciała stałego. W tych warunkach ilości nośników ładunków na powierzchni ciała stałego oraz sumy niesionych przez nie ładunków dodatnich i ujemnych są sobie równe. Odpowiada to także określone mu składowi roztworu.

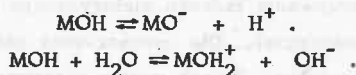
Ponieważ gleba, w najogólniejszym rozumieniu, stanowi pod względem chemicznym mieszaninę tlenków metali i soli stosunkowo słabo rozpuszczalnych, mechanizm kreowania ładunku elektrycznego omówimy na przykładzie powierzchni tlenku metalu. Dla uproszczenia założymy, że tlenek ten jest trudno rozpuszczalny. Tlenek metalu otrzymany w próżni posiada na swojej powierzchni nie w pełni skoordynowane jony. Powoduje to występowanie nieskompensowanych ładunków. Kontakt takiej powierzchni tlenkowej z drobinami wody doprowadza do powstania powierzchniowych grup -MOH (gdzie M jest jonem metalu). Proces ten na przykładzie krzemionki przedstawia rycina 3. Wytworzone grupy powierzchniowe (MOH) mają zdolność oddysocjowywania jonu wodorowego. Rycina 3 c przedstawia powierzchnię krzemionki zanurzonej w roztworze elektrolitu. Powstałe w wyniku dysocjacji jony wodorowe dyfundują w głąb roztworu. Zjawisko to, zachodzące pod wpływem energii kinetycznej jonów, trwa do czasu, aż zacznie mu przeciwdziałać bariera potencjału elektrycznego powierzchni,



Ryc. 3. Struktury granicy faz:
a) tlenek krzemu - próżnia; b) tlenek krzemu - para wodna; c) tlenek krzemu - woda.

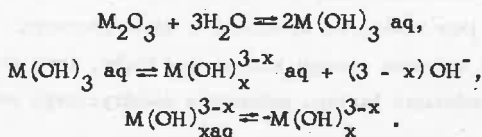
która dzięki dysocjacji powierzchni tlenku uzyskuje ładunek ujemny. Ustala się w ten sposób stan równowagi dynamicznej charakteryzowany odpowiednią wartością pH roztworu, ładunkiem powierzchniowym krzemionki (σ) i jej potencjałem (ψ_0).

Jak wynika z ryciny, ładunek powierzchniowy powstający na materiałach tlenkowych może tworzyć się przez dysocjację powierzchniowych grup - MOH. Reakcję amfoterycznej dysocjacji tych grup przedstawiają poniższe równania:



Jak widać, kwasowa dysocjacja grup MOH powoduje powstanie ujemnego ładunku powierzchni, zasadowa zaś - ładunku dodatniego.

Konkurencyjnym procesem, jak wcześniej wspomniano, jest tworzenie ładunku powierzchniowego przez adsorpcję naładowanych jonów hydrokompleksowych powstałych w wyniku reakcji, jaka zachodzi pomiędzy ciałem stałym a roztworem. Proces ten można przedstawić w postaci następujących reakcji:



W tym przypadku dodatni ładunek powierzchni ciała stałego tworzy się w wyniku adsorpcji dodatnich jonów hydrokompleksów, podczas gdy ładunek ujemny przez sorpcję hydrokompleksów ujemnych.

Wielkość sorpcji jest funkcją stężenia jonów hydrokompleksowych, które z kolei zależy od pH roztworu. Jony odpowiedzialne za powstanie ładunku powierzchniowego nazywane są jonami potencjałotwórczymi. Ponieważ eksperymentując nie mamy możliwości bezpośredniego wglądu w zjawiska zachodzące na powierzchni, możemy to uczynić jedynie metodami pośrednimi. W przypadku tlenków zabiegiem stosunkowo prostym jest pomiar pH roztworu pozostającego w kontakcie z ciałem stałym. Pomiar taki nie pozwala jednak na rozsądzenie, według jakiego mechanizmu powstaje ładunek powierzchniowy. Dla tlenków metali przyjmuje się, że jony H^+ i OH^- odgrywają rolę potencjałotwórczą.

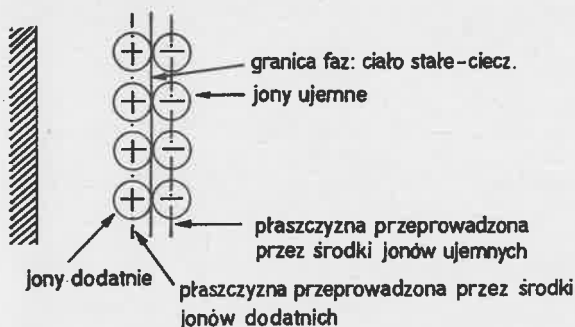
Amfoteryczne grupy powierzchniowe MOH ulegają zarówno dysocjacji kwasowej, jak i zasadowej (powodując powstanie dodatniego lub ujemnego ładunku powierzchniowego), w związku z czym powierzchnia tlenku może znajdować się w takim stanie, w którym ilości ładunków dodatnich i ujemnych są sobie równe, co oznacza, że wypadkowy ładunek powierzchni wynosi zero. Stan taki określa się mianem punktu izoelektrycznego powierzchni ciała stałego (isoelectric point of solid - IEPS)/46/. Ponieważ stężenie jonów potencjałotwórczych jest zależne od pH roztworu, stąd punktowi IEPS odpowiada jedna, ściśle określona, wartość pH. Powyższe rozważania odnoszą się do układu składającego się jedynie z tlenku, wody i produktów ich wzajemnych oddziaływań. Jeżeli do takiego układu wprowadzi się obce jony ulegające tzw. adsorpcji specyficznej^x, tj. wywołanej działaniem innych sił niż elektrostatyczne, zaobserwuje się przesunięcie położenia punktu ładunku zerowego powierzchni w stosunku do IEPS. Nowa wartość pH roztworu, przy której obserwuje się w tym przypadku zerową wartość ładunku powierzchni, nosi nazwę punktu ładunku zerowego (point of zero charge - PZC). Pojęcie wartości PZC jest pojęciem ogólniejszym w stosunku do IEPS, ponieważ uwzględnia wszystkie zjawiska, jakie mają wpływ na wartość punktu ładunku zerowego powierzchni

^x Termin "adsorpcja specyficzna" zostanie bardziej szczegółowo opisany w dalszej części niniejszego rozdziału.

danego ciała /46/. Opisane zjawisko tworzenia się ładunku elektrycznego powierzchni można przenieść na dowolne tlenki, tlenki złożone, a także na sole. W tych przypadkach należy jednak uwzględnić charakter zjawisk chemicznych, jakie towarzyszą oddziaływaniom ciała stałe-ciecz, a także procesy sorpcyjne, jakie przy tym występują.

Ołecność ładunku elektrycznego na powierzchni ciała stałego powoduje powstanie różnicy potencjałów elektrycznych na tej granicy faz. W istocie ta różnica potencjałów jest wywołana istnieniem tzw. podwójnej warstewki elektrycznej (electrical double layer - pwe-edl). Budowa jej zależy przede wszystkim od rodzaju granicy faz, na której się ona formuje. Podwójna warstwa elektryczna powstaje w wyniku grupowania się jonów, cząstek czy dipoli wody w pobliżu naładowanej powierzchni ciała stałego, w wyniku działania sił elektrostatycznych lub oddziaływań chemicznych. Dla nas najbardziej interesująca jest podwójna warstewka elektryczna, utworzona przez ładunki znajdujące się na powierzchni ciała stałego i jony przeciwnego znaku znajdujące się w roztworze. Warstewka taka powstaje niezależnie od tego, czy w roztworze znajdują się jony określane jako potencjałotwórcze^x, czy też inne jony związane z obecnością elektrolitu obojętnego. W niniejszym opracowaniu omówimy jedynie podstawowe teorie jonowej warstewki podwójnej. Czytelnika zainteresowanego tą problematyką ujmującą nowoczesne teorie pwe, uwzględniające dyskretność ładunków elektrycznych, odsyłamy do odpowiednich monografii na ten temat /4,25,57/. Historycznie rzecz biorąc, pojęcie pwe wprowadzili do chemii powierzchni Quinche i Helmholtz przyjmując, że składa się ona z dwu warstw ładunków znajdujących się na powierzchni ciała stałego i w roztworze w pobliżu tego ciała. Ładunki te są płasko rozłożone, tworząc niejako płaski kondensator, którego okładki stanowią powierzchnia ciała i warstwa jonów znajdująca się w pobliżu powierzchni. Jony w roztworze są utrzymywane w pobliżu ciała stałego dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Schematycznie warstewkę, o której mowa, można zobrazować następująco (ryc. 4):

^x Pojęcie jonu potencjałotwórczego jako jonu składnika ciała stałego zostało poprzednio wyjaśnione.



Ryc. 4. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza

Jeżeli przez środki jonów obu znaków przeprowadzimy płaszczyzny, otrzymamy dwie okładki płaskiego kondensatora. Warstewka jonów w roztworze nosi nazwę warstwy zwartej lub warstwy Helmholtza. Pojemność takiej warstewki podwójnej można opisać następującym równaniem:

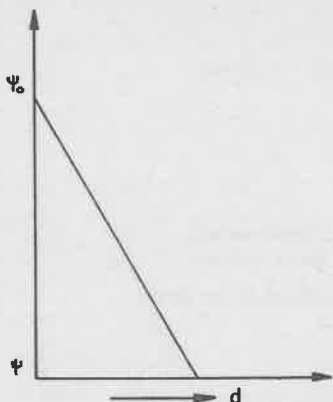
$$K = \frac{q}{\phi} = \frac{D}{4\pi d}.$$

Jest to wyrażenie na pojemność kondensatora płaskiego, w którym: q jest ładunkiem, ϕ różnicą potencjału w warstewce podwójnej, D stałą dielektryczną, d odległością pomiędzy warstwami jonów.

Omówiony model jest spełniony jako graniczny dla stężonych roztworów oraz dużych gęstości ładunków powierzchni ciała stałego. Spadek potencjału w takiej warstewce zilustrowano na rycinie 5.

W rzeczywistości budowa warstewki podwójnej jest o wiele bardziej złożona, a przyczyną tego są termiczne ruchy cieczy powodujące rozmywanie warstwy jonów w roztworze oraz tzw. specyficzna sorpcja jonów^x. Całkowity spadek potencjału w warstwie podwójnej jest również w rzeczywistości bardziej złożony. Składa się on z dwu składowych, z których jedna leży w warstwie zwartej Helmholtza /20/, druga w tzw. warstewce dyfuzyjnej, w której potencjał maleje proporcjonalnie do wzrostu odległości

^x Sorpcja specyficzna wywołana jest siłami oddziaływań chemicznych, podczas gdy sorpcja fizyczna oddziaływaniami elektrostatycznymi.



Ryc. 5. Spadek potencjału w zwartej warstwie Helmholtza

od powierzchni ciała stałego. Tak więc część jonów roztworu kompensujących ładunek ciała stałego leży w warstwie dyfuzyjnej.

Pierwszą ilościową teorią jonowej warstewki podwójnej jest teoria Guy-Chapmana [3,15,16], biorąca za punkt wyjścia teorię elektrolitów mocnych Debey'a-Hückla. Teoria ta przyjmuje, że podwójna warstewka elektryczna składa się z ładunku na powierzchni ciała stałego oraz ładunku przeciwnego znaku w roztworze. Założenia teorii można zrekapitulować następująco:

- ładunki jonów zgodnie z pierwszym przybliżeniem teorii Debey'a-Hückla przyjmuje się za punktowe;
- rozpuszczalnik jest ośrodkiem ciągłym, a jego wpływ na stan jonowej warstewki podwójnej określa jego stała dielektryczna;
- oddziaływania elektrostatyczne, jakie zachodzą przy współdziałaniu ładunków pomiędzy sobą, są określone równaniem Poissona:

$$\Delta \phi = - \frac{4 \pi \rho}{D},$$

gdzie:

ϕ - jest potencjałem warstwy dyfuzyjnej zmieniającym się od ψ_0 przy powierzchni ciała stałego do $\psi = 0$ w głębi roztworu,

Δ - operator Laplace'a^x,

^x Operator - pojęcie matematyczne wyrażające odpowiedniość między elementami dwu zbiorów X i Y. Podporządkowuje on każdemu elementowi

ρ - gęstość ładunków elektrycznych w elemencie objętości;

D - stała dielektryczna.

Rozkład jonów w roztworze podlega prawu Boltzmanna:

$$n_i = n_0 e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}},$$

gdzie:

n_i - ilość jonów i w 1 cm^3 roztworów w pobliżu punktu o potencjale ψ ,

n_0 - ilość jonów w głębi roztworu.

Gęstość ładunków ρ równa się sumie algebraicznej ładunków w jednostce objętości:

$$\rho = \sum z_i e n_i.$$

Dla uproszczenia przyjmuje się, że powierzchnia ciała stałego jest płaską, a gęstość ładunków zmienia się jedynie wzdłuż osi X . W tym przypadku operator Laplace'a przyjmuje postać:

$$\Delta \phi = \frac{d^2 \phi}{dx^2},$$

a równanie Poissona można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} \sum z_i e n_0 \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{kT}\right).$$

Z równania przez podwójne całkowanie otrzymuje się wyrażenie na funkcję potencjału ψ . Wprowadzając podobne uproszczenia jak w teorii Debye'a-Hückla, dla niewielkich wartości potencjału ψ otrzymuje się wyrażenie dokładnicze:

$$\psi = \psi_0 e^{\kappa x}.$$

W wyrażeniu tym κ ma ten sam sens fizyczny jak w teorii elektrolitów mocnych i wynosi:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 z^2 n}{DkT}}.$$

Odwrotność $1/\kappa$ ma wymiar długości i jest po prostu grubością warstwy dyfuzyjnej, x jest odległością od powierzchni ciała stałego.

x ze zbioru X element y ze zbioru Y . Operator Laplace'a przyporządkowuje funkcji skalarnej dywergencję jej gradientu w przestrzeni trójwymiarowej, którą można np. wyrazić we współrzędnych kartezjańskich.

Powyższe równanie mówi o wartości potencjału w określonej odległości x od powierzchni ciała stałego.

Najważniejszym zagadnieniem, do którego sprowadza się teoria, to związek ładunku powierzchniowego ciała stałego σ i potencjału Ψ dla sytuacji, gdy $x = 0$, tj. wartości potencjału Ψ przy powierzchni ciała stałego.

Ponieważ podwójna warstwa elektryczna jako całość jest obojętna, przeto ładunek q_0 powierzchni ciała równa się ładunkowi przestrzennemu w roztworze wziętemu ze znakiem przeciwnym:

$$q_0 = \int_0^{\infty} \varphi dx.$$

Korzystając z równania Poissona otrzymujemy:

$$\varphi = -\frac{D}{4\pi} \cdot \frac{d^2\phi}{dx^2}.$$

Wstawiając tę wartość pod znak całki otrzymujemy:

$$q = \int_0^{\infty} \frac{D}{4\pi} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx.$$

Po scałkowaniu:

$$q = -\frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0}$$

Ponieważ dla x zmierzającego do $\infty \frac{d\phi}{dx} = 0$ wartość

$$\frac{d\phi}{dx} = +2 \sqrt{\frac{8\pi kTh}{D}} \sin h \frac{ze\phi}{kT}$$

($\sin h$ - $\sin$ hiperboliczny; funkcja ta opisuje rozkład ładunków w miarę wzrostu odległości od powierzchni).

