

Grzegorz TYL¹, Jerzy BAŁDYGA¹, Mounir BOUAIFI²

e-mail: grzegorz.tyl.dokt@pw.edu.pl

¹Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa²Centre de Recherche et d'Innovation de Lyon, Solvay, Saint-Fons Cedex, France

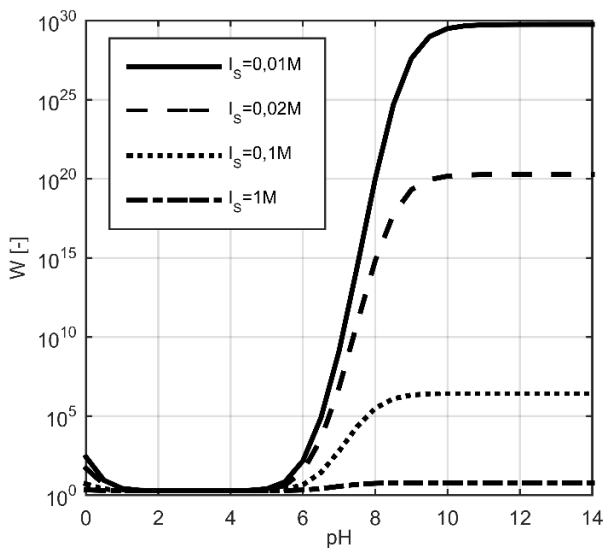
Efektywność agregacji nanocząstek amorficznej krzemionki

Wstęp

Mikro i nanocząstki krzemionki są obecnie wykorzystywane jako produkty bądź półprodukty w wielu gałęziach przemysłu. Właściwości oraz jakość produktów proszkowych zależą od rozmiaru oraz właściwości powierzchniowych cząstek. Aby przewidzieć kształt i rozkład rozmiarów wytwarzanych cząstek krzemionki można stosować równania bilansu populacji,

$$\frac{df}{dt} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial [v_i(x,t)f]}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial (G_j f)}{\partial r_j} = B(x,r,t) - D(x,r,t) \quad (1)$$

gdzie: f oznacza funkcję gęstości rozkładu właściwości fazy rozproszonej v_i prędkość cząstki w przestrzeni fizycznej G_j prędkość w przestrzeni fazowej (np. szybkość wzrostu cząstek), zaś B i D to funkcje narodzin i śmierci opisujące zjawiska takie jak zarodkowanie, rozpad czy agregację cząstek. Ważnym parametrem charakteryzującym stabilność zawiesiny jest tzw. iloraz stabilności, W [Fuchs, 1936].



Rys. 1. Iloraz stabilności W obliczony z użyciem potencjału powierzchniowego wyznaczonego poprzez zastosowanie modelu DLM [Löbbus i in., 1998] dla $T=298\text{K}$ oraz cząstek krzemionki o promieniu 10nm.

Rys. 1. ilustruje wpływ pH oraz siły jonowej na iloraz stabilności wyznaczony dla składu roztworu charakterystycznego dla procesu wytwarzania koloidalnej krzemionki poprzez zobojętnianie roztworu krzemianu sodu kwasem siarkowym. Wysokie wartości ilorazu stabilności, W , oznaczają silne odpychanie się cząstek, co zazwyczaj stabilizuje zawiesinę. Jednak przypadek krzemionki jest inny. Jak pokazali dla przykładu [Bałdyga i in., 2012], w punkcie izoelektrycznym (dla pH około 2) koloid jest stabilny, natomiast szybka agregacja zachodzi dla wartości pH pomiędzy 3 a 8. Wzrost pH roztworu powyżej 9 zatrzymuje agregację. Maksymalna szybkość agregacji jest zależna od stężenia rozpuszczonej krzemionki, wartości pH , temperatury oraz siły jonowej.

Celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia nietypowego zachowania krzemionki, którego nie da się wyjaśnić jedynie przy użyciu teorii DLVO. Identyfikacja mechanizmu procesu winna umożliwić opis kinetyki procesu wytwarzania krzemionki metodą moką oraz interpretację wpływu pH na stabilność krzemionki koloidalnej.

