

Agata Wiertel-Pochopień

WPŁYW DYNAMICZNEJ WARSTWY ADSORPCYJNEJ NA STABILNOŚĆ FILMÓW ZWILŻAJĄCYCH W JEDNO- I DWUSKŁADNIKOWYCH ROZTWORACH SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO-AKTYWNYCH

Zgodnie z istniejącym stanem wiedzy, stabilność ciekłych filmów występujących w układach zdyspergowanych determinowana jest przez obecność substancji powierzchniowo-aktywnych, zmieniających właściwości kontaktujących się ze sobą powierzchni międzyfazowych. Kontakt trójfazowy pomiędzy hydrofilową powierzchnią a pęcherzykiem powietrza (przerwanie ciekłego filmu zwilżającego) w roztworach surfaktantów jonowych tworzy się głównie dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, gdy pokrycie adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka jest dostatecznie duże, aby doszło do zmiany jej ładunku. Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczyła określenia wpływu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej utworzonej na powierzchni pęcherzyka powietrza unoszącego się w jedno- i dwuskładnikowych roztworach substancji powierzchniowo-aktywnych o różnym ładunku grupy hydrofilowej na stabilność filmów zwilżających.

W ramach przedstawianej rozprawy doktorskiej przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego roztworów badanych substancji powierzchniowo-aktywnych (bromków alkylotrimetyloamoniowych) i określono ich kinetykę adsorpcji na granicy gaz/ciecz techniką analizy kształtu kropli oraz pęcherzyka. Na podstawie uzyskanych kinetyk adsorpcji badanych surfaktantów wyznaczono pokrycia adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka, używając metod numerycznych, pozwalających obliczyć ewolucję pokrycia adsorpcyjnego w czasie na podstawie równania Ward-Tordai. Ponadto wykonano pomiary kątów zwilżania w roztworach wybranych kationowych substancji powierzchniowo-aktywnych oraz niejonowego n-oktanolu metodą siedzącej kropli, aby określić stopień hydrofobizacji badanych powierzchni ciał stałych (kwarcu oraz miki).

W celu określenia wpływu początkowego pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni odrywającego się od kapilary pęcherzyka na kinetykę tworzenia kontaktu trójfazowego, przeprowadzono eksperymenty polegające na monitorowaniu dynamiki zderzeń pęcherzyka z powierzchnią ciała stałego oraz wyciekania utworzonego cienkiego filmu ciekłego, biorąc pod uwagę drogę, jaką pęcherzyk przebył w roztworze przed zderzeniem z powierzchnią ciecz/ciało stałe (tzw. historię pęcherzyka w roztworze). Wykazano, że czas adsorpcji, a w konsekwencji pokrycie adsorpcyjne cząsteczkami kationowych substancji

powierzchniowo-aktywnych na powierzchni pęcherzyka oraz kwarcu (jako ciała stałego), wpływa na czas tworzenia kontaktu trójfazowego oraz mechanizm pękania filmu zwilżającego. Badając wpływ historii pęcherzyka na stabilność filmów zwilżających zastosowano podejście eksperymentalne, w którym powierzchnia minerału była ustawiana na trzech różnych odległościach ($L = 3, 25$ oraz 150 mm) od miejsca formowania się pęcherzyka. Pozwoliło to na określenie wpływu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej utworzonej na unoszącym się pęcherzyku na kinetykę tworzenia kontaktu trójfazowego. W przypadku odległości 3 mm założono, że pokrycie adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka jest równomierne, ponieważ na tak krótkim dystansie dynamiczna warstwa adsorpcyjna nie zdąży się uformować, natomiast na dystansie 150 mm przyjęto, że charakterystyczna architektura DAL może być w pełni uformowana. Na podstawie systematycznych eksperymentów udowodniono, że przyjęte założenia były słuszne, a obecność dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka ma znaczący wpływ na stabilność powstających cienkich filmów zwilżających oraz na szybkość rozchodzenia się perymetru kontaktu trójfazowego (dTPC). Wykazano, że gdy dynamiczna warstwa adsorpcyjna w roztworze surfaktantu jest w pełni utworzona, szybkość rozchodzenia się dTPC może być porównywalna do szybkości zarejestrowanej w czystej wodzie, gdzie granica faz gaz/ciecz jest w pełni mobilna (pozbawiona warstwy adsorpcyjnej). Równomierne pokrycie adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka w momencie pęknięcia filmu zwilżającego znacząco spowalniało szybkość rozchodzenia się perymetru kontaktu trójfazowego. Zaproponowano również mechanizm pękania ciekłego filmu zwilżającego w zależności od stanu warstwy adsorpcyjnej. Wykazano, iż film zwilżający pęka w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią pęcherzyka a ujemnie naładowaną powierzchnią ciała stałego, gdy wartość kąta zwilżania powierzchni kwarcu nie ulega zmianie i wynosi około 25° . Kontakt trójfazowy tworzy się wtedy najszybciej na dystansie $L = 3$ mm, natomiast najdłużej, gdy dynamiczna warstwa adsorpcyjna jest w pełni utworzona. Po przekroczeniu pewnego stężenia granicznego, hydrofobizacja powierzchni kwarcu zaczyna gwałtownie rosnąć, a czas tworzenia kontaktu trójfazowego skraca się w porównaniu z powierzchnią słabohydrofobową. Czas ten jest najkrótszy w przypadku $L = 150$ mm i najdłuższy, gdy $L = 25$ mm, natomiast ciekły film pęka w wyniku mechanizmu nukleacyjnego.