Ostatecznie otrzymujemy równanie na związek potencjału z ładunkiem powierzchni:

$$q = 2A \sin h \frac{ze\phi}{2kT},$$

gdzie:

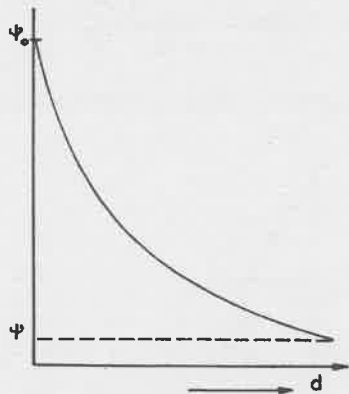
Z - wartościowość jonu,

e - ładunek jonu,

A - stała $= \sqrt{\frac{DkTh}{2}}$.

Teoria daje jedynie dobrą zgodność pomiędzy obliczeniami teoretycznymi a danymi doświadczalnymi przy niewielkich stężeniach elektrolitu

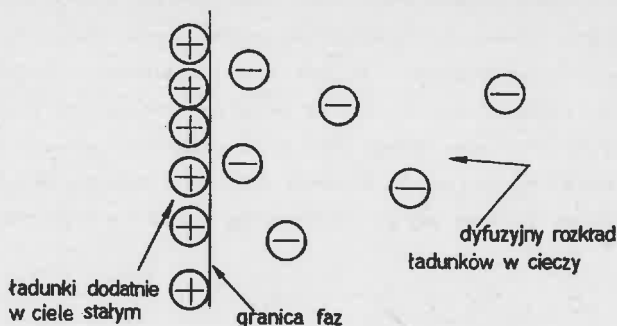
i niskich wartościach ładunku powierzchni ciała stałego. Jedynie bowiem w tym przypadku, wobec dużych odległości między jonami, można uznać, iż te ostatnie nie mają wymiaru - są ładunkami punktowymi. Z drugiej strony milcząco zakłada się, że warstwa dyfuzyjna rozciąga się bezpośrednio od powierzchni ciała stałego. Można to zilustrować graficznie (ryc. 6). Wartość ϕ_0 na rysunku obrazuje wielkość potencjału na powierzchni ciała stałego, podczas gdy ϕ - analogiczną wartość w głębi roztworu.



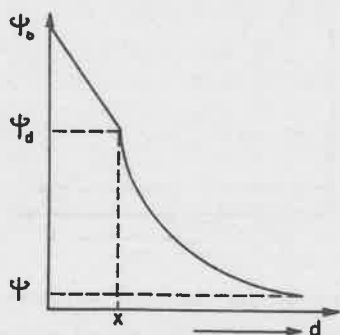
Ryc. 6. Spadek potencjału w warstwie dyfuzyjnej według Gouy'a-Chapmana

Wykres jest wartością funkcji e^{-x} i obrazuje dyfuzyjny charakter warstewki, w której ilość jonów jednego znaku w elemencie objętości maleje eksponentalnie w funkcji x . Oznacza to, że w odległości x , gdzie wartość potencjału wynosi 0, nie mamy do czynienia z nadmiarem jonów jednego znaku w stosunku do drugiego. Budowę warstewki podwójnej według teorii Guy-Chapmana przedstawić można schematycznie (ryc. 7). Złożony charakter jonowej warstewki podwójnej uwzględnia teoria Sterna [59], łącząca pojęcie zwartej warstwy Helmholtza i dyfuzyjnej Guy-Chapmana.

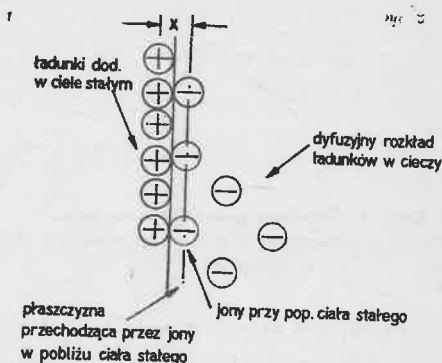
Głównym założeniem teorii są skończone wymiary jonów. Tak więc warstwa dyfuzyjna nie może rozciągać się od samej powierzchni ciała stałego, ale od pewnej płaszczyzny, znajdującej się w odległości x_2 , noszącej nazwę zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza lub płaszczyzny Gouy'a (ryc. 8 i 9). Na rycinie 8 zaznaczono dwa spadki potencjału w funkcji odległości. W obszarze od 0 do x_2 mamy do czynienia ze spadkiem poten-



Ryc. 7. Dyfuzyjna warstwa przeciwnionów według Gouy'a-Chapmana



Ryc. 8. Spadek potencjału w warstwie Sterna. Należy zwrócić uwagę na składowe $\Psi_0 - \Psi_d$ - spadek potencjału w części zwartej pwe, $\Psi_d - \Psi$ - spadek potencjału w części dyfuzyjnej pwe



Ryc. 9. Złożony charakter jonowej warstwy podwójnej według Sterna

cjału analogicznym do obserwowanego w zwartej warstwie Helmholtza.

W obszarze $x_2 \rightarrow \infty$ obserwujemy eksponentalny spadek Ψ , charakterystyczny dla warstwy dyfuzyjnej. Całkowity spadek potencjału przez jonową warstewkę podwójną jest sumą dwu składowych: wewnętrznej ($\phi_{s,r} - \phi_d$) i dyfuzyjnej ($\phi_d - \phi_r$), stąd równanie:

$$\phi_s - \phi_r = (\phi_{s,r} - \phi_d) + (\phi_d - \phi_r)$$

lub

$$\phi_{s,r} = \phi_{s,d} + \phi_d$$

Wynika zatem, że składowa dyfuzyjna warstewki podwójnej przesuwają się o odległość x od powierzchni ciała stałego na płaszczyznę Gouy'a. Z drugiej strony, teoria Sterna uwzględnia także specyficzną sorpcję jonów. Poprawkę tę do teorii Sterna wprowadził Graham.

Jeżeli specyficzna sorpcja jonów nie występuje, ładunek powierzchni metalu równy jest ładunkowi warstwy dyfuzyjnej z odwrotnym znakiem:

$$q_s = - q_d .$$

Różniczkowanie równania $\phi_{s,r} = \phi_{s,d} + \phi_d$ względem q daje:

$$\frac{d\phi_{s,r}}{dq_s} = \frac{d\phi_{s,d}}{dq_s} = \frac{d\phi_d}{dq_s} .$$

Ponieważ $\frac{dq}{d\phi}$ jest tzw. pojemnością różniczkową^x, stąd można powyższe równanie zapisać jako:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + \frac{1}{c_d} .$$

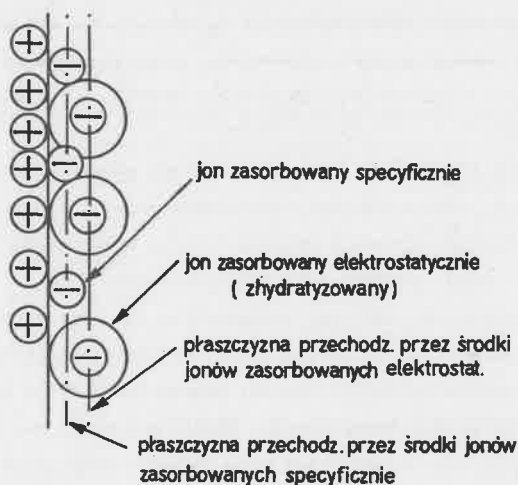
Oznacza to, że odwrotność pojemności różniczkowej pwe równa się sumie odwrotności pojemności warstwy wewnętrznej i dyfuzyjnej. Oprócz oddziaływań elektrostatycznych, jakie występują na granicy faz naładowana powierzchnia ciała stałego-roztwór elektrolitu, mogą występować jeszcze inne oddziaływania, a przede wszystkim oddziaływania o charakterze chemicznym.

Jak wiadomo, w przypadku, gdy ciało stałe nie posiada ładunku, jony nie ulegają sorpcji, ponieważ nie są elektrostatycznie przyciągane do powierzchni ciała stałego. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku ładunku zerowego (PZC). Jeżeli powierzchnia naładowana jest ujemnie, w jej pobliżu przyciągane są kationy, gdy powierzchnia ma znak dodatni - aniony. Wielkość elektrostatycznej sorpcji jonów będzie tym większa, im większy jest ładunek powierzchni, tj. inaczej mówiąc im dalej od punktu PZC znajduje się powierzchnia danego osadu. Niektóre jony (a szczególnie jony wspólne z siecią krystalograficzną ciała stałego) mogą ulegać adsorpcji

^x Pojęcie pojemności różniczkowej wyprowadza się z pojęcia pojemności jako stosunku ładunku do potencjału. Różniczkowanie tej wartości daje obraz zmian ładunku w funkcji potencjału. Wielkość ta charakteryzuje pwe, szczególnie gdy rozpatruje się wpływ elektrolitu na jej właściwości.

na powierzchni także i wtedy, gdy znak jej ładunku jest taki sam jak jonu. Oznacza to konieczność przezwyciężenia energii oddziaływań elektrostatycznych, co wskazuje, że oddziaływania odpowiedzialne za tę sorpcję są o wiele silniejsze. Są one oddziaływaniami typu chemicznego, a ich energia przewyższa o wiele energię oddziaływań elektrostatycznych. Przy wysokich potencjałach powierzchni proces specyficznej sorpcji jonów ulega oczywiście zahamowaniu.

Istnienie chemicznych oddziaływań pomiędzy powierzchnią ciała stałego a jonami w roztworze powoduje właśnie tę dodatkową sorpcję, zwaną specyficzną. Zjawisko to mocno komplikuje opis właściwości jonowej warstewki podwójnej. Wiadomo, że spośród jonów nieorganicznych adsorpcji specyficznej ulegają przede wszystkim aniony. W ten sposób zasorbowane jony znajdują się bliżej powierzchni niż jony zasorbowane w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Tworzą one odrębną warstwę, zwaną warstwą Sterna. Dzięki temu wyróżnić można w obszarze wewnętrznym pwe dwie warstwy (ryc. 10). Na rycinie przedstawiono w odrębnej warstwie (płasz-



Ryc. 10. Wewnętrzna i zewnętrzna warstwa zasorbowanych jonów w warstwie części pwe według Grahama

czynna przechodząca przez środki zasorbowanych jonów) jony zasorbo-

wane specyficznie i jony zasorbowane dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym.

Dla wyliczenia ładunku w warstwie specyficznie zasorbowanych jonów Stern wyprowadził równanie, które jest oparte na izoterme adsorpcji Langmuira:

$$\theta = \frac{C}{C+B} ,$$

gdzie: $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}$ (stosunek ten obrazuje stopień pokrycia powierzchni jonami). W równaniu tym Γ jest nadmiarem powierzchniowym, podczas gdy Γ_{∞} jest nadmiarem w przypadku, jeżeli wszystkie miejsca adsorpcyjne na powierzchni ciała stałego są obsadzone przez jony zasorbowane specyficznie. Potencjał chemiczny dowolnego jonu x i w fazie ciekłej wynosi:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln C.$$

W stanie równowagi adsorpcyjnej potencjał chemiczny jonu w roztworze i na powierzchni ciała stałego nie ulega zmianie. Stąd, uwzględniając równanie izotermy Langmuira, można zapisać, że:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + RT \ln b .$$

Jeżeli przyjmiemy:

$$\mu_i^{\circ} = RT \ln b = \mu_i^{\circ} \text{ ad} ,$$

gdzie indeks ad odnosi się do stanu zaadsorbowanego, otrzymujemy:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} \text{ ad} + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta}$$

oraz

$$\mu_i^{\circ} \text{ ad} - \mu_i^{\circ} = RT \ln b = \Delta G_{\text{ad}} .$$

Wielkość ΔG_{ad} nosi nazwę swobodnej energii adsorpcji w stanie podstawowym, tj. gdy $p = 1$, a $\theta = 0,5$, co oznacza, że połowa centrów adsorpcyjnych jest zajęta przez cząstki zaadsorbowane. Z ostatniego równania wynika równocześnie wartość stałej adsorpcji b :

$$b = \exp \frac{(AG_{\text{ad}}^{\circ})}{RT} .$$

^x Potencjał chemiczny jonu jest zdefiniowany jako zmiana entalpii swobodnej jednego gramu jonu w funkcji jego ułamka molowego przy stałych wartościach p i t oraz składu danego układu.

Oczywiście, mówiąc o adsorpcji jonów musimy odpowiednie potencjały chemiczne zamienić na potencjały elektrochemiczne $(\mu)^x$.

Ilości zaadsorbowanych jonów na powierzchni ciała stałego można wyliczyć z równania:

$$n^{\text{ad}} = \frac{Z^{\text{ad}}}{1 + \frac{z_i^r - n_i^r}{z_i^r} \exp\left(\frac{AG_{\text{ad}}^{-0}}{RT}\right)},$$

gdzie:

n^{ad} - ilość zaadsorbowanych jonów,

n_i^r - ilość jonów w 1 cm³ roztworu,

Z^{ad} - całkowita ilość miejsc adsorpcyjnych na powierzchni ciała stałego,

z_i^r - maksymalna ilość jonów w jednostce objętości w roztworze (stężenie maksymalne),

AG_{ad}^{-0} - zmiana standardowej swobodnej energii adsorpcji jonów.

Wyprowadzając powyższe równanie Stern zakładał, że oba rodzaje jonów sorbuje się jednocześnie. W praktyce jednak, w danych warunkach (znak ładunku powierzchni ciała stałego), sorbuje się jedynie jeden z rodzajów jonów.

Mając ilość zasorbowanych jonów, można wielkość tę związać z ładunkiem pwe i z adsorpcją. Należy wziąć też pod uwagę fakt, że wyrażenie na ilość zaadsorbowanych jonów na powierzchni ciała stałego jest w istocie nadmiarem powierzchniowym tych jonów Γ . Zależność pomiędzy ładunkami pwe a nadmiarem powierzchniowym Γ uwzględnia prosta zależność:

$$q_r = F (Z_+ \Gamma_+ - Z_- \Gamma_-),$$

F jest tu stałą Faraday'a, a Z_+, Z_- wartościowością jonów.

Uwzględniając powyższe można ładunek adsorpcyjny dla jednego rodzaju jonu wyrazić następująco:

^x Potencjał elektrochemiczny jonu jest równy $\bar{\mu} = \mu^0 + 2EF$ co oznacza, że potencjał chemiczny jest powiększony o czynnik elektryczny.

$$q_{ad} = ze Z_i^{ad} \frac{1}{1 + \frac{1}{N_r} \exp \frac{AG}{RT}},$$

gdzie N_r oznacza ułamek molowy jonów danego znaku w roztworze (znaczenie poszczególnych symboli w równaniu jest analogiczne jak w równaniu poprzednim). Należy podkreślić, że zarówno omawiane ostatnie równania, jak i cała teoria Sterna odnoszą się do roztworów rozcieńczonych.