Częstość zderzeń

Koncepcja rdzenia agregacji, identyfikowanego w tych wczesnych publikacjach z rdzeniem kolizji (*collision kernel*) została zaproponowana przez Smoluchowskiego [1917], który jako pierwszy zaproponował wyrażenia na rdzenie agregacji perykinetycznej oraz ortokinetycznej. Założył on przy tym, że zderzenie polega na przecięciu się trajektorii cząstek, przy czym każde takie zderzenie cząstek prowadzi do ich agregacji. Aby uwzględnić wpływ sił międzycząsteczkowych, kernel agregacji β został wyrażony po kolejnych dwudziestu latach jako stosunek rdzenia zderzeń $\beta_p = 4\pi D_0(a_1 + a_2)$, cząstek o promieniach a_1 oraz a_2 do ilorazu stabilności W [Fuchs, 1936], gdzie D_0 oznacza współczynnik względnej dyfuzji cząstek.

$$\beta = \beta_p W \quad (2)$$

Model w tej formie został rozszerzony poprzez wykorzystanie koncepcji dyfuzji burzliwej i uwzględnienie lokalnej hydrodynamiki związanej z ruchem płynu między blisko położonymi cząstkami [Bałdyga i Orciuch, 2001] oraz modelu bazującego na rozkładzie funkcji gęstości prawdopodobieństwa [Melis i in., 1999]

$$W = 2 \int_2^{\xi} \frac{\exp\left(\int_{\infty}^{\xi} \frac{1}{R_D} \frac{d\psi}{ds} ds\right)}{R_D G(\xi, \lambda) \xi^2} d\xi \quad (3)$$

$$R_D = 1 + \frac{\alpha [1 - A(\xi, \lambda)] \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \xi^2 \bar{a}^2}{G(\xi, \lambda) D_0} \quad (4)$$

dla $\alpha = 0,0116$, gdzie: $G(\xi, \lambda)$ oraz $A(\xi, \lambda)$ oznaczają funkcje hydrodynamiczne [Batchelor, 1976; Batchelor i Green, 1972] opisujące efekty obecności sąsiadujących cząstek na ich wzajemny ruch, ψ – całkowity potencjał oddziaływania między cząstkami o średnim promieniu $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$, ε – lokalna wartość szybkości dyssypacji energii, ν – lepkość kinematyczna cieczy, λ – stosunek promieni cząstek, ξ – bezwymiarowa odległość między środkami cząstek.

Równ. (2) i (3) zostały uzupełnione uwzględniając relację między maksymalnymi prędkościami generowanymi przez siły koloidalne, $(\psi_{max} D_0 G)/a$, oraz konwekcję płynu, $aE(1-A)$ [Bałdyga i in., 2018]

$$\alpha = 0,0116 \exp \left[-\gamma_1 \left(\frac{\psi_{max} D_0 G}{aE(1-A)} \right)^{\gamma_2} \right] = 0,0116 \exp \left[-\gamma_1 \left(\frac{\psi_{max} G}{Pe(1-A)} \right)^{\gamma_2} \right] \quad (5)$$

Oszacowane wartości parametrów wynoszą: $\gamma_1 = 3,29$ oraz $\gamma_2 = 0,01$. W tej postaci rdzeń agregacji poprawnie przewiduje częstość zderzeń nawet w przypadku silnego odpychania między cząstkami, w przeciwieństwie do prostszego modelu bazującego na równ. (3), (4) oraz $\alpha = \text{const}$.

W dalszej części pracy oddziaływania koloidalne opisane zostaną poprzez teorię DLVO [Derjaguin i Landau 1941; Verwey i Overbeek, 1948; Hogg i in., 1966] z rozszerzeniem o ładunek oraz właściwości powierzchniowe cząstek krzemionki [Adler i in., 2001; Löbbus i in., 1998] biorąc pod uwagę także hipotezy [Depasse,

1997; 1999] odnoszące się do reakcji powierzchniowych. Prawdopodobieństwo agregacji zostanie wyznaczone w oparciu o analizę stałych czasowych procesu dla chemicznej reakcji powierzchniowej oraz stałych czasowych opisujących ruch cząstek, konwekcyjny i dyfuzyjny, w kontekście czasu ich kontaktu.