W celu potwierdzenia elektrostatycznego mechanizmu pękania filmu zwilżającego na powierzchni słabohydrofobowej (poniżej granicznego stężenia surfaktantu w roztworze), przeprowadzono eksperymenty z zastosowaniem opracowanej podczas doktoratu pułapki na

pęcherzyki. Pozwalała ona na kontrolę pokrycia adsorpcyjnego na granicy gaz/ciecz, bez konieczności zmiany stężenia roztworu substancji powierzchniowo-aktywnej. Wykazano, że nawet w roztworze o niskim stężeniu surfaktantu, w którym bez zastosowania pułapki nie tworzył się kontakt trójfazowy, użycie pułapki, prowadzące do zwiększenia początkowego pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni pęcherzyka, prowadziło do pęknięcia filmu zwilżającego i w konsekwencji utworzenia kontaktu trójfazowego. Było to dodatkowym potwierdzeniem mechanizmu elektrostatycznego pęknięcia filmu – aby doszło do utworzenia kontaktu trójfazowego powierzchnia gaz/ciecz musi posiadać minimalne pokrycie adsorpcyjne, konieczne do zmiany jej ładunku z ujemnego na dodatni.

Określono także tzw. krytyczne stężenie synergistyczne w mieszanych roztworach bromków alkylotrimetyloamoniowych (jako kationowych surfaktantów) i surfaktantów niejonowych. Wykazano, że poniżej pewnego stężenia kationowych surfaktantów występuje efekt synergistyczny we właściwościach pianotwórczych oraz flotacji, natomiast po jego przekroczeniu synergizm przestaje być widoczny lub wręcz dochodzi do odwrócenia obserwowanych trendów, a mierzone efekty mogą mieć charakter antagonistyczny. Zaproponowano również mechanizm synergizmu występującego w układzie dwu- oraz trójfazowym. W układzie dwufazowym dodatek niejonowego surfaktantu do roztworu kationowej substancji powierzchniowo-aktywnej z grupy bromków alkylotrimetyloamoniowych powodował o wiele większy wzrost stężenia powierzchniowego cząsteczkami kationowego surfaktantu na granicy gaz/ciecz niż wynikałoby to z równowagi adsorpcyjnej w czystym roztworze. W układzie trójfazowym mechanizm synergizmu był inny, ponieważ cząsteczki niejonowego surfaktantu nie adsorbowały się na powierzchni kwarcu. W tym przypadku efekt synergistyczny związany był z faktem, że cząsteczki jonowego surfaktantu stanowiły warstwę „kotwiczącą” dla cząsteczek niejonowej substancji powierzchniowo-aktywnej.

Wyniki otrzymane w ramach niniejszej pracy doktorskiej pozwoliły ponadto udowodnić, że zderzenia pęcherzyka z powierzchnią minerału oraz wyciekanie utworzonego ciekłego filmu, prowadzące do utworzenia kontaktu trójfazowego, są kluczowe w procesie flotacji – istnieje silna korelacja pomiędzy czasem tworzenia kontaktu trójfazowego, mierzonego w układzie modelowym (kolumnie cieczy z kapilarą), a uzyskiem flotacyjnym w maszynie, pomimo znacznych różnic w warunkach hydrodynamicznych, wpływających na całkowite prawdopodobieństwo utworzenia trwałego agregatu pęcherzyk-ziarno mineralne w obu układach. Oznacza to, że opracowana w ramach doktoratu metodologia badań,

angażująca laboratoryjne badania o charakterze podstawowym, może być wykorzystana jako narzędzie do oceny różnic we flotowalności i odzysku substancji mineralnych, a także do testów nowych odczynników flotacyjnych, bez konieczności przeprowadzania droższych i angażujących więcej środków testów pilotowych, z jednoczesną możliwością bezpośredniego dostępu do informacji na temat fizykochemicznych mechanizmów badanych procesów.