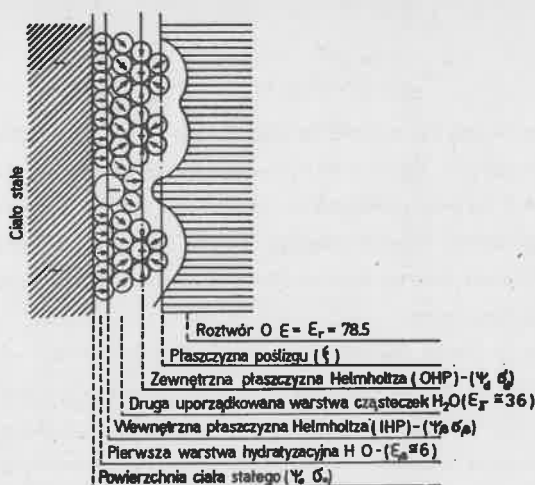
Opisana w teorii Sterna budowa jonowej warstewki podwójnej jest w swej istocie uproszczona.

Rekapitułując: Stern zakłada skończone wymiary jonów, odsuwa warstwę wewnętrzną na pewną odległość od powierzchni ciała stałego. Jeżeli występuje specyficzna adsorpcja jonów, wyprowadza dodatkową warstwę adsorpcyjną, leżącą pomiędzy wspomnianą warstwą wewnętrzną Gouy'a a powierzchnią ciała stałego.

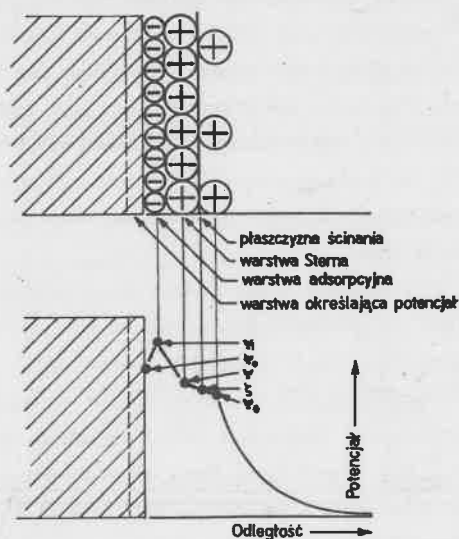
Skomplikowaną budowę wewnętrznego obszaru pwe uwzględnia teoria Grahame'a /17/. Według niej jony zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego otrzymywane są dzięki oddziaływaniom sił Van der Waalsa lub dzięki siłom adsorpcyjnym. Jony te są zdehydratyzowane. Jony zasorbowane elektrostatycznie są częściowo zhydratyzowane, wskutek czego nie mogą się zbliżyć na odległość mniejszą do powierzchni ciała niż wynosi grubość tej warstewki hydratacyjnej. Graham wyróżnił stąd dwie płaszczyzny w wewnętrznym obszarze pwe:

1. Płaszczyznę przechodzącą przez środki zdehydratyzowanych jonów, które są zasorbowane specyficznie. Płaszczyzna ta nosi nazwę wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza (inner Helmholtz plane - IHP).
2. Płaszczyznę przechodzącą przez środki jonów zhydratyzowanych, tzw. zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (other Helmholtz plane - OHP). Jest ona identyczna z tzw. płaszczyzną Gouy'a wyróżnianą w teorii Sterna. Płaszczyzna ta jest jednocześnie początkiem dyfuzyjnego obszaru podwójnej warstewki elektrycznej.

Strukturę pwe obrazują ryciny 11 i 12. Rycina 11 pokazuje modelowo powierzchnię ciała stałego z zasorbowanymi na niej jonami, a rycina 12 - nowoczesną koncepcję podwójnej warstewki elektrycznej uwzględniającą jednocześnie odpowiednie spadki potencjału. Należy zwrócić uwagę na fakt, że tzw. płaszczyzna poślizgu nie jest jednoznaczna z zewnętrzną płasz-



Ryc. 11. Składowe jonowej warstewki podwójnej

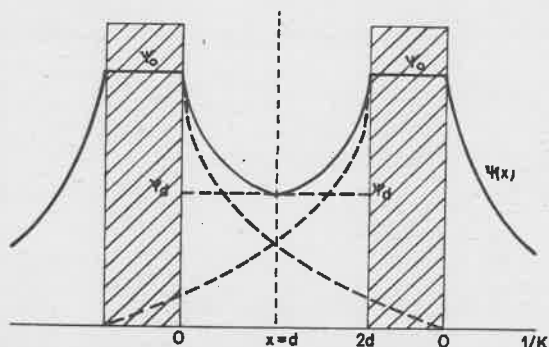


Składowe potencjału w jonowej warstewce podwójnej

czynną Helmholtza (OHP) i stąd odpowiednio $\Psi_{zew} \neq \xi$. Spadek potencjału elektrokinetycznego liczony jest od warstwy poślizgu. W ten sposób nie uwzględnia się spadku potencjału związanego z promieniem jonów zhydratowanych umieszczonych w OHP.

Przedstawiony na rycinie 12 model pwe jest ogólnie przyjęty do opisywania bariery elektrycznej istniejącej wokół cząstki koloidalnej. Teorie

i modele pwe pozwalają na wyznaczenie potencjału elektrycznego w funkcji odległości od powierzchni. W przypadku, gdy dwie cząstki koloidalne zbliżają się do siebie na odległość równą grubości ich jonowych warstewek podwójnych, następuje stopniowe nakładanie się pwe^{*}. Rycina 13 przedstawia uproszczony rozkład potencjału wokół oddziałujących dwu cząstek koloidalnych. Zaznaczono na nim odległość na jaką zbliżają się obie cząstki - wynosi ona $2d$.



Ryc. 13. Nakładanie się jonowych warstewek podwójnych przy zbliżaniu się do siebie dwóch cząstek koloidalnych. Linia ciągła obrazuje wypadkową zmianę potencjału pwe w wyniku nakładania się warstw jonowych

Z ryciny 13 i z wcześniejszych naszych rozważań wynika jasno, że w trakcie zbliżania się do siebie dwu cząstek musi zmieniać się ich potencjał pwe. Zmiany są inne niż te, które mają miejsce, gdy cząstki ze sobą nie oddziałują. Zmiany potencjału $\psi^{f(d)}$ gdy warstwy podwójne się nakładają zaznaczono linią ciągłą. Linia przerywana przedstawia zmiany Ψ w funkcji odległości, gdy drugiej cząstki nie ma w pobliżu. Odpowiednie obliczenia teoretyczne tych oddziaływań są możliwe jednak po dokonaniu pewnych założeń upraszczających. Można to dokonać dwoma sposobami: pierwszy z nich zakłada stałość potencjału powierzchniowego i zmianę gęstości ładunku podczas zbliżania się dwu cząstek koloidalnych do siebie; drugi - sytuację, w której stały jest ładunek powierzchniowy, a zmienia potencjał.

* Podobnie jak przy omawianiu sił atrakcyjnych uwzględniliśmy powierzchnie płaskie lub kule, tak samo przy omawianiu sił odpychania (repulsyjnych) posługujemy się tymi samymi uproszczonymi kształtami cząstek.

Obliczenia wielkości energii odpychania w zależności od różnej odległości pomiędzy cząstkami dokonali Vervey i Overbeck [72]. Założyli oni stałość potencjału. Zgodnie z tą koncepcją energia potencjalna oddziaływań elektrostatycznych cząstek koloidalnych jest równa zmianie energii swobodnej pwe, gdy cząstki zbliżają się do siebie z nieskończoności na odległość $2d$. Zmiana ta wynosi:

$$V = \Delta G = G_{2d} - G_{\infty}.$$

Energia swobodna podwójnej warstewki elektrycznej wynosi:

$$G = - \frac{1}{2} \sigma \psi_0$$

(σ - ładunek, ψ_0 - potencjał powierzchni).

Dla układu składającego się z dwu jednakowych cząstek oddległych od siebie o $2d$ zmiana G wyniesie:

$$G_{2d} = - \frac{1}{2} (\sigma_1 \psi_{0,1} - \sigma_2 \psi_{0,2}).$$

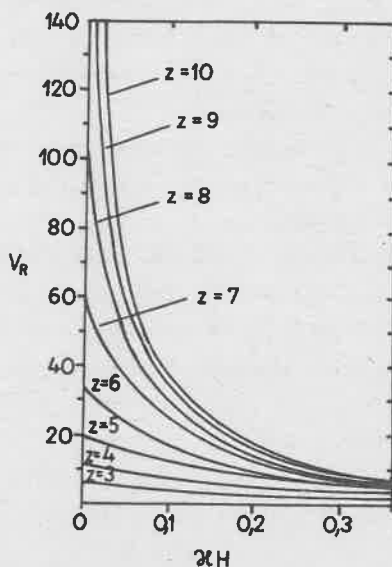
Uwzględniając wyrażenia na zmiany ładunku i potencjału w podwójnej warstewce elektrycznej można otrzymać równanie wyrażające energię oddziaływań elektrostatycznych dwóch cząstek:

$$V = \frac{\epsilon K}{8\pi} (\psi_{0,1}^2 - \psi_{0,2}^2) \cdot \left(1 - \coth 2Kd\right) + \psi_{0,1} \cdot \psi_{0,2} \operatorname{cosech} 2Kd.$$

Wartość K jest tu odpowiednią stałą wynikającą z teorii pwe^x, ϵ stałą dielektryczną.

Energia odpychania V_R między dwoma kulistymi cząstkami przedstawiona jest na rycinie 14. Wartość zmian V_R pokazana jest w funkcji odległości dla różnych (lecz stałych) wartości potencjałów powierzchniowych, wyrażonych w formie pewnej wielkości Z . Obejmuje ona obok wartości potencjału ψ_0 także wartościowość jonów skalnikowych pwe (z) i ich ładunek (e). Wartość $Z = \frac{ze\psi_0}{kT}$. Stąd można oddziaływania dwu cząstek koloidalnych wyrazić w umownych jednostkach energii kT . Wspomnijmy tu jeszcze, że omawiana wielkość wynika z rozwiązania równania Poissona-Boltzmana na wartość rozkładu potencjału pwe oraz pojęcia operatora (w tym przypadku operatora Laplace'a).

^x Mówiliśmy o niej przy omawianiu teorii Gouy'a-Chapmana.



Ryc. 14. Energie odpychania (repulsywne) V_R dla różnych wartości Z (wartość Z została wyjaśniona w tekście)

Analiza matematycznych rozważań dotyczących oddziaływań repulsyjnych między dwoma cząstkami koloidalnymi, przedstawionych na rysunku 14, doprowadziła Vervey'a i Overbecka [72] do następujących konkluzji:

1. Energią odpychania pomiędzy dwoma cząstkami zależna jest od wielkości potencjału. Tak więc dla małych wartości potencjału ψ_0 (przy założeniu jednowartościowych jonów) wielkość oddziaływań repulsyjnych, nawet na niewielkich odległościach, jest znaczna. Obrazują to krzywe oznaczone $Z = 3$, $Z = 4$, $Z = 5$. Odpowiadają one sytuacji niewielkich barier energetycznych wokół cząstek; tym samym odpowiadać to może warunkom koagulacji. Znaczne wartości potencjału ($Z = 10$, $Z = 9$, $Z = 8$) dają wysokie wartości V_R , przewyższające rząd 100 jednostek kT. Sytuacja ta odpowiada wysokim stężeniom elektrolitów i znacznym stąd potencjałom powierzchniowym ψ_0 .

2. Wartość V_R zależy od wartościowości i stężenia jonów w ten sposób, że jest wprost proporcjonalna do parametru κ (podwójnej warstwy elektrycznej) i odwrotnie do kwadratu wartościowości jonu.

Wzrost wartościowości jonu zobojętniającego ładunek powierzchni obniżyć winna wartość energii oddziaływań repulsywnych. W podobny sposób objawiać się będzie wpływ stężenia:

1) V_R dla $\kappa d > 1$ maleje wykładniczo ze wzrostem odległości pomiędzy cząstkami koloidalnymi;

2) eksponentalny charakter krzywych $V_R = f(\kappa d)$ można łatwo uzasadnić rozważaniami dotyczącymi struktury jonowej warstewki podwójnej i sił odpychania.

Alternatywny sposób obliczania oddziaływań repulsywnych przedstawili Deriagin i Landau [5]. Założyli oni, że grubości podwójnych warstw elektrycznych dwu cząstek koloidalnych są małe w porównaniu z ich wielkością. W takim przypadku kuliste warstwy podwójne można podzielić na wiele nieskończenie małych pierścieni, z których każdy może być rozpatrywany jako płaszczyzna. Przyjmując powyższe założenia oraz założenia o stałości potencjałów powierzchniowych dwu cząstek, podali oni ogólne równania na wielkość sił repulsywnych V_R :

$$V_R = -\frac{\Psi_0^2 \epsilon}{2} \ln \left[1 - \exp(-\kappa d_0) \right],$$

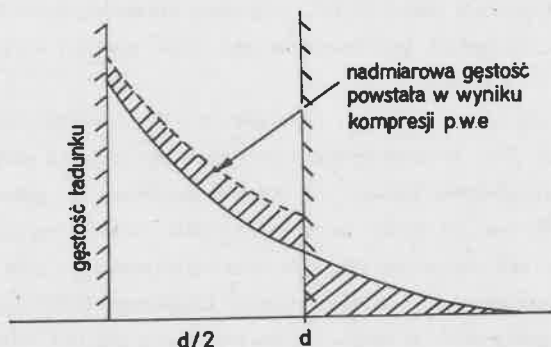
gdzie: κ jest stałą, znaną z teorii pwe, d_0 - najmniejszą odległością na jaką zbliżają się cząstki.

Podkreślić tu jednak należy, że to ogólne równanie na wartość sił odpychania jest spełnione dla małych wartości potencjałów powierzchniowych. Wynika to z charakteru równania Poissona-Boltzmana i konieczności zastosowania do rozważań jego pierwszego członu dającego w konsekwencji liniową zależność Ψ_0 . W istocie rzeczy dwa różne sposoby obliczeń oddziaływań repulsywnych, związanych z istnieniem jonowych warstewek podwójnych wokół cząstek koloidalnych, prowadzą do analogicznego efektu końcowego. Przy uwzględnieniu sił przyciągających Van der Waalsa-Londona dają one możliwość obliczenia warunków stabilności układów zdyspergowanych. W chemii koloidów rozważania dotyczące tego problemu noszą nazwę teorii stabilności układów liofobowych Deriagina-Landaua-Verwey'a-Overbecka (DLVO). Koncepcję tej teorii przedstawiamy w dalszych częściach niniejszego rozdziału, omawiając całkowitą energię oddziaływań cząstek koloidalnych.