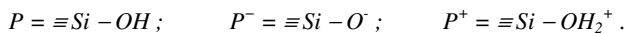
Prawdopodobieństwo agregacji i szybkość reakcji powierzchniowej

Rozważając względny ruch cząstek wyróżnić możemy ruch powodowany przez dyfuzję Browna, dominujący dla bardzo małych cząstek oraz ruch wynikający z konwekcji w przepływie pełzającym dla cząstek większych. Dla cząstek mniejszych od mikroskali Kolmogorowa ruchy dyfuzyjne oraz konwekcyjne mogą być charakteryzowane poprzez odpowiednie charakterystyczne skale czasowe

$$\tau_D = (a_1 + a_2)^2 / D_0 \quad (6)$$

$$\tau_k = (v/\epsilon)^{1/2} \quad (7)$$

Założono, że dla efektywnej agregacji i wytworzenia stabilnego agregatu cząstki krzemionki muszą być związane przez reakcję powierzchniową, prowadzącą do powstania wiązań siloksanowych, zanim względny ruch cząstek je rozdzieli. Należy zatem zdefiniować szybkość reakcji powierzchniowej. Wykorzystano w tym celu stężenia powierzchniowe polimerycznej krzemionki P oraz jonów P^- oraz P^+ [Adler i in., 2001; Löbbs i in., 1998] stosując model podwójnej warstwy (DLM), przy czym



Pierwszy z mechanizmów rozważanych przez Depasse [1997] oparty jest o formowanie mostków pomiędzy kwasowymi atomami wodoru należącymi do dwóch grup silanolowych oraz grupy OH^- . W tym przypadku szybkość reakcji powierzchniowej powinna być proporcjonalna do $[P_i]^2 [OH^-]$. Kolejny możliwy mechanizm [Depasse i Watillon, 1970], który dotyczy wysokich wartości pH polega na reakcji pomiędzy zdysocjowaną oraz niezdysojowaną grupą silanolową prowadząc do $r \sim [P_i][P_i^-]$, (zob. dyskusję tych przypadków w [Bałdyga i in., 2012]). Dla niskich wartości pH można również założyć $r \sim [P_i][P_i^+]$ [Wilhelm i Kind, 2015]. Wyrażenia na szybkość reakcji powierzchniowej w zależności od mechanizmu zostały przedstawione w tab. 1. Zauważyć można podobieństwo formy 2 pierwszych kinetyk.

Tab. 1. Kinetyka reakcji powierzchniowej między cząstkami krzemionki

| Mechanizm | Szybkość reakcji |
|---|--|
| [Depasse, 1997] $r \sim [P_i]^2 [OH^-]$. | $r_1 = k_1 [P_{i0}]^2 \frac{K_w / [H^+]}{(1 + [H^+]/K_{s,1} + K_{s,2}/[H^+])^2}$ |
| [Depasse Watillon, 1970] $r \sim [P_i][P_i^-]$ | $r_2 = k_2 [P_{i0}]^2 \frac{K_{s,2} / [H^+]}{(1 + [H^+]/K_{s,1} + K_{s,2}/[H^+])^2}$ |
| [Wilhelm and Kind, 2015] $r \sim [P_i][P_i^+]$ | $r_3 = k_3 [P_{i0}]^2 \frac{[H^+]/K_{s,1}}{(1 + [H^+]/K_{s,1} + K_{s,2}/[H^+])^2}$ |

W tab. 1. k_i to stała szybkości reakcji, K_w – stała dysocjacji wody, $K_{s,i}$ i $K_{s,2}$ – stałe dysocjacji grup silanolowych, $[P_{i0}]$ – całkowite stężenie grup silanolowych na powierzchni cząstek. Prawdopodobieństwo agregacji przybiera postać

