AGGREGATION AND GROWTH OF MODEL SILICA PARTICLES



Ms. Acharee Siriwongse

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College
Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1996
ISBN 974-633-782-3

Thesis Title : Aggregation and Growth of Model Silica Particles

By : Ms. Acharee Siriwongse

Program : Petrochemical technology

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler

Dr. Pornpote Piumsomboon

Accepted by the Petroleum and Petrochemical college, Chulalongkorn

University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Science.

Director of the College

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

(Prof. H. Scott Fogler)

(Dr. Pornpote Piumsomboon)

(Dr. Sumaeth Chavadej)

Sumaeth Chovely

บทคัดย่อ

อัจฉรี ศิริวงศ์: การรวมตัวและการเติบโตของชิลิกา (Aggregation and growth of model silica particles) อาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ตร.เอช สกอร์ต ฟอกเลอร์ (Prof.H.scott Fogler), ตร. พรพจน์ เปียมสมบูรณ์ ISBN 974-833-782-3

การวิจัยนี้ ได้ศึกษาถึงความคงตัวและการเกาะกลุ่มกันของชิลิกาซึ่งแขวนลอยอยู่ในน้ำ โดย โพลิเมอร์และสารลดแรงตึงผิวถูกนำมาใช้เป็นตัวควบคุมขนาดของชิลิกา ขนาดของกลุ่มชิลิกาสามารถวัด ได้โดยใช้ ไดนามิค ไลท์ สแกเตอริ่ง (Dynamic Light Scattering) ตัวแปรในการศึกษาได้แก่ สารละ ลายอิเลคโตรไลท์, แรงเฉือน, น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ และ ความยาวของส่วน ไฮโดรการ์บอนของ สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวที่เลือกใช้คือ CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) ซึ่งเป็นสารจำพวกแคทไอออน จากการทดลองพบว่า CTAB มีประสิทธิภาพสูงในการควบคุมขนาดของ กลุ่มชิลิกา สำหรับซิลิกาความเข้มขัน 7,000 พีพีเอม ในน้ำพบว่าเมื่อใช้ CTAB ความเข้มขัน

0- 10 ppm: ขนาดของกลุ่มชิลิกาจะเพิ่มเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ CTAB

100 ppm : กลุ่มของชิลิกาจะรวมตัวและได้ขนาดที่ใหญ่ที่สุด

100-1,000 ppm : กลุ่มของชิลิกาจะเล็กลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ CTAB

นอกจากความเข้มข้นแล้ว แรงที่กระทำต่อระบบก็มีความสำคัญเช่นกัน ถ้าแรงที่ให้ แก่ระ บบมากเช่น ระบบที่มีการกวนอย่างรุนแรง แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชิลิกาจะถูกทำลาย หรืออีกนัยหนึ่งคือ ทำให้ชิลิกาไม่เกิดการรวมตัว

โพลีอัลคริลเอมาย (Polyacrylamide) ถูกเลือกเป็นตัวแทนสำหรับโพลิเมอร์ จากการศึกษา พบว่า โพลิเมอร์นี้มีประสิทธิภาพด้าในการควบคุมขนาดของชิลิกา แต่จากการทดลองในส่วนของ โพลิเมอร์ ทำให้พบว่าความหนืดมีส่วนสำคัญ และต้องนำมาพิจารณาในการ ควบคุมขนาดของชิลิกาด้วย

ABSTRACT

- ##941001 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

- KEYWORDS : AGGREGATION/ FLOCCULATION/ STABILIZATION

ACHAREE SIRIWONGSE: AGGREGATION AND GROWTH OF MODEL SILICA PARTICLES. THESIS ADVISOR: PROFESSOR H.SCOTT FOGLER, DR. PORNPOTE PIUMSOMBOON. ISBN 974-633-782-3.