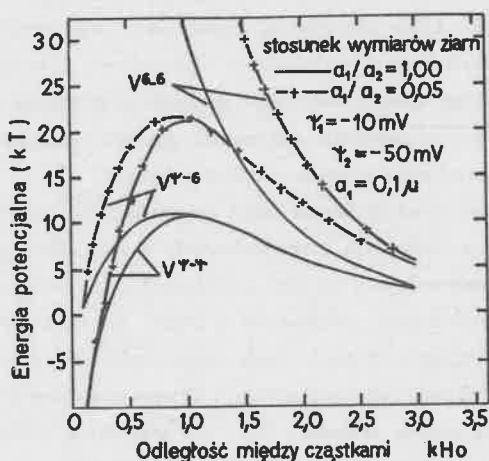
Dotychczas przedstawione rozważania nad odpychaniem się dwu cząstek koloidalnych dotyczyły sytuacji zakładającej stałość potencjałów Ψ_0 . Było to przedmiotem rozważań teorii DLVO. Z punktu widzenia chemii koloidów bardziej uzasadnione jednak jest przyjęcie założenia stałości ładunku powierzchniowego ($\sigma = \text{const}$).

Takich obliczeń wartości energii repulsywnych V_R dokonali Frans, Engel i Overbeck [8]. Rozszerzeniem teorii tych oddziaływań elektrostatycznych są prace Ohshima [40-43], w których założono, że gęstość ładunku pomiędzy dwoma cząstkami ma wpływ na pole elektrostatyczne indukowane w wyniku nakładania się pwe. Do scharakteryzowania tego pola wprowadza się parametr α , charakteryzujący kompresję ładunku w obszarze dyfuzyjnej części pwe w wyniku oddziaływań dwu cząstek koloidalnych. W rezultacie takiej kompresji powstaje nadmiarowa gęstość ładunku, co można przedstawić graficznie (ryc. 15). Linia ciągłą zaznaczono tu rozkład gęstości ładunków w warstwie podwójnej, gdy dwie cząstki zbliżyły się na odległość $d/2$. Linia przerywana przedstawia inny przebieg tych zmian, a obszar zakreskowany wskazuje na nadmiarową gęstość ładunków jako wynik dodatkowego upakowania jonów wskutek przenikania się pwe. Podkreślić tu należy, że założenie zmienności gęstości ładunków lepiej tłumaczy warunki stabilności układów zdyspergowanych.

W praktyce jednak istnieją często takie przypadki, że cząstki koloidalne jednego rodzaju zachowują stały potencjał, a inne stałą gęstość ładunku podczas oddziaływań dwu warstw podwójnych. Problem ten, tj. problem oddziaływań mieszanych, gdzie $\sigma - \Psi = \text{const}$, był opracowany przez Kara i wsp. [27]. Autorzy ci analizowali teoretyczne równania wyprowadzone dla energii oddziaływań repulsywnych wyprowadzonych dla stałych potencjałów ($V^{\sigma-\sigma}$) i stałego ładunku ($V^{\phi-\phi}$) z wartością energii V_R dla przypadku mieszanego. Zależność energii V_R od odległości dla układu cząstek posiadających różny potencjał i ładunek oraz wymiary przedstawia rycina 16. Analiza danych z ryciny wskazuje, że różnice w wartości oddziaływań otrzymane dla warunków: stały potencjał lub stały ładunek, oraz: różny potencjał i ładunek, różnią się między sobą w przypadku niewielkich odległości między cząstkami i maleją przy odległościach większych. Te rozważania teoretyczne znalazły swoje potwierdzenie w przykrytyce.



Ryc. 15. Kompresja ładunku i powstanie nadmiarowej jego gęstości w wyniku kompresji dwóch warstw podwójnych cząstek koloidalnych



Ryc. 16. Zmiany energii potencjalnej (V_R) dwóch cząstek w funkcji ich odległości dla różnych wartości potencjałów i ładunków cząstek

W poprzednich częściach niniejszego rozdziału omawialiśmy pojęcie stabilności układu zdyspergowanego, a także siły, jakie warunkują istnienie tego stanu. Mówiąc o siłach przyciągających - atrakcyjnych wskazano na ich źródło oraz istotę. Analiza charakteru sił odpychania repulsji wskazuje na ich źródło, jakim jest istnienie bariery elektrostatycznej spowo-

dowanej obecnością wokół cząstek koloidalnych podwójnej warstewki elektrycznej. Do zrozumienia istoty tych sił niezbędne jest poznanie struktury oraz właściwości jonowej warstewki podwójnej.

Obecnie zajmujemy się wyjaśnieniem zachowania się dwu cząstek koloidalnych pod działaniem obu sił: odpychającej i przyciągającej, dla znalezienia wspólnego potencjału oddziaływań pomiędzy tymi cząstkami (V_T):

$$V_T = V_A + V_R,$$

gdzie: V_A - potencjał atrakcyjny, V_R - potencjał repulsywny.

Krzywą wspólnego potencjału otrzymuje się przez nałożenie - superpozycję obu sił jako funkcji odległości pomiędzy cząstkami. W tej części rozdziału omówimy jedynie koncepcję tych oddziaływań, pomijając cały aspekt matematyczny związany z analizą warunków stabilności układu. Rozważania uprościmy do zagadnienia podstawowego, jakim jest oddziaływanie dwóch płaskorównoległych płytek. Wynika to z założenia, że grubość podwójnej warstewki elektrycznej istniejącej wokół cząstki koloidalnej jest nieporównywalnie mała w stosunku do ich wymiaru^x.

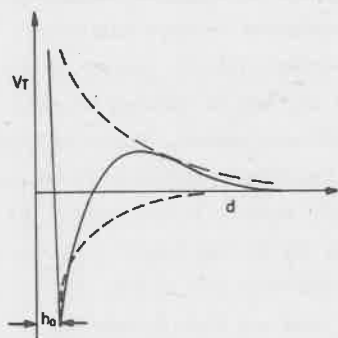
Wiadomo, że potencjał repulsywny V_R maleje ze wzrostem odległości w sposób wykładniczy. W każdym razie odpowiednia krzywa zależności V_R od odległości wychodzi z określonej wartości, jako że energia swobodna pwe jest wartością określoną. Zbliża się ona do idealnej krzywej wykładniczej przy średnich i dużych odległościach cząstek. Potencjał atrakcyjny V_A jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu odległości. Zatem matematycznie bezwzględna wartość potencjału atrakcji będzie zawsze większa od repulsacji w dwóch przypadkach: dla bardzo dużych i bardzo małych odległości pomiędzy cząstkami. Spowodowano jest to tym, że funkcja malejąca wykładniczo szybciej dąży do zera niż funkcja malejąca z ujemną potęgą. Stąd dla dużych odległości potencjał atrakcyjny zawsze będzie przewyższał potencjał repulsacji. Przy bardzo małych odległościach V_A będzie dążył do nieskończoności. Stąd potencjał ten znów będzie wyższy od potencjału odpychania - repulsacji (V_R).

^x Analiza oddziaływań pomiędzy cząstkami i metoda analizy oparta jest na wyborze odpowiedniego równania na wspólny potencjał oddziaływań V_T . Równanie to zależy od kształtu i wielkości współdziałających cząstek.

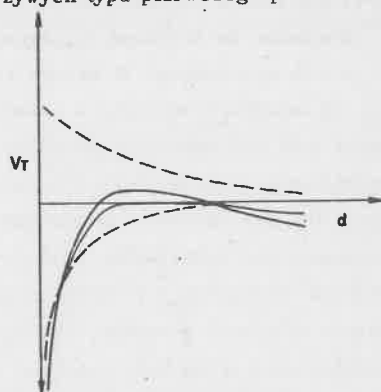
W obszarze średnich odległości pomiędzy cząstkami (tj. odległości rzędu grubości warstw podwójnych obu cząstek) istnieją na ogół dwie możliwości. Jeżeli potencjał repulsywny jest odpowiednio duży w porównaniu z potencjałem atrakcyjnym, potencjał całkowity V_T może osiągać wartości dodatnie. W tym przypadku krzywa obrazująca przebieg tego potencjału, będzie przebiegała przez maksimum leżące powyżej osi odciętych (ryc. 17). Przy rozpatrywaniu warunków stabilności generalnie możemy wyróżnić dwa typy krzywych V_T :

1. Krzywe z barierą energii potencjalnej odpowiadające dodatnim wartościom V_T . Ponieważ ze wzrostem odległości wielkość V_T znów osiąga wartości ujemne, krzywe te przebiegają przez słabe maksimum dla umiarkowanie dużych odległości pomiędzy cząstkami.

2. Krzywe, dla których V_T ma zawsze wartości ujemne lub równe zero. Ponieważ minimum dla znacznych odległości jest zawsze bardzo płytkie, krzywe te przedstawiają niską barierę energetyczną. Inaczej mówiąc, całkowita energia potencjalna będzie ciągle malała w miarę zbliżania się płytek do siebie (ryc. 18). Stąd dla krzywych typu pierwszego podczas



Ryc. 17. Wartość energii potencjalnej V_T w funkcji odległości (wartość potencjału repulsywnego jest duża, stąd krzywa obrazująca przebieg $V_T = f(d)$ posiada maksimum)



Ryc. 18. Wartość energii potencjalnej V_T w funkcji odległości dla niewielkich wartości potencjałów repulsacji. Zwróć uwagę na niewielkie maksimum lub jego brak dla zależności $V_T = f(d)$

zmniejszania się odległości przed osiągnięciem minimum pojawia się maksimum - odpychanie. Dla odległości pomiędzy minimum a maksimum przy

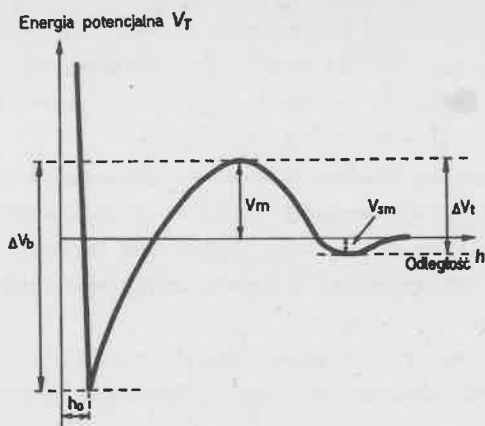
zbliżaniu się cząstek musi być wykonywana praca, stąd w obszarze tych oddziaływań działają siły odpychające. Gdy odległość pomiędzy cząstkami przekroczy to maksimum - następuje przyciąganie, cząstki dążą do "studni" potencjału - znów pojawi się przyciąganie.

Dla krzywych typu drugiego na ogół siły przyciągania przeważają na wszystkich odległościach pomiędzy cząstkami. Jedynie w przypadkach pośrednich, gdy krzywe przedstawiają bardzo małą barierę potencjału, dotykającą lub niemal dotykającą do osi odciętych, na średnich odległościach występują niewielkie siły repulsji.

Rozpatrując omawiane warianty krzywych potencjału całkowitego V_T dla rozważań nad stabilnością koloidów liofobowych musimy pamiętać, że cząstki suspensji podlegają ruchom Browna. Pociąga to za sobą występowanie ciągłych zderzeń pomiędzy nimi. Jeżeli przebieg wartości potencjału V_T dwu cząstek jest taki, jak przedstawia krzywa typu pierwszego, to istniejąca bariera będzie zapobiegała trwałemu kontaktowi pomiędzy cząstkami. Oznacza to, że po zderzeniu cząstki zyskują niezależność - nie będą koagulować. Jeżeli natomiast potencjał V_T zmienia się według krzywej typu drugiego, cząstki tworzą trwałe połączenia w przypadku zderzeń. Wynika stąd, że każde zderzenie prowadzi do zjawiska koagulacji, a zatem, w najogólniejszym rozumieniu, krzywa typu pierwszego reprezentuje trwały układ koloidalny, podczas gdy krzywa typu drugiego - układ skoagulowany. Układy przejściowe są prezentowane z niewielką barierą energetyczną potencjału na krzywych V_T jako funkcji odległości.

Można zatem stwierdzić, że badanie warunków stabilności układów koloidalnych sprowadza się do znalezienia parametrów, przy których może istnieć układ pośredni pomiędzy pierwszym i drugim typem krzywych.

Nałożenie obu typów krzywych daje wykres reprezentowany dwoma minimumami energetycznymi (ryc. 19). Przedstawia on ogólną krzywą zmian potencjału całkowitego V_T w funkcji odległości między cząstkami. Jak widać, na bardzo małych odległościach równych h_0 zaczynają działać siły Borna. Odległość ta jest jednocześnie minimalną odległością, na jaką mogą zbliżyć się do siebie cząstki koloidalne, osiągając jednocześnie minimum energetyczne, tzn. pierwsze minimum V_p (primary minimum). Na średnich odległościach zaczynają przeważać siły repulsyjne i stąd poja-



Ryc. 19. Ogólna krzywa zmian potencjału V_T w funkcji odległości. Składowe omówiono w tekście

wia się na krzywej maksimum energetyczne. Maksimum to reprezentuje barierę energetyczną zapobiegającą koagulacji cząstek. Drugie minimum energetyczne V_{Sm} (secondary minimum) pojawia się na stosunkowo znacznych odległościach pomiędzy cząstkami i reprezentuje możliwość utworzenia koagulacji dzięki występowaniu w tym obszarze sił atrakcyjnych [44].

Stąd, omawiając przebieg zmian potencjału V_T w funkcji odległości, prosto można wyjaśnić warunki stabilności układu zdyspergowanego. W przypadku, gdy maksimum posiada wyraźne wartości dodatnie (większe niż 10 kT), układ jest kinetycznie stabilny z powodu wysokiej energii aktywacji V_f (p. ryc. 19), nie pozwalającej przejść cząstkom do pierwszego minimum, w którym cząstki koaguluja. W przypadku, gdy potencjał V_T zbliża się do zera lub przyjmuje wartości ujemne, przejście w stan niestabilny - skoagulowany jest ułatwione. Oznacza to, że teoretycznie warunki destabilizacji można określić wartością potencjału $V_T = 0$ i $\frac{\partial V}{\partial h} = 0$. Prowadzi to do wniosku, że stężenie elektrolitów, w którym warunek ten zostanie spełniony, winno być tzw. krytycznym stężeniem koagulacji. Stężenie to jest proporcjonalne do wartościowości jonów koagulujących z , stałej Hamakera A oraz potencjału powierzchniowego ψ_0 . Spełnione są tu dwa warunki krytycznego stężenia koagulacji c_{kr} :

a) dla wysokich potencjałów powierzchni:

$$c_{kr} \sim z^{-6} A^{-2} ;$$

b) dla niskich potencjałów powierzchniowych:

$$c_{kr} \sim \psi_0 \cdot z^{-2} A^{-2}.$$

Fakt, że posługując się tymi rozważaniami możemy otrzymać wartości krytycznego stężenia koagulacji i związać je z wartościowością jonu koagulującego (reguła Schultza-Hardy'ego), jest potwierdzeniem jakościowym słuszności prezentowanej tutaj teorii DLVO.

Na zakończenie naszych rozważań nad zagadnieniami stabilności układów zdyspergowanych należy omówić jeszcze warunki tzw. koagulacji szybkiej i powolnej oraz współczynnika stabilności (W). Z rozważań Smoluchowskiego [56] wynika, że szybkość koagulacji w jej początkowym stadium można zapisać jako:

$$\frac{-dN}{dt} = kN_0^2,$$

gdzie N_0 jest ilością cząstek koloidalnych w jednostce objętości, k - stałą szybkości.