$$P_a = \exp(-\tau_R/\tau_m) \quad (8)$$

gdzie charakterystyczna skala czasowa dla ruchu, τ_m , jest liczona jako

$$\tau_m = \min(\tau_B, \tau_k) \quad (9)$$

Natomiast charakterystyczna skala czasowa reakcji powierzchniowej to

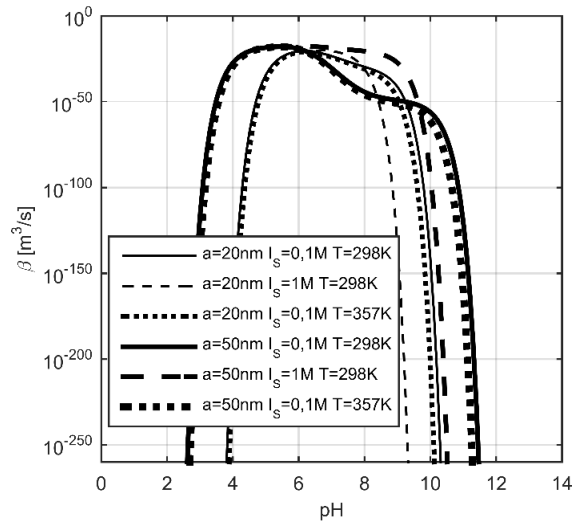
$$\tau_R = [P_{i0}]/r \quad (10)$$

gdzie: r – szybkość reakcji powierzchniowej.

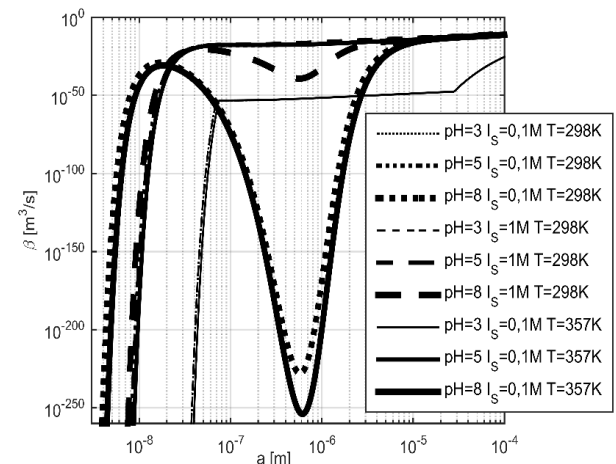
Do wyznaczenia rdzenia szybkości agregacji wykorzystano równ. (3), (4), (5) i (8) otrzymując:

$$\beta = \frac{4\pi D_0 (a_1 + a_2)}{W} \exp\left(-\frac{\tau_R}{\tau_m}\right) \quad (11)$$

Na rys. 2, 3 i 4 przedstawione zostały wyniki obliczeń pokazujące własności wprowadzonego modelu. Rys. 2 i 3 pokazują wpływ pH oraz rozmiaru cząstek na szybkość agregacji w zależności od siły jonowej oraz temperatury.



Rys. 2. Wpływ pH na rdzeń agregacji.



Rys. 3. Wpływ rozmiaru cząstek pH i siły jonowej na rdzeń agregacji

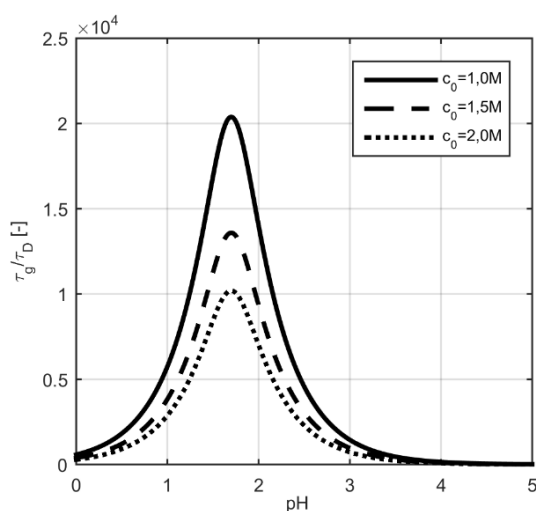
Na rys. 4. przedstawiony został wpływ pH na początkową wartość charakterystycznej stałej czasowej żelowania, wyrażonej jako stosunek czasu żelowania do czasu dyfuzji τ_g/τ_D .