In this thesis study, the stability and the flocculation behavior of silica colloidal particles in aqueous system in the presence of a polymer and a surfactant were investigated. The size of particles and flocs were measured using Dynamic Light Scattering (DLS). The major experimental parameters used for studying the stability of silica colloids were the amount of salt, shear rate, molecular weight of polymer and the chain length of surfactant. The experiment shows that CTAB is effective in controlling the floc size. For silica particles of 7,000 ppm in water, the floc size increases with increasing concentration of CTAB from 0 to 100 ppm. The largest floc size was found at 100 ppm CTAB. In cases of the CTAB concentrations of more than 100 ppm, the floc size was found to decrease with increasing CTAB concentration. The rate of shear also played an important role in the size of silica flocs. High shear rate could break the particle bond and stabilize the system. The viscosity effect in the presence of polymer was also investigated. Low molecular weight polyacrylamide was not effective for stabilizing the silica particles. On the other hand the high molecular weight one was effective since the effect of viscosity was more significant than the effect of polyacrylamide in stabilizing the silica particles.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest gratitude to Prof. H. Scott Fogler who took much care in guiding, assisting and supporting me devotedly and enthusiastically from the beginning to the end of this work. I would like to thank Dr. Pornpote Piumsomboon who gave invaluable suggestion to my research. I sincerely thank Prof. Erdogan Gulari and Prof. Stacy Bike for allowing me to use the DLS and the rheometer. I am also thankful to the members of Prof. Fogler group: Chialu Chang and Madhur, who gave me suggestions in different aspects at various stages of this work and also for proof-reading this report.

I greatly appreciate all professors who guided me through their courses establishing the knowledge base I used in this work. I am also greatly indebted to teachers and all staff members of both the Petroleum and Petrochemical College and the University of Michigan (Ann Arbor) who contributed in various degrees to the success of my thesis.

I was most obligated to the Petroleum Authority of Thailand (PPT) for sponsoring my Master Degree tuition fees for two academic years. I also wish to thank the National Research Council of Thailand and UDLP for their financial support.

Finally, I would like to express my gratitude to my father, mother, brother and sister whose love, concern, encouragement and understanding played the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	ii
	Acknowledgments	iv
	Table of Contents	v
	List of Tables	vi
	List of Figures	vii
	List of Abbreviations and Symbols	ix
I	INTRODUCTION	1
II	THEORY AND BACKGROUND	3
Ш	METHODOLOGY	
	3.1 Materials	8
	3.2 Equipment	9
	3.3 Experimental Procedure	11
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Effect of Salt	15
	4.2 Effect of Polymer	15
	4.3 Effect of Surfactant	25
V	CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	41
	REFERENCES	46

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Composition of samples in viscosity test	12
4.1	Minimum amount of surfactant in stabilizing	
	the system at different shear rate	34
4.2	Number of charge on the silica and CTAB surface	36
4.3	The amount and number of surfactant adsorption	
	on silica particles	37
4.4	Zeta potential measurements	38

LIST OF FIGURES

FIGURE	I	PAGE
2.1	Potential energy curve between two particles.	5
3.1	Rheometer.	10
3.2	Diagram of the orthokinetic experiment.	11
3.3	Parameter diagram.	14
4.1	Effect of electrolyte solution on particle growth.	16
4.1	The correlation between particle size at different	10
4.2	•	17
4.0	electrolyte concentration.	17
4.3	Effect of low Mwt. polyacrylamide on silica particle.	18
4.4	Effect of high Mwt. polyacrylamide on particle growth	n. 20
4.5	The comparison of particle size at different molecular	
	weight of polymer.	21
4.6	Effect of viscosity.	23
4.7	Effect of shear rate at different polymer concentration.	. 24
4.8	Effect of surfactant (CTAB) on flocculation reaction a	t
	pH 8.	26
4.9	Mechanism of CTAB on the silica surface at difference	2
	CTAB concentrations.	28
4.10	Effect of CTAB at pH4.	29
4.11	Comparison of silica floc size at pH 4 and 8.	31
4.12	Effect of long chain and short chain surfactant at pH 4	
4.13	Effect of particle stabilization at very low shear rate.	33
4.14	Adsorption isotherm of CTAB.	35
4.15	The schematic diagram of charge reversal on the	23
15		30
	silica surface due to the surfactant adsorption.	39

FIGURE		PAGE
4.16	Particle dispersion under high CTAB concentration	
	and high shear rate.	40
4.17	The correlation between the particle size and the	
	rate of shear.	41
4.18	The mechanism of shear in breaking the silica flocs.	42

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

Mwt. = Molecular weight

conc. = Concentration

ppm = Part per million

nm = Nanometer or 10^{-9} m

V = Total energy

 $V_A = Attractive energy$

 V_R = Repulsive energy

β = van der Waals constant

A = Hamaker constant

H = Shortest distance between the Stem layers

a = Radii

 ε = Permitivity of dispersion medium

1/k = Thickness of the diffuse double layer

 Ψ_d = Stern potential

 η = Viscosity

T = Temperature

 $k_2^{0} = k_{\tau} = second order rate constant for rapid flocculation$

ks = Slow flocculation rate constant

n = Number of particles

W = Stability ratio