Dla koagulacji szybkiej, tj. gdy $V_T = 0$

$$k = k_0 = 8\pi DR,$$

gdzie: D - stała dyfuzji, R - średnica obszaru zderzenia cząstek.

Analogiczna analiza kinetyki procesu koagulacji (przeprowadzona przez Fuchsa [13]) w przypadku istnienia potencjału, tj. wówczas gdy następuje koagulacja powolna wskazuje, że współczynnik k należy zastąpić wyrażeniem k_0/W . Równanie kinetyczne można zapisać następująco*:

$$\frac{-dN}{dt} = \frac{k_0}{W} N_0^2.$$

gdzie W - współczynnik koagulacji.

Ponieważ prędkość koagulacji szybkiej jest stała, możemy założyć, że wartość $W = 1$, co daje bezpośrednio wartość k_0 . Stąd można wyliczyć wartość k i W dla obszaru koagulacji powolnej.

Współczynnik W jest związany z potencjałem V_T następującą zależnością:

$$W = 2a \int_0^{\infty} \exp(V_T/kT) \frac{dh}{(h + 2d)^2}.$$

* Szybkość koagulacji można mierzyć odpowiednimi licznikami ziaren.

Dalszym istotnym stwierdzeniem wynikającym z ryciny 19 jest zjawisko odwracalności procesu koagulacji. Wartość bariery energetycznej ΔV_b wskazuje na nieodwracalność procesu koagulacji. Będzie ona tym bardziej nieodwracalna, im wartość ΔV_b będzie większa w stosunku do wartości ΔV_f . ΔV_f reprezentuje wartość bariery energetycznej dla procesu koagulacji powolnej, która jest jednocześnie koagulacją odwracalną. Wynika stąd wniosek, że koagulacja odwracalna będzie zachodziła tym łatwiej, im wartość ΔV_b będzie mniejsza od ΔV_f . Proces koagulacji powolnej winien zachodzić przeto w drugim minimum energetycznym. Na proces ten szczególnie wpływa wielkość ziaren oraz czas. Wynika stąd, że teoria DLVO za kryterium stabilności przyjmuje wysokość bariery potencjalnej powstającej w wyniku sumowania się oddziaływań przyciągających i odpychających. Tym samym stosowność teorii DLVO jest ograniczona do prostych przypadków, gdy bariera elektrostatyczna jest utworzona przez jony o niewielkich rozmiarach. Stabilność układów zdyspergowanych może być jednak uzyskiwana także w przypadku wprowadzenia do nich tzw. koloidu ochronnego, którym jest substancja polimerowa (zarówno w postaci obojętnych cząstek, jak i makrojonów).

Działanie stabilizujące lub destabilizujące takiego koloidu jest zależne m.in. od jego masy cząsteczkowej, stężenia i rodzaju suspensji koloidalnej. Problemami tymi zajmiemy się w kolejnym rozdziale naszego opracowania.

DESTABILIZACJA UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH, PROCESY FLOKULACJI

W literaturze naukowej określenia flokulacja i koagulacja są często używane zamiennie, chociaż dotyczą dwóch różnych procesów. Z fizykochemicznego punktu widzenia flokulacja jest makroskopowo podobna do koagulacji, ponieważ efekt końcowy procesów jest ten sam - agregacja ziaren.

Koagulację należy rozumieć jako proces łączenia się poszczególnych ziaren ciała stałego po dodaniu nieorganicznych elektrolitów w większe zespoły składające się z kilku ziaren. Efekt ten, zgodnie z teorią stabil-

ności koloidów liofobowych Deriagina-Landaua-Vervey'a-Overbecka (DLVO), spowodowany jest zmniejszeniem sił odpychania elektrostatycznego (znika stabilizująca warstwa dyfuzyjna - obniża się potencjał elektrokinetyczny do wartości bliskich zeru ; zaczynają przeważać atrakcyjne siły Van der Waalsa). Według teorii koagulacji, podanej przez Smoluchowskiego /56/ dla układów monodispersyjnych i rozszerzonej przez Müllera /34/ na układy polidispersyjne, proces koagulacji może być orto- lub perikinetyczny. Koagulacja perikinetyczna określana jest jako efekt agregacji wywołany przez zderzenie cząstek tylko na skutek wykonywania przez nie ruchów Browna. Proces ten Smoluchowski podzielił jeszcze na dwa rodzaje koagulacji: szybką i wolną. Koagulacja szybka to taka, w której każde zderzenie się dwóch cząstek powoduje trwałe ich połączenie; koagulacja wolna ma miejsce wtedy, kiedy nie wszystkie zderzenia prowadzą do połączenia cząstek. Efekt ten Kruyt i Haan /29/ wyjaśniają przez założenie nierównomiernego rozdziału elektrycznych ładunków reszkowych na powierzchni cząstek. Te lokalne elektryczne ładunki reszkowe na cząstkach działają hamująco na proces koagulacji.

Koagulacja ortokinetyczna według Wiegnera /80/ jest natomiast następstwem zderzeń skierowanych jednostronnie, które są wywołane np. działaniem sił ciężkości czy sił odśrodkowych. Jeżeli duża naładowana cząstka opada pod działaniem siły ciężkości przez rój mniejszych zdyspergowanych micel, to micelle te łączą się z dużą cząstką. Tourila /70/ zakłada, że cząstki małe znajdujące się w tzw. sferze oddziaływania są porywane przez cząstki duże.

Proces flokulacji określa się jako zjawisko łączenia się drobnych cząstek zawieszonych w większe agregaty poprzez warstewki hydratacyjne po dodaniu makrocząsteczek bez konieczności uprzedniego obniżenia potencjału elektrokinetycznego. Jednym z czynników odróżniających flokulację od koagulacji jest to, że flokulacja może zachodzić nawet przy znacznych wartościach potencjału elektrokinetycznego i znacznych ładunkach powierzchniowych. Ponadto w procesie koagulacji otrzymujemy osad zbity, nieporowaty, trudny do sączenia, natomiast zawieszona sflokulowana daje się łatwo filtrować. Flokuły są większe niż koagulatory, mają luźną strukturę włóknistą. Zjawisko flokulacji jest złożone, gdyż cząstki ciała stałego są bardziej

różnorodne (np. pod względem kształtu, energii powierzchniowej, potencjału elektrokinetycznego itp.) niż roztwory koloidalne, same zaś flokulanty są z chemicznego punktu widzenia związkami o dość różnorodnej i skomplikowanej budowie. Zasadniczą cechą flokulacji wydaje się być możliwość mechanicznego zczepiania się ze sobą cząstek ciała stałego przez bardzo długie i rozczłonkowane makrodrobiny flokulantów. Na koniec, różnica między procesem koagulacji i flokulacji polega na tym, że ta ostatnia jest procesem mniej selektywnym. Wynika to stąd, że w przypadku zdyspergowanego układu wieloskładnikowego, tj. składającego się z kilku rodzajów cząstek, proces koagulacji może być procesem selektywnym. Jeden z rodzajów cząstek może ulec skoagulowaniu jeżeli cząstki te osiągną punkt izoelektryczny lub znajdują się w jego pobliżu. Stąd w przypadku dużych różnic we wzajemnym położeniu punktów izoelektrycznych składników mieszaniny może być ona stosunkowo prosto rozdzielona. Proces flokulacji przebiegający także przy znacznych wartościach ładunków i potencjałów powierzchni mieszaniny jest zazwyczaj procesem nieselektywnym. Ma to miejsce szczególnie w przypadku dużych nadmiarów flokulanta. Proces flokulacji składa się w zasadzie z dwóch etapów:

1. Adsorpcji flokulanta na cząsteczkach fazy rozproszonej.
2. Procesów "mostkowania" - tworzenia flokuł.

Trzeci etap to ewentualna dezintegracja molekuł.

Adsorpcja cząstek polielektrolitu na cząstkach fazy rozproszonej może być spowodowana przez:

- a) działanie sił elektrostatycznych między łańcuchami polielektrolitu a naładowanymi cząstkami zawiesiny;
- b) wiązanie cząstek polielektrolitu na powierzchni cząstki zdyspergowanej za pomocą wiązań wodorowych;
- c) działanie dipoli i kwadrupoli występujących w sieci krystalicznej na makrocząsteczkę polielektrolitu;
- d) działanie sił Van der Waalsa-Londona między cząstkami zawieszonymi a rozpuszczonym polielektrolitem.

Wymienione oddziaływania mają naturę ogólną. Wymienić należy jeszcze oddziaływania specyficzne. Są to:

- a) specyficzne powinowactwo grup funkcyjnych do atomów lub jonów na

powierzchni cząstek zawieszonych, w wyniku takich oddziaływań tworzą się nierozpuszczalne sole;

b) tworzenie wiązań koordynacyjnych między grupami funkcyjnymi polielektrolitu a atomami lub jonami na powierzchni cząstki zawieszona.

Udział poszczególnych oddziaływań w procesie adsorpcji cząsteczki polimeru jest trudny do określenia - ocenia się je wspólnie jako tzw. energię kohezji. Jest to wielkość addytywna, składająca się z energii kohezji poszczególnych grup atomowych. Zasadniczo siły kohezji nie działają wybiórczo, niemniej jednak odpowiednie ukształtowanie potencjału dzeta może zwiększyć powinowactwo polielektrolitu do niektórych tylko składników zawiesiny i dać efekt wybiórczy.

We flokulacji selektywnej największe jednak znaczenie mają polielektrolity z grupami o działaniu specyficznym względem określonych atomów lub jonów ciała stałego. Działanie specyficzne można osiągnąć przez modyfikację chemiczną, polegającą na wprowadzeniu odpowiednich grup funkcyjnych do polimeru.

Większość autorów opisuje adsorpcję polielektrolitu na cząstce związanej izotermą Langmuira:

$$\frac{Q}{1 - Q} = b P ,$$

gdzie:

Q - ułamek powierzchni pokrytej,

P - stężenie polielektrolitu w warunkach równowagi,

b - stała.

Izoterma Langmuira zakłada tzw. adsorpcję zlokalizowaną. Oznacza to, że cząstki adsorbentu są w odpowiedni sposób ułożone na powierzchni na centrach aktywnych ciała stałego. Konsekwencją przyjęcia takiego modelu jest monomolekularna warstwa adsorpcyjna. Model taki La Mer i Healy /30/ przenoszą na adsorpcję polimeru na powierzchni ciała stałego. Występują tu jednak znaczne komplikacje, jeżeli weźmie się pod uwagę z jednej strony wielkość cząstek polimeru, z drugiej zaś fakt istnienia grup funkcyjnych w jego cząstkach. W tej sytuacji trudno jest przyjąć, że zasorbowana cząstka polimeru jest ułożona płasko na cząstkach ciała stałego. Cząsteczka polimeru sorbuje się większą lub mniejszą ilością swoich

części na powierzchni ciała stałego. W ten sposób pętla i ogony cząsteczek wystają w głąb roztworu ^x.

Interesujące jest zagadnienie konfiguracji polimeru na granicy faz ciało stałe-roztwór. Przeciw płaskiemu ułożeniu cząstki polimeru i zaczepieniu jej wszystkimi segmentami na powierzchni świadczy fakt, że na powierzchni cząstki ciała stałego może zaadsorbować się więcej polimeru niż mogłoby się "zmieścić" w warstwie dwuwymiarowej na tej powierzchni. Kształt izoterm i pomiary lepkości wskazują na tworzenie się warstwy wielokrotnej dla większości układów. Taka adsorpcja może zachodzić tylko w układach, w których energia oddziaływań powierzchnia-adsorbat jest bardzo wysoka. Modelem, który wywołuje najmniej sprzeciwów, jest model tzw. "wystających segmentów" La Mera /30/. Według tego autora cząsteczka polimeru wiązana jest na powierzchni tylko kilkoma segmentami, a pozostała jej część może wystawać w postaci ogonów lub pętli do roztworu i adsorbować się na powierzchni innego ziarna. Teoria ta ma pewną bazę matematyczną oraz znalazła potwierdzenie w widmach podczerwieni dla poliakrylonitrilu na różnych ciałach stałych. W badaniach tych porównywano pasmo karbonylu dla zaadsorbowanych i niezaadsorbowanych segmentów tej samej cząstki. Tylko w przybliżeniu 35% grup karbonylowych było zaczepionych na powierzchni przy wysokim stopniu jej pokrycia.

Jak wspomniano, najczęściej opisuje się adsorpcję polimerów izotermą Langmuira. Dyskusyjna jest tu stała b (stosunek stałych procesu adsorpcji-desorpcji w klasycznej adsorpcji według Langmuira).

La Mer /30/ uważa, że należy przyjąć, iż nie cała molekula lecz indywidualne segmenty współzawodniczą z cząsteczkami rozpuszczalnika o miejsce na powierzchni. Cząsteczka jest przyczepiona β segmentami, co nie znaczy, że zajmują one kolejne miejsca powierzchni - są oddzielone "pętłami" wystającymi do roztworu, więc można je traktować w przybliżeniu jako niezależne małe molekuly. Oznacza to, że w układzie faza stała-roztwór polielektrolitu istnieje równowaga między zaadsorbowanymi a wysta-

^x Cząsteczka polimeru w roztworze posiada konfigurację pętli. Stopień rozwinięcia cząsteczki jest zależny od środowiska. Zakłada się, że konfiguracja cząsteczki nie ulega zmianie na powierzchni ciała stałego.

jącymi segmentami i między cząstkami zaadsorbowanymi a cząstkami polimeru w głębi roztworu. Stała b musi więc być określana przez sumowanie stałych szybkości adsorpcji - desorpcji kilku reakcji.

Szybkość ustalania się równowagi adsorpcji polimeru na zdyspergowanym ciele stałym była mierzona przez wielu autorów, a otrzymane wyniki były różne. W niektórych przypadkach powierzchnia była nasycona po czasie mniejszym niż 30 sekund, a w innych równowagi nie osiągnięto po wielu godzinach. W odróżnieniu od adsorpcji mniejszych cząstek na proces adsorpcji polimeru wpływają bardzo warunki mieszania - udowodnił to Healy /19/. Podobnie duży wpływ ma to, czy dodajemy stężony czy rozcieńczony roztwór polielektrolitu, chociaż finalne stężenie polielektrolitu na jednostkę masy ciała stałego jest takie samo. La Mer sugeruje, że ogromne rozbieżności wyników są spowodowane właśnie niedocenianiem przez wielu badaczy fizycznych czynników w ustalaniu się równowagi adsorpcji. Cząsteczki polielektrolitu są wiązane z powierzchnią stosunkowo trwale i jeśli desorpcja zachodzi to tylko w niewielkim stopniu. W rozważaniach teoretycznych na ten temat dominują dwie koncepcje, obie oparte na teorii roztworów polimerów Flory'ego /7/.

Frish, Simha i Eirich /10-12, 53, 54/ określili zmianę konformacji zachodzącą przy zetknięciu się tzw. gaussowskich kłębków polimerowych z powierzchnią ciała stałego, właściwości termodynamiczne warstwy adsorpcyjnej i izotermy adsorpcji. Wspomniani autorzy rozpatrują makrocząsteczkę w kompletnej izolacji nie uwzględniając oddziaływań polimer-polimer.