Wnioski

W niniejszej pracy zaproponowano wyrażenie na prawdopodobieństwo agregacji, które pozwala na uwzględnienie wpływu zasadniczych parametrów procesowych oraz parametrów ruchu płynu na stałą szybkości agregacji i efekty od szybkości agregacji zależne, jak na przykład żelowanie.

Zdefiniowany przy użyciu prawdopodobieństwa agregacji rdzeń pozwala na poprawne przewidywanie obszarów stabilności koloidalnej krzemionki, włącznie z obszarem metastabilnym [Depasse i Watillon, 1970], w przeciwieństwie do modeli bazujących wyłącznie na teorii DLVO (Rys. 2).

Kolejnym bardzo interesującym efektem jest wyznaczenie takich rozmiarów cząstek, poniżej których cząstki nie agregują. Dzieje się tak na skutek intensywnych ruchów Browna, które ograniczają czas kontaktu cząstek, niezbędny do przebiegu reakcji powierzchniowej, na stałe wiążącej agregujące cząstki. W praktyce często obserwowanym zjawiskiem jest niemal monodispersyjny rozkład cząstek pierwotnych w agregatach krzemionkowych. Dla niskich wartości pH , czyli w roztworze o silnym odczynie kwasowym, może być to wyjaśniane poprzez bardzo szybką nukleację w stosunku do szybkości wzrostu, ze względu na niską rozpuszczalność krzemionki w tych warunkach, a zatem bardzo wysokie przesycenie. Tłumaczy to, dlaczego cząstki są bardzo małe, a ich rozkłady rozmiarów niemal monodispersyjne, ze względu na podobne czasy ich wzrostu. Dla wysokich wartości pH model przewiduje maksymalną szybkość agregacji dla cząstek o rozmiarach (promień) bliskich 10 nm prowadząc do agregatów złożonych z cząstek pierwotnych o podobnych rozmiarach. Dla przykładu Schlomach i Kind [2004] obserwowali cząstki pierwotne o średnicy 22,7 nm tworzące dużo większe agregaty o strukturze fraktalnej.



Rys. 4. Wpływ pH oraz stężenia krzemionki na względną stałą czasową żelowania dla niskich wartości pH oraz cząstek o rozmiarze $a = 10$ nm

Bardzo interesujące wyniki uzyskano przez wykorzystanie zaproponowanego rdzenia agregacji do oszacowania czasu żelowania krzemionki. Czas żelowania obliczano zakładając, że odpowiada on stałej czasowej obniżania stężenia cząstek w postaci stosunku stężenia liczbowego cząstek (wyrażonego przez moment zerowy) do szybkości agregacji, stanowiącej iloczyn rdzenia agregacji i kwadratu stężenia cząstek. W rezultacie czas żelowania jest odwrotnie proporcjonalny zarówno do rdzenia agregacji, jak też do stężenia cząstek pierwotnych

$$\tau_g = 1/(\beta m_0) \quad (12)$$

przy czym moment zerowy oszacowano jako proporcjonalny do stężenia monomerycznej krzemionki.

Porównując otrzymane wyniki z wynikami przedstawionymi przez Wilhelma i Kinda [2015] widać bardzo dobrą zgodność trendu przewidywanego przez model dla początkowego etapu żelowania. Model prawidłowo przewiduje wpływ pH na czas żelowania. Dla wartości pH bliskich 2 szybkość żelowania jest zgodnie z wynikami eksperymentu bardzo mała, co potwierdza rys. 4 zawierający wyniki obliczeń. Model poprawnie przewiduje również wpływ stężenia monomerycznej krzemionki oraz siły jonowej na proces żelowania. Wynika to z faktu, iż szybkość procesu żelowania zależy głównie od kinetyki reakcji chemicznej i wpływu pH na tę kinetykę. Wpływ mieszany mechanicznego jest tu niewielki. Przejawi się on dopiero w kolejnych etapach wytrącania krzemionki [Schlomach i Kind, 2004].