Teorię alternatywną opracował Silberberg /50-52/. Jego zdaniem w wyniku wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami polimeru warstwa adsorpcyjna jest bardziej zwarta niż to wynika z teorii FSE (Frish-Simha-Eirich). Polimer istnieje na granicy faz w dwóch stanach energetycznych, tzn. część segmentów płasko przylega do powierzchni (trains), a część tworzy wystające do roztworu "pętłe" i "ogony" (loops, tails). Silberberg wyznaczył zmiany funkcji termodynamicznych makromolekuł w stanie zaadsorbowanym w porównaniu z głębią fazy przy założeniu, że pętłe są ściśle uporządkowane na granicy faz. Teorię tę rozszerzył Hoeve /22,23/, uwzględniając rozkład pętli w warstwie adsorpcyjnej w funkcji odległości

od powierzchni. Należy jednak podkreślić, że wciąż jeszcze brak jest ogólnej teorii adsorpcji polimerów uwzględniającej wszystkie zmienne układy, tzn. stopień pokrycia, strukturę warstwy adsorpcyjnej, właściwości polimeru, adsorbenta i rozpuszczalnika. Makrocząsteczki adsorbujące się na powierzchni ziarn koloidalnych zmieniają siłę odpychania na skutek zmian w podwójnej warstwie elektrycznej (pwe) otaczającej cząstki koloidalne. Zmiany pwe mogą być spowodowane /73/:

- a) zmianą ładunku powierzchni;
- b) wypieraniem jonów o znaku przeciwnym z pwe;
- c) wypieraniem z pwe dipoli wody lub innego rozpuszczalnika;
- d) zmianą stałej dielektrycznej warstwy podwójnej;
- e) zmianą grubości adsorpcyjnej i dyfuzyjnej części warstwy podwójnej.

Powyższe efekty nie występują niezależnie. Zagadnienie wpływu cząsteczek polimeru na zmiany w pwe zostało szczegółowo wyjaśnione przez Brooksa i Seamana /2/. Autorzy ci, opierając się na pomiarach ruchliwości elektroforetycznej oraz adsorpcji erytrocytów krwi i lateksu w obecności dekstryny, zaproponowali następujący model działania polimeru:

Adsorpcja polimeru sprawia, że ulega zmianie stała dielektryczna w obszarze międzyfazowym, gdzie następuje przegrupowanie oraz rozszerzenie powodujące powstanie tzw. martwej objętości. Na podstawie teorii Flory-Bugginsa autorzy ci wyznaczyli zmiany potencjału chemicznego przeciwnionów w pwe spowodowane obecnością polimeru.

$$\frac{\Delta F}{kT} = V_s \ln \phi_s + V_p \ln \phi_p + \sum V_i \ln \phi_i + \psi \sum_i V_i Z_i + \sum_{k=1} V_k \phi_{1k} \quad (1)$$

gdzie:

V_s, V_p, V_i - ilość cząsteczek rozpuszczalnika, polimeru i przeciwnionów znajdujących się w pwe,

ϕ_s, ϕ_p, ϕ_i - objętość zajmowana przez rozpuszczalnik, polimer i przeciwniony w pwe,

$\psi = e \Psi / kT$ - potencjał elektrostatyczny w jednostkach kT/e ,

$x = S A C O_{kl} \frac{P_k}{kT}$ - parametr określający energię oddziaływania między k i l składnikami w pwe.

Pierwsze trzy człony tego równania reprezentują entalpię mieszania, następny jest miarą energii s obodnej przeciwjonów w obszarze o potencjale wytworzonym przez naładowaną powierzchnię, ostatni człon równania reprezentuje ciepło mieszania poszczególnych składników budujących warstwę podwójną.

Klasyczne równanie Poissona-Boltzmana, opisujące rozkład potencjału w jonowej warstewce podwójnej, zostało w tym modelu zastąpione przez funkcję wykładniczą:

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = \left[K \exp \frac{[-\beta(x)]^2}{2} \right] \Psi(x), \quad (2)$$

gdzie:

K - parametr Debye'a-Hückela,

$$\beta(x) = [\phi_p(x) - \phi_{pb}(x)] \left[1 - \lambda_{sp} + \lambda_{ip} + \lambda_{si} \right],$$

gdzie:

ϕ_p, ϕ_{pb} - ułamki objętościowe polimeru na powierzchni i w głębi roztworu,

$\lambda_{sp}, \lambda_{ip}, \lambda_{si}$ - parametry Flory, określające energię wzajemnego oddziaływania rozpuszczalnika i polimeru, jonu i polimeru, rozpuszczalnika i jonu.

Rozwiązując zmodyfikowane równanie Poissona-Boltzmana można znaleźć wyrażenie na potencjał w dwóch obszarach:

$x \leq d$

$$\Psi_1(x) = \frac{4\pi\sigma}{K\beta\epsilon} \left\{ \frac{\sin h [K\beta(d-x)] + \exp\left(\frac{-\beta}{2}\right) \cosh [K\beta(d-x)]}{\exp\left(\frac{-\beta}{2}\right) \sin(K\beta d) + \cos(K\beta d)} \right\} \quad (3)$$

i $x > d$

$$\Psi_2(x) = \left\{ \frac{\exp[-K(x-d)]}{\exp\left(-\frac{\beta}{2}\right) \sin(K\beta d) + \cos(K\beta d)} \right\} \frac{4\pi\sigma}{K\epsilon} \quad (4)$$

Potencjał dzeta został w tej pracy zmodyfikowany i jest definiowany jako względny potencjał dzeta:

$$Z = \frac{\xi \beta}{\xi}$$

gdzie:

$\xi \beta$ - potencjał elektrokinetyczny cząstek w obecności polimeru,

ξ - potencjał elektrokinetyczny cząstek pod nieobecność polimeru.

Względny potencjał dzeta (Z) można przedstawić jako złożoną funkcję adsorpcji, grubości warstwy adsorpcyjnej, przesunięcia płaszczyzny poślizgu i siły jonowej roztworu:

$$Z = \exp\left(\frac{\beta}{2}\right) \left[\frac{\sin h(K \beta d_p) + \exp\left(-\frac{\beta}{2}\right) \cos h(K \beta d_f)}{\exp\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin h(K \beta d) + \cos h(K \beta d)} \right], \quad (5)$$

gdzie:

d - grubość warstwy adsorpcyjnej,

d_f - grubość tej części warstwy dyfuzyjnej, gdzie przepływ nie jest zakłócony,

$K\beta$ - parametr Debey'a-Hückela dla przypadku obecności polimeru.

Model zaproponowany przez Brooksa i Seamana przewiduje wzrost potencjału dzeta w obecności zaadsorbowanych na powierzchni ciała stałego makrocząstek polimeru pod warunkiem, że płaszczyzna poślizgu nie jest zbyt daleko odsunięta od powierzchni, tzn. dla przypadku, gdy warstwa polimeru jest "przeziąkliwa" lub "częściowo przeziąkliwa". W praktyce model Brooksa oznacza, że duże zmiany w wielkości potencjału dzeta będą występować w przypadku, gdy warstwa adsorpcyjna polimeru nie będzie zwarta.

Stwierdzono doświadczalnie, że obecność polimeru zmienia wielkość potencjału ξ . Na podstawie tego oraz pomiarów hydrodynamicznych grubości warstwy opracowano nowy model pwe. Model ten można zastosować także i do innych układów pod warunkiem, że spełnione będą założenia poczynione bądź dla uproszczenia postaci matematycznej, bądź na podstawie wyników eksperymentu. Część nieścisłości została wyeliminowana przez wprowadzenie względnej wartości potencjału elektrokinetycznego.

Ponieważ model zaproponowany przez Brooksa oparty jest na wynikach doświadczeń prowadzonych na bardzo specyficznym układzie, trudno w tej chwili określić, na ile jest to model uniwersalny. Niemniej jednak stanowi

on zupełnie nowy sposób podejścia do zagadnienia struktury pwe na granicy ciała stałe-roztwór polielektrolitu. Analizę wpływu warstw solwacyjnych i adsorpcyjnych na oddziaływania atrakcyjne między kulistymi cząstkami opublikowała w 1961 r. Vold /74/.

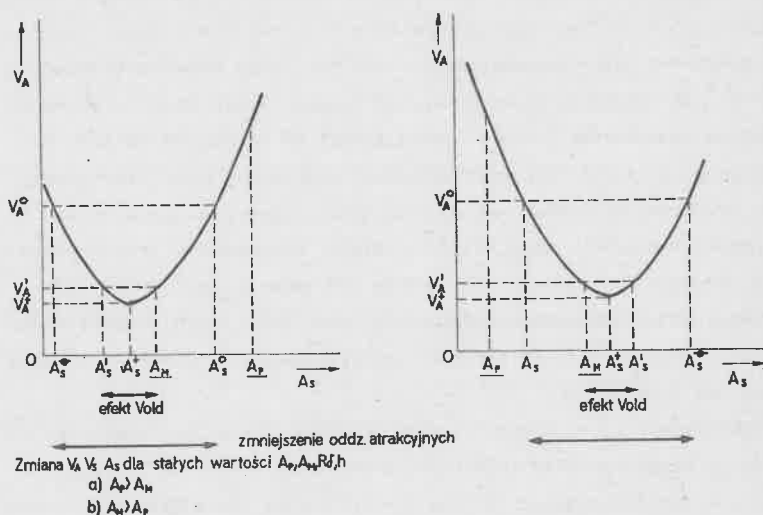
W pracy tej wykazano, że efekt solwacyjny prowadzi do zmniejszenia energii oddziaływań atrakcyjnych, ale zmiana ta jest znaczna tylko w przypadku małych cząstek (50 nm) lub warstw grubszych od 2 nm. Konkluzją jest to, że w przypadku warstw adsorpcyjnych polimeru występuje dalsze zmniejszenie oddziaływań atrakcyjnych w przypadku, gdy stałe Hamakera warstwy adsorpcyjnej i ośrodka różnią się nieznacznie. Wniosek dotyczący zmniejszenia energii oddziaływań atrakcyjnych w wyniku obecności homogenicznej warstwy adsorpcyjnej polimeru na powierzchni ciała stałego wszedł do literatury przedmiotu pod nazwą efektu Vold. Część wniosków z tej pracy została poddana krytyce przez Osmonda, Vincenta i Waita /39/. Autorzy ci twierdzą, że wniosek Vold, jakoby otoczka adsorpcyjna powodowała zawsze zmniejszenie sił atrakcyjnych, jest nieślusny. Możliwy jest taki dobór ośrodka, fazy stałej i powierzchniowej, który prowadzi do wzrostu oddziaływań przyciągających. Oznacza to, że w pewnych warunkach może nastąpić, wbrew teoretycznym przewidywaniom Vold, destabilizacja układu. Na rycinie 20a autorzy zaznaczają obszar, w którym może występować stabilizujący efekt Vold, czyli destabilizacja układu zależeć powinna od wielkości stałych Hamakera pomiędzy kontaktującymi się fazami.

Wytworzenie się adsorpcyjnej warstwy polimerowej na powierzchni ciała stałego może doprowadzić do tzw. stabilizacji sterycznej. Pojęcie to zostało wprowadzone przez Puga i Hellera /48/ dla wyjaśnienia stabilizującego działania polijonów ($M > 1000$) na zole złota i tlenki żelaza. Zjawisko sterycznej stabilizacji układów dyspersyjnych nie zostało do tej pory jednoznacznie opracowane od strony teoretycznej. W celu wyjaśnienia tego zjawiska stosuje się dwa podstawowe modele. Model pierwszy został zaproponowany przez Fischera /6/ i zakładał, że gdy dwie cząsteczki koloidalne zbliżą się do siebie na odległość mniejszą niż podwójna grubość ich warstwy adsorpcyjnej, następuje wzajemne wymieszanie tych warstw. Model ten wydaje się właściwy dla przypadku małego stężenia

polimeru w warstwie adsorpcyjnej. Alternatywny model został zaproponowany przez Jackela [24]. Zakładał on, że zaadsorbowana warstwa jest zwarta i w trakcie pseudoplastycznych zderzeń cząstek koloidalnych następuje ściśnięcie warstw adsorpcyjnych zamiast wzajemnego wymieszania. Niezależnie od przyjęcia któregośkolwiek z omówionych modeli, sumaryczna energia obrazująca całkowite oddziaływanie między cząstkami koloidalnymi w obecności warstwy adsorpcyjnej polimeru jest równa:

$$V_1 = V_R + V_A + V_S,$$

gdzie V_S - dodatkowa energia oddziaływań powstałych na skutek istnienia warstw adsorpcyjnych.



Ryc. 20. Efekt Vold - zmniejszanie oddziaływań atrakcyjnych dwóch cząstek jako wynik znacznej adsorpcji cząstek flokulanta

Prosty przypadek wpływu adsorpcji pojedynczych cząstek polimeru na stabilność cząstek koloidalnych był rozważany przez Mackor [32], a następnie rozszerzony na bardziej skomplikowane przypadki. Mackor zakłada, że za stabilność układu odpowiedzialna jest zmiana entropii związana ze zmianami konfiguracji cząsteczek, powstałymi w wyniku nakładania się warstw adsorpcyjnych. Korzystając z podstawowych zależności termodynamicznych wyprowadził on ogólne równanie na wielkość zmian energii swo-

bodnej układu spowodowanych zmianą konfiguracji cząstek polimeru.

Ottewil i Walkerte [45] założyli, że w trakcie nakładania się warstw adsorpcyjnych nie zachodzi desorpcja cząstek surfaktanta. W trakcie procesu mieszania się warstw adsorpcyjnych zachodzi zarówno zmiana entropii, jak i zmiana entalpii. Opisuując zmiany obu tych funkcji i uwzględniając geometrię układu, a także przyjmując, że stężenie surfaktanta w warstwie adsorpcyjnej wynosi c , otrzymali oni równanie na zmianę swobodnej energii układu powstałej w wyniku mieszania się warstw adsorpcyjnych:

$$\Delta G_s = RT \frac{4\pi c^2}{3V_1 \rho_2} (\psi_1 - \chi_1) \left[\left(\sigma - \frac{H_0}{2} \right)^2 \left(3a + 2\sigma + \frac{H_0}{2} \right) \right].$$

Równanie to wskazuje, że energia stabilizacji zależy głównie od stężenia surfaktanta w warstwie adsorpcyjnej, grubości tej warstwy, promieni cząstek koloidalnych oraz parametrów ψ_1 (parametr entropii, który w idealnych warunkach wynosi 0,5) i χ_1 (bezwymiarowa wielkość charakteryzująca oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i surfaktanta).

Teoretyczne obliczenia Bogchi [1] wykazały, że trwałość układu stabilizowanego dodatkiem polimeru jest zależna od głębokości drugiego minimum; pozwoliło mu to na zaproponowanie następującego modelu stabilności układów koloidalnych stabilizowanych dodatkiem polimeru: Średnia energia kinetyczna cząstek koloidalnych wynosi kT , układy koloidalne, których głębokość drugiego minimum jest mniejsza od kT , będą układami stabilnymi. Energia kinetyczna, jaką uzyskują cząstki koloidalne w trakcie mieszania, wynosi $5kT$, tak więc układy, dla których głębokość drugiego minimum ma wartość 1-5 kT , będą ulegać odwracalnej koagulacji. Układy koloidalne wykazujące głębokość drugiego minimum większe od 5 kT będą układami niestabilnymi.

Omówione dotychczas modele stabilności sterycznej zakładały jednorodność rozkładu gęstości segmentów polimerów w warstwie adsorpcyjnej. Hesseling [21] założył, że rozkład gęstości polimeru w warstwie adsorpcyjnej jest niejednorodny: zaadsorbowane łańcuchy mogą tworzyć wolne ogony lub pętle. Autor ten wyliczył, że jeżeli ilość zaadsorbowanego po-

limeru i jego średnie wymiary są równe, najbardziej efektywne jest pokrycie składające się ze swobodnych ogonów, co odpowiada adsorpcji homopolimeru.

Przedstawione teorie opisujące zjawisko sterycznej stabilności cząstek koloidalnych nie są spójne i jednoznaczne tak jak teoria DLVO. Pozwalają one jednak na wyciągnięcie jakościowych wniosków oraz zastosowanie ich do układu: roztwór polimeru plus zawiesina ciała stałego.

STABILNOŚĆ STERYCZNA UKŁADÓW SFLOKULOWANYCH, PROCES DESTABILIZACJI METODĄ AGLOMERACJI SFERYCZNEJ

Aglomeracja sferyczna sflokulowanych osadów następuje w wyniku odpowiedniej obróbki mechanicznej sedymentu z suspensji, potraktowanej uprzednio odpowiednią dawką flokulanta. Makroskopowym efektem procesu jest obniżenie zawartości wody o 10-20% w porównaniu z osadem sflokulowanym oraz znaczne zwiększenie odporności mechanicznej materiału. Osad zaglomerowany ma postać ciastowatej masy (lub, przy odpowiednio wysokich dawkach wysoko efektywnego flokulanta, kulistych aglomeratów) łatwej do transportu, przeładunku (np. szuflą ręczną czy mechaniczną) i składowania. Zaglomerowany osad można oddzielać od cieczy macierzystej przez odcedzenie na zwykłym sicie oczkowym o średnicy oczek rzędu kilku milimetrów, a produkt aglomeracji można łatwo odvodnić o dalsze 10-20% przez zwykłe mechaniczne odciskanie. Proces aglomeracji sferycznej sflokulowanych osadów został opracowany w nieco odmiennych wariantach przez Yusa /47, 76/ oraz Neczaj-Hruzewicza i Szczypę /37, 66/.

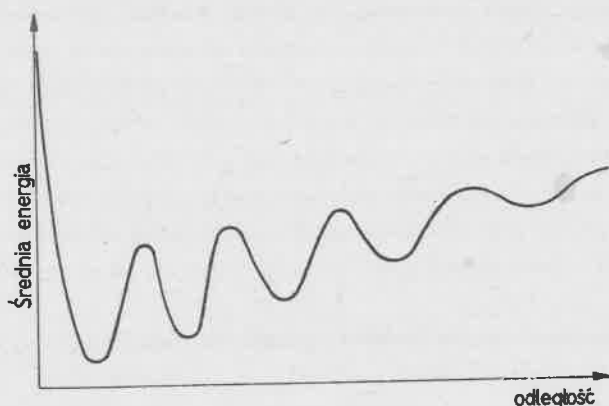
Yusa i wsp. podczas badań nad reologicznymi właściwościami sflokulowanych suspensji /76, 77, 79/ zaobserwowali zjawisko nazwane przez nich "wet pelletization" (peletyzacja na mokro).

Warunki procesu aglomeracji sflokulowanych osadów /37, 60, 63, 66, 79/ opracowano w wyniku rozważań nad możliwością odwadniania zawieszin hydrofilowych ciał stałych w sposób analogiczny do olejowej aglomeracji sferycznej. Założono, iż rolę substancji mostkującej dla cząstek hydrofilowych mogą spełniać wysoko efektywne flokulanty. Osad sflokulowany nawet w najkorzystniejszych warunkach charakteryzuje się jednak

słabą odpornością na bodźce mechaniczne i wszelkiego rodzaju mieszanie czy odciskanie powoduje destrukcję jego flokuł. Wiadomo, że istnieją optymalne dawki flokulantów, których przekroczenie powoduje na ogół obniżenie efektywności flokulacji. Zwiększenie zatem dawek flokulanta w celu wzmocnienia międzycząsteczkowych wiązań w obrębie flokuł jest bezskuteczne. Jedynym zatem sposobem zwiększenia siły wiązań w obrębie flokuł wydaje się być zmniejszenie odległości między cząstkami sflokulowanego osadu. Warunki procesu prowadzącego do odpowiedniego zmniejszenia odległości międzycząsteczkowej opracowano opierając się na następującym rozumowaniu:

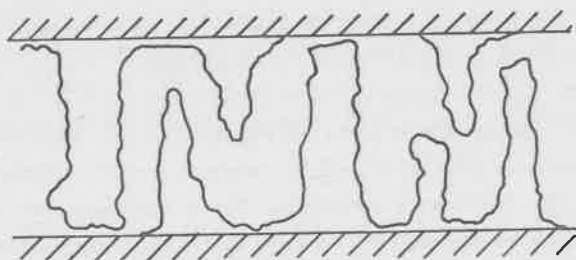
Flokulacja, niezależnie od kinetyki i mechanizmu tego procesu, polega na zbliżeniu się cząstek suspensji do siebie i ustabilizowaniu ich w tym położeniu. Odległości między poszczególnymi cząstkami w obrębie flokuły są wyznaczone rozkładem punktów, w których następuje zrównoważenie sił atrakcyjnych i repulsywnych. Badania struktury flokuł powstających w monodispersyjnej suspensji cząstek lateksu, potraktowanej flokulantem o niskiej masie cząsteczkowej wykazały, że w warunkach "słabej" flokulacji, cząstki w obrębie flokuły tworzą uporządkowaną strukturę heksagonalną, a sposób narastania flokuły wykazuje daleko idące analogie do zjawisk krystalizacji /28/. Odporność mechaniczna flokuł powstających w ten sposób jest stosunkowo niska ze względu na słabe wiązania utworzone przez flokulant o niskiej masie cząsteczkowej.

W przypadku flokulacji suspensji o większym stężeniu fazy zdyspergowanej za pomocą flokulantów o masie cząsteczkowej rzędu kilku milionów, przebieg procesu jest podobny raczej do strącania osadów z zimnych stężonych roztworów. Gwałtownie narastające flokuły wykazują niski stopień uporządkowania przestrzennego i zawierają dużą ilość wody zaokludowanej w obrębie powstałych struktur przestrzennych. Ze względu na dużą grubość (rzędu 100-500 nm) warstewek adsorpcyjnych polimeru /14/ następuje "zamrożenie" układu zanim sflokulowane cząstki osiągną położenie najkorzystniejsze energetycznie, tj. charakteryzujące się największą siłą wiązań. Można się bowiem spodziewać, że zależność energii oddziaływań od odległości międzycząsteczkowej ma przebieg poliekstremalny (ryc. 21). W konsekwencji wzrostu gęstości warstw adsorpcyjnych głębokość kolej-



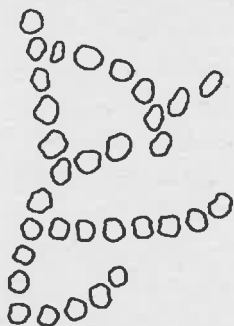
Ryc. 21. Zmiana energii oddziaływań dwóch cząstek pokrytych flokulantem w funkcji odległości

nych minimów rośnie ze spadkiem odległości, jako że w miarę zbliżania się cząstek do siebie są one wiązane przez coraz krótsze "wypustki" łańcuchów polimeru. Schematyczny obraz powierzchni dwóch sąsiednich cząstek pokrytych warstewką polimeru przedstawia rycina 22.



Ryc. 22. Schemat łączenia się dwóch cząstek ciała stałego na skutek oddziaływań łańcuchów polimerowych

Cząstki tworzące flokuly zostają unieruchomione w pierwszym minimum energetycznym o głębokości większej niż energia ruchów termicznych. Strukturę takiej flokuly [68], zawierającej duże ilości zaokludowanej wody, przedstawia rycina 23.



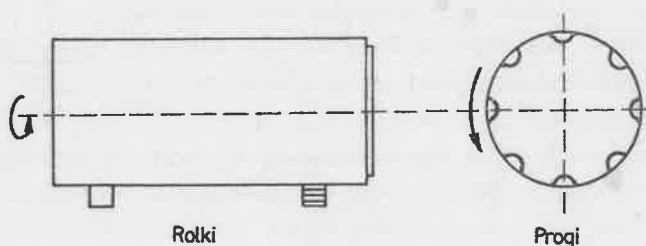
Ryc. 23. Flokuła powstała w wyniku działania flokulanta

Z przedstawionego opisu zjawisk składających się na proces flokulacji wynika, że warunkiem zwiększenia siły wiązań między cząstkami flokuły jest usunięcie (przynajmniej częściowo) wody zaokludowanej w jej obrębie, co doprowadziłoby do bezpośredniego zbliżenia większej liczby cząstek na odległości rzędu podwójnej grubości warstw adsorpcyjnych i związanie ich łańcuchami flokulanta. Inna możliwość zwiększenia sumarycznej liczby wiązań w obrębie flokuły polega na zmniejszeniu odległości między cząstkami już związanymi przez polimer, co spowodowałoby umieszczenie cząstek w większych minimach energetycznych przez zwiększenie liczby wiązań między nimi (ryc. 22). Oba sposoby wymagają doprowadzenia do sflokulowanego osadu energii (np. przez obróbkę mechaniczną) w taki sposób, aby możliwe stało się przegrupowanie cząstek prowadzące do powstania nowych wiązań między nimi, a jednocześnie nie powodowało zerwania wiązań już istniejących. Należy przy tym zwrócić uwagę, że tego typu aglomeracja sflokulowanego osadu uwarunkowana jest nie tylko odpowiednim układem minimów krzywej energii oddziaływań (ryc. 21), ale także wzajemną wysokością maksimów. Jeśli bowiem wysokość kolejnych maksimów malałaby z odległością między cząstkami w wyniku dostarczenia cząstkom energii wystarczającej do opuszczenia minimów, należałoby raczej spodziewać się zwiększenia odległości między nimi, a w konsekwencji zerwania części wiązań. Zatem pozytywny wynik prób aglomeracji sugeruje przebieg krzywej taki, jak przedstawiono na rycinie 21.

Daleko idące analogie między flokulacją i krystalizacją narzucają ideę przeprowadzenia procesu podobnego do rekrytalizacji i starzenia

się osadu, przy czym należy znaleźć sposób dostarczenia cząstkom sflokulowanego osadu energii wystarczającej do przekroczenia barier energetycznych i przeszkadzających w zbliżaniu się cząstek do siebie, mniejszej niż wysokość bariery od strony wzrastającej odległości międzycząsteczkowej. Ponadto należałoby wywierać na sflokulowany osad takie działania, które sprzyjałyby penetracji wody zaokludowanej w sflokulowanym osadzie na zewnątrz flokuł. Niezależnie bowiem, czy w procesie aglomeracji następuje zmniejszenie odległości między cząstkami już związanymi łańcuchem polimeru, czy też zbliżenie i wiązanie cząstek uprzednio ze sobą nie związanych, procesowi towarzyszy zjawisko usuwania wody z aglomeratu, zwane przez Yuse [77] "mechaniczną synerezą".

Stwierdzono, że najkorzystniejszym sposobem dostarczenia energii konsolidującej sflokulowany osad jest łagodne przetaczanie w środowisku wodnym, np. po wewnętrznych ściankach toczącego cylindra wypełnionego suspensją lub podczas łagodnego rytmicznego wytrząsania (ryc. 24).



Ryc. 24. Schemat urządzenia do realizacji procesu aglomeracji sflokulowanego osadu

Stosowanie bardzo łagodnych bodźców mechanicznych prowadzi do konsolidacji materiału po stosunkowo długim (15-20 minut) czasie, przy czym wydłużenie czasu obróbki do 60-100 minut nie wpływa w sposób widoczny na formę zaglomerowanego osadu. Zwiększenie szybkości obrotów cylindra lub częstotliwości wytrząsania skraca wydatnie czas aglomeracji (nawet do 2-3 minut), przy czym obserwuje się destrukcję powstałego aglomeratu w wyniku przedłużenia obróbki osadu o dalsze 5-10 minut. Można zatem sądzić, że w heterogenicznym osadzie poddanym aglomeracji konkurują ze sobą dwa procesy o różnej kinetyce: konsolidacji osadu - szybszy oraz

Tabela 1. Porównanie parametrów pracy i wydajności urządzenia japońskiego dehydrum i polskiego dyhydrator. Do porównania wybrano aparaty o podobnej wielkości

Aparat	Nachylenie względem poziomu	Szybkość obr. na obwo- dzie bębna (m/min)	Wymiary długość z średni- cą m	Dawka floku- lanta (g/Mg suchej masy)	Wydajność (Mg suchej masy/godz.)
dehydrum	0°	1-1,5	6,7 x 2,4	400-500	3,5
dehydrator	30°	10-30	6 x 1	200-300	30

tody do odwadniania suspensji hydrofilowych ciał stałych mają niewiele ograniczeń. Przy ogromnej różnorodności flokulantów, dostępnych obecnie na rynku światowym, dobranie polimeru odpowiedniego dla danego układu jest właściwie tylko kwestią przeprowadzenia dłuższych lub krótszych badań. Wobec coraz ostrzejszych restrykcji wskutek ochrony środowiska naturalnego problemy składowania, transportu, przeróbki lub utylizacji odpadów (np. po wzbogaceniu minerałów użytecznych) stają się coraz bardziej palące. Porównanie aglomeracji sferycznej sflokulowanych osadów z klasycznymi metodami odwadniania zawiesin drobnych cząstek hydrofilowych wypada w większości punktów na korzyść tej pierwszej (tabela 2.) Należy zaznaczyć, że aglomeracja sflokulowanych osadów jest w zasadzie procesem nieselektywnym ze względu na mało wybiórcze oddziaływania flokulantów z cząstkami mineralnymi. Wprawdzie stosując specjalne zabiegi /9, 73/ można doprowadzić do selektywnego przebiegu procesu flokulacji, ale zastosowanie poważnego nadmiaru (w stosunku do optimum flokulacyjnego) polimeru w omawianej metodzie zaciera wszelkie efekty specyficznego działania suspensji.

Zastosowanie metody do odwadniania mułůw węglowych w Kopalni Węgla Kamiennego "Bolesław Śmiały" przyniosło efekt ekonomiczny w postaci blisko 16 mln zł rocznie, przy czym w kalkulacjach nie uwzględniono korzyści z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Ponieważ konstrukcja urządzenia zasadniczego i zespołów towarzyszących jest bardzo prosta i tania (całość instalacji w KWK "Bolesław Śmiały" zaprojektowa-

no i wykonano systemem gospodarczym w ciągu 3 miesięcy) prognozyki wykorzystania tej metody w przemyśle mechanicznej przeróbki kopalin użytecznych wydają się optymistyczne.