Rys. 2 i 4 prawidłowo opisują wpływ pH na stabilność układu krzemionka – roztwory wodne. Już w fundamentalnej monografii

[Ilera [1979] przedstawiono wyniki eksperymentalne pokazujące, że stabilność koloidu krzemionkowego rośnie przy zmianie pH od zera do 2, po czym maleje przy wzroście pH od 2 do 6 (Rys. 4). Po przekroczeniu pH 6 stabilność zaczyna rosnąć (rdzeń agregacji maleje), przy czym czułość na zmiany pH maleje ze wzrostem siły jonowej (Rys. 2). Efekt wysalania obserwowany jest na rys. 2 jako silny wzrost szybkości agregacji przy obserwowanym wzroście siły jonowej dla pH pomiędzy 6, a 8 do 10 w górnej granicy, zależnie od rozmiarów cząstek. Taki efekt wysalania obserwowany był w badaniach doświadczalnych [Aubert i Cannel, 1986].

Przytoczone przykłady pokazują, że proponowany model umożliwia interpretację wielu wyników badań doświadczalnych, co świadczy o jego użyteczności.

LITERATURA

- Adler J. J., Rabinovich Y. I., Moudgil B. M., (2001). Origins of the non-DLVO force between glass surfaces in aqueous solution *J. Colloid Interface Sci.*, 237: 249-258. DOI: 10.1006/jcis.2001.7466
- Aubert C., Cannel D., (1986). Restructuring of colloidal silica aggregates *Phys. Rev. Lett.*, 56: 738-741. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.738
- Bałdyga J., Jasińska M., Jodko K., Petelski P., (2012). Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions - Aggregation problem. *Chem. Eng. Sci.*, 77: 207-216. DOI: 10.1016/j.ces.2012.03.046
- Bałdyga J., Orciuch W., (2001). Some hydrodynamic aspects of precipitation *Powder Technol.*, 121: 9-19. DOI: 10.1016/S0032-5910(01)00368-0
- Bałdyga J., Bouaifi M., (2018). Perikinetic and orthokinetic aggregation of small solid particles in the presence of strong repulsive forces *Chem. Eng. Res. Des.*, 136: 491-501. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.06.021
- Batchelor, G. K., (1976), *J. Fluid Mech.*, 74, 1-29. DOI: 10.1017/S0022112076001663.
- Batchelor, G. K., Green, J. T., (1972). The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. *J. Fluid Mech.*, 56: 375-400. DOI: 10.1017/S0022112072002927
- Depasse J., (1997). Coagulation of colloidal silica by alkaline cations: Surface dehydration or interparticle bridging? (Letter to the editor). *J. Coll. Int. Sci.*, 194:260-262. DOI: 10.1006/jcis.1997.5120
- Depasse J., (1999). Simple experiments to emphasize the main characteristics of the coagulation of silica hydrosols by alkaline cations: Application to the analysis of the model of Colic et al. (Letter to the editor). *J. Colloid Interface Sci.*, 220, 174-176. DOI: 10.1006/jcis.1999.6594
- Depasse J., Watillon A., (1970). The stability of amorphous colloidal silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 33:430-438. DOI: 10.1016/0021-9797(70)90235-3
- Derjaguin B. V., Landau L. D., (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633-662
- Fuchs N., (1936). Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. *Z. Physik.*, 89: 736-743
- Hogg R., Healy T., Fürstenau D. W., (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638-1651
- Iler R. K., (1979). *The chemistry of silica*. Wiley, New York
- Löbbus M., Vogelsberger W., Sonnenfeld J., Seidel A., (1998). Current Considerations for the dissolution kinetics of solid oxides with silica. *Langmuir*, 14: 4386-4396. DOI: 10.1021/la9712451
- Melis S., Verduyn M., Storti G., Morbidelli M., Bałdyga J., (1999). Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces. *AIChE J.*, 45(7), 1383-1393. DOI: 10.1002/aic.690450703
- Schlomach J., Kind M., (2004). Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 277, 310-326. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.051
- Smoluchowski M., (1917). Versuch einer Mathematischen Theorie der Koagulations Kinetik Kolloider Lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 92, 129-168
- Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G., (1948) *Theory of stability of lyofobic colloids*, Elsevier, Amsterdam
- Wilhelm S., Kind M., (2015). Influence of pH, temperature and sample size on natural and enforced syneresis of precipitated silica. *Polymers*, 7, 2504-2521. DOI: 10.3390/polym7121528

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego przez firmę Solvay z Francji.