PODSUMOWANIE

W pracy omówiono zagadnienia istoty stanu koloidalnego i nowoczesnych poglądów na ten stan. Istotą rozważań nad układem zdyspergowanym są zagadnienia jego stabilności oraz warunki ten stan określające. Stąd w opracowaniu przedstawiono nowoczesne ujęcie stabilności układów zdyspergowanych. Podstawą rozważań nad tym zagadnieniem jest elektrostatyczna teoria DLVO. Ujmuje ona jako kryterium stabilności z jednej strony istnienie atrakcyjnych sił Van der Waalsa-Londona, doprowadzających do połączenia się dwóch cząstek zdyspergowanych, oraz sił repulsyjnych, powodujących odpychanie się tych cząstek. Siły te są związane z istnieniem jonowej warstewki podwójnej wokół cząstki koloidalnej. Dlatego szczególną uwagę zwrócono w opracowaniu na wyjaśnienie istoty sił Van der Waalsa-Londona, a także poznanie struktury i właściwości podwójnej warstewki elektrycznej.

Układ zdyspergowany może zostać zdestabilizowany drogą procesów koagulacji lub flokulacji. Szczególnie to ostatnie zjawisko jest szeroko wykorzystywane do destabilizacji układu zdyspergowanego, w tym względzie także do zmiany struktury gleby. Dlatego też w niniejszym opracowaniu położono duży nacisk na poznanie mechanizmów i praw rządzących procesem flokulacji. Badania nad procesem flokulacji wykazały, że zjawisko to przebiega zupełnie inaczej w przypadku niewielkich ilości części stałych w zawiesinie, a inaczej, gdy w układzie znajdują się duże ilości cząstek. W tym drugim przypadku do doprowadzenia tego procesu należy stosować znaczne ilości flokulanta, co doprowadza do wystąpienia zjawiska tzw. stabilności sterycznej. Układ zdyspergowany znajdujący się w takim stanie może być zdestabilizowany drogą odpowiednich zabiegów, określanych jako aglomeracja sferyczna sflokulowanego osadu. Zagadnienie takiej destabilizacji jest przedmiotem rozważań zawartych w ostatnim rozdziale opracowania. Na koniec, ponieważ aglomeracja sferyczna może mieć zastoso-

wanie praktyczne, omówiono jej istotę. Tak więc opisano metodę aglomeracji odpadów poflotacyjnych, np. po flotacji siarki, rud cynkowo-ołowionych, a także tzw. mułów węglowych. Zaglomerowane odpady po flotacji siarki, jak to wykazały badania, dobrze spełniają rolę wapna nawozowego, a zawierając flokulant wywołują jednocześnie zmianę struktury gleby. Ich zgranulowana postać pozwala na łatwy transport oraz rozprowadzanie w warunkach polowych. Zwrócono także uwagę na problematykę utylizacji gnojowicy, gdyż jest to problem, ogólnie rzecz biorąc, do tej pory na świecie nie rozwiązany. Wydaje się, że metoda aglomeracji sferycznej sflokulowanych osadów może być drogą pozwalającą na utylizację tego odpadowego produktu wielkich ferm hodowlanych.

Dotychczasowe osiągnięcia nauki w zakresie stabilności i destabilności układów zdyspergowanych w niewielkim stopniu są wykorzystywane do poprawy właściwości fizykochemicznych i chemicznych gleb. Każda więc próba ich wykorzystania w procesie ulepszania gleb powinna zasługiwać na uwagę.

LITERATURA

1. Bogchi P.: Stabilization of spherical colloidal particles, J. Coll. Inter. Sci., 1974, 47, 87.
2. Brooks D.E., Seaman G.V.F.: The effect of neutral polymers on the electrokinetic potential of cells and others charged particles, J. Coll. Inter. Sci., 1973, 43, 670.
3. Chapman D.L. patrz: Jakuszewski B., Teoretyczne podstawy elektrochemii współczesnej, Warszawa 1962.
4. Delahay P.: Double Layer and Electrode Kinetics, Inter. Publ., 1976.
5. Deriagin B.W., Landau L. patrz: Vervy E.J., Overbeck J.Th., The Theory of Stability of Hydrofobic Colloids, Amsterdam 1948.
6. Fischer E.W.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen, Kolloid Z., 1958, 160, 120.
7. Flory P.J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell. Univ. Press, New York 1953.

8. Frans G., Engel D.J.C., Overbeck J.T.H.: Non-equilibrium method for the direct determination of potentials of zero charge, *Trans. Farad. Soc.*, 1967, 63, 418.
9. Friend J.P., Kitchener J.A.: Some physicochemical aspects of the separation of finely divided minerals by selective flocculation, *Chem. Eng. Sci.*, 1973, 28, 1971.
10. Frisch H.L., Simha R.: Statistical mechanics of flexible high polymers at surfaces, *J. Phys. Chem.*, 1957, 27, 702, 706.
11. Frisch H.L.: Polymer chain configuration near a boundary exerting forces, *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 636.
12. Frisch H.L.: The adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 633.
13. Fuchs W.: The colloids stability, *Z. Phys.*, 1934, 89, 736.
14. Garvey M.J., Tadros Th.F., Vincent B.: A comparison of the adsorbed layer thickness obtained by several techniques of various molecular weight fractions of poly/vinyl alcohol on aqueous polystyrene latex particles, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1976, 55, 440.
15. Gouy G. patrz: *Electrophoresis. Theory Methods and Applications*, Academic Press, New York and London 1967, 22.
16. Gouy G. patrz: Jakuszcwski B., *Teoretyczne podstawy elektrochemii współczesnej*, Warszawa 1962.
17. Grahame D.C.: The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, 41. 441.
18. Hamaker H.C.: London Van der Waals forces in colloidal systems, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, 61, 57.
19. Healy T.W.: Adsorption from aqueous solutions. Washington Am. Chem. Soc. 1968, *Advances in chemistry series no. 79*, 81.
20. Helmholtz H. patrz: *Electrophoresis. Theory, Methods and Applications*, Academic Press, New York and London 1967.
21. Hesseling P.Th.: On the theory of stabilization of dispersion by adsorbed macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 65.
22. Hoeve C.A.J.: On the general theory of polymer adsorption at surface, *J. Polym. Sci.*, 1970, 30, 361.

23. Hoeve C.A.J.: Adsorption of polymer molecules at low surface coverag, J. Phys. Chem., 1965, 42, 2558.
24. Jackel K.: Über die Functionen der Schultzkolloids, Kolloid Z.u.Z. Polym., 1964, 197, 143.
25. Jakuszewski B.: Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej, PWN, Warszawa 1962.
26. Janusz W. et. al.: Urządzenie do aglomeracji sferycznej sflokulowanych osadów sposobem ciągłym, Patent nr P 185771.
27. Kar. G., Chander S., Mika T.S.: The potential energy of interaction between dissimilar electrical double layers, J. Coll. Interface Sci., 1973, 44, 347.
28. Koso A., Hachisu S.: Ordered structure in weakly flocculated monodisperse latex, J. Coll. Inter. Sci., 1975, 55, 107.
29. Kruyt H.R., Haan E.F., Veber die sogenannte langsame koagulation, Kolloid Z., 1930, 51, 61.
30. La Mer V.K., Healy T.W.: Adsorption flocculation reactions of macromolecules at solid-liquid interface, Rev. Pur. Appl. Chem., 1963, 13, 113.
31. London F. patrz: Verveij E.J., Overbeck J.Th., The Theory of Stability of Hydrofobic Colloids, Amsterdam 1948.
32. Mackor E.L.: The properties of the electrical double layer, Rec. Tran. Chim., 1952, 70, 663.
33. Manual of symbol and terminology for physicochemical quantities and units, Pure and Appl. Chem., 1972, vol. 81/2.
34. Müller H.: Die Theorie der Koagulation polydisperser Systeme, Kolloid Z., 1926, 38, 1.
35. Napper D.H.: Flocculation studies of non-aqueous sterically stabilized dispersion of polimer, Trans. Farad. Soc., 1968, 64, 1701.
36. Napper D.H.: Colloid stability, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 1970, 9, 467.
37. Neczaj-Hruzewicz J., Szczypa J.: Możliwości zastosowań aglomeracji sferycznej przy przeróbce rud cynkowo-olowiowych, konf. nauk. z okazji XXV-lecia IMN, Gliwice 1977.
38. Neczaj-Hruzewicz J. et. al.: Treatment of flotation tailings by the

- spherical agglomeration of flocculated slimes, XIII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Kopalni, Warszawa 1979.
39. Osmond D.W.J., Vincent B., Waite F.A.: The Van der Waals attraction between colloid particles having adsorbed layers. A reappraisal of Vold effect, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1973, 42, 262.
 40. Oshima H.: The interaction between similar plates, *Coll. Polymer Sci.*, 1974, 252, 158.
 41. Oshima H.: Diffuse double layer interaction between two parallel plates with constant surface charge density in an electrolyte solution, *Coll. Polym. Sci.*, 1974, 252, 257.
 42. Oshima H.: Diffuse double layer interaction between two parallel plates with constant surface charge density in an electrolyte solution. III. Potential energy of double layer interaction, *Coll. Polymer. Sci.*, 1975, 253, 150.
 43. Oshima H.: Diffuse double layer interaction between two spherical particles with constant surface charge density in an electrolyte solution, *Coll. Polymer Sci.*, 1975, 253, 158.
 44. Ottewill R.H. Stability and Instability in Disperse Systems. Colloid and Interface Science, vol I (Planary and Invited Lectures), Acad. Press, New York 1977.
 45. Ottewill R.H., Walkerte T.: The influence of non-ionic surface active agents on the stability of polystyrene latex dispersions, *Kolloid Z.u. Z. Polym.*, 1968, 227, 108.
 46. Parks G.A.: The isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous-hydroxo-complex systems, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 177.
 47. Patenty USA No. 3 606 947 i 3 630893.
 48. Pugh T.L., Heller W.: Coagulation and stabilization of colloidal solutions with polyelectrolytes, *J. Polym. Sci.*, 1960, 47, 219.
 49. Sennett P., Oliver J.P.: Colloidal dispersion electrokinetic effects and the concept of zeta potential, *Ind. and Eng. Chem.*, 1965, 8, 33.
 50. Silberberg A.: Adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1963, 48, 2835.
 51. Silberberg A.: Adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1967, 46, 1105.

52. Silberberg A.: Adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 1862.
53. Simha R., Firsch H.L., Eirich F.R.: The adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 584.
54. Simha R., Frisch H.L.: The adsorption of flexible macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 507.
55. Skimina Z. et. al.: Urządzenie do ciągłego odwadniania w procesie hydromechanicznej i mechanicznej obróbki sflokulowanych mułów, Patent nr P 188312.
56. Smołuchowski M. patrz: *Electrophoresis Theory Methods and Applications*, Academic Press, New York and London 1967, 6.
57. Sparmay M.J.: *The Electrical Double Layer*, Perg. Press, 1972.
58. Stalter J., Kirwood P., Negenbauer A. patrz: Vervrey E.J., Overbeck J.Th., *The Theory of Stability of Hydrofobic Colloids*, Amsterdam 1948.
59. Stern O.: Zur theorie der electrolytischen Doppelschicht, *Z. Electrochem.*, 1924, 30, 508.
60. Szczypa J. et. al.: Odwadnianie mułów węglowych drogą hydromechanicznej obróbki sflokulowanych osadów (w przygotowaniu do druku).
61. Szczypa J. et. al.: Aglomeracja sferyczna - metoda odwadniania i wzbogacania mułów węglowych, *Konf. Nauk.-Tech. SłTPCH Lublin*, maj 1976, materiały, t. I. 85.
62. Szczypa J. et. al.: Some studies on utylization of flotation wastes by spherical agglomeration, *Environ. Protect. Eng.*, 1977, 3, 91.
63. Szczypa J. et. al.: Sferyczna aglomeracja sflokulowanych odpadów po flotacji siarki, *Przem. Chem.*, 1976, 55, 157.
64. Szczypa J. et. al.: Some remarks on flocculation of calcium carbonate in aqueous suspension with a nonionic flocculant and electrical surface charge flocculate particles, *Coll. Polym. Sci.*, 1976, 254, 606.
65. Szczypa J. et. al.; New technique for coal fines dewatering, *Symposium on Fine Particles Processing at 109th AIME Annual Meeting*, Las Vegas, February 24-28, 1980.
66. Szczypa J. et. al.: Sferyczna aglomeracja sflokulowanych odpadów po flotacji siarki, *XV Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki ko-palin"*, 1975, 9, 51.

67. Szczypa J. et. al.: Sposób aglomeracji sflokulowanych osadów i urządzenia do aglomeracji sflokulowanych osadów, Patent nr P 87479.
68. Thiele H., Hoppe K., Moll G.: Über das kolloide Gola, Kolloid Z.u.Z. Polymere, 1962, 45, 158.
69. Tomi D., Bagster D.F.: Model of floc strenght under hydrodynamic forces, Chem. Eng. Sci., 1975, 33, 269.
70. Tourila P.: Coagulation, Kolloid - Beich., 1927, 24, 1.
71. Ullman R., Korel J., Eirich F.R.: Some remarks on the configuration of polymers at solid surfaces, 2nd Intern. Congr. Surf. Activity, London 1957.
72. Vervey E.J., Overbeck J.Th.: The Theory of Stability of Hydrofobic Colloids, Elsevier, Amsterdam 1948.
73. Vincent B.: The effect of adsorbed polymers in dispersion stability, Adv. Coll. Inter. Sci., 1974, 4, 193.
74. Vold A.J.: The effect of adsorption of the Van der Waals interaction of spherical colloidal particles, J. Colloid Sci., 1961, 16, 1.
75. Yazaz B., Kitchener J.A.: Eksperimental investigation of quartz, calcite and galena, Trans. Inst. Min., 1970, 23, 79.
76. Yusa M., Gandin A.: Formation of pellet like flocs of kaolinite by polymer chains, Am. Ceram. Soc. Bull., 1964, 43, 402.
77. Yusa M., Suzuki H., Tanaka S.: Separating liquids from solids by pellet flocculation, j. Am. Water Works Ass., 1975, 67, 399.
78. Yusa M. et. al.: Sludge treatment using a new dehydrator, 7th Int. Coal. Prepn. Congress, May 1976, Sydney, Australie, Paper no. A-3.
79. Yusa M.: Mechanism of pelleting flocculation intern, J. Mineral Process, 1972, 4, 293.
80. Wiegner G.: Kolloide, Z. Planzenernährg u. Düngg., A 1928, 11, 185.

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
UKŁADY ZDYSPERGOWANE I ISTOTA STANU KOLOIDALNEGO..	6
STABILNOŚĆ UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH	13
Siły przyciągania Van der Waalsa-Londona	15
Jonowa warstewka podwójna	20
DESTABILIZACJA UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH, PROCESY FLOKULACJI	48
STABILNOŚĆ STERYCZNA UKŁADÓW SFLOKULOWANYCH, PROCES DESTABILIZACJI METODA AGLOMERACJI SFE- RYCZNEJ	60
Techniczne aspekty procesu i możliwości jego zastosowania ..	67
PODSUMOWANIE	75
LITERATURA	76