

Ewa MAŁYSA \*

Kazimierz MAŁYSA \*\*

## WPŁYW RODZAJU POWIERZCHNI ŚCIAN NACZYNIA NA POWSTAWANIE EMULSJI

Odczynnik flotacyjny, który jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie może być dodawany do układu flotacyjnego w postaci emulsji i wtedy oczywiście najkorzystniejszym, z uwagi na zużycie odczynnika, byłoby podawanie go w formie emulsji o możliwie najmniejszych rozmiarach kropelek. W pracy przedstawiono wyniki badań nad powstawaniem emulsji typu olej - woda (o/w) i woda - olej (w/o) przy użyciu ultradźwięków. Stwierdzono, że emulsje typu o/w o najmniejszych rozmiarach kropelek były uzyskiwane gdy ścianki naczyń były hydrofobowe. Hydrofilna powierzchnia naczyń sprzyjała otrzymywaniu emulsji typu w/o. A zatem im lepiej składnik zdyspergowany zwilżał ścianki naczyń tym lepsza emulsja była uzyskiwana. Pokazuje to, że prawdopodobny mechanizm powstawania emulsji pod działaniem ultradźwięków polega na tworzeniu lokalnie na powierzchni ścianek naczyń cienkiego filmu z cieczy dyspergowanej, który jest następnie rozrywany w kropelki poprzez mechanizm kawitacyjny, lub wskutek działania destabilizujących fal powierzchniowych. Wynika stąd także praktyczna wskazówka, że hydrofobowa powierzchnia ścian naczyń będzie sprzyjała otrzymywaniu emulsji odczynników flotacyjnych, czyli emulsji typu o/w, o najmniejszych rozmiarach kropelek.

### Wprowadzenie

Odczynniki flotacyjne są w szeregu przypadków [1] wprowadzane do zawiesiny flotacyjnej w postaci emulsji. Jako typowy przykład można tutaj podać różnego rodzaju handlowe odczynniki będące mieszaninami kwasów tłuszczowych, w których głównym składnikiem jest kwas oleinowy i które używane są jako zbieracze przy flotacji np. chromitów, rud żelaza, szelitu, azbestu, boksytu, kromitu itp. [1]. Podobnie przy flotacji węgla stosuje się jako zbieracze odczynniki oparte na oleju napędowym [2]. Odczynniki te wprowadzane są w formie emulsji z po-

\* Instytut Przeróbki i Wykorzystania: Rurociągów Mineralogich AGH,  
30-059 Kraków

\*\* Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków

wodu ich małej rozpuszczalności w wodzie. Oczywiście najkorzystniejszym, z uwagi na zużycie odczynników, byłoby podawanie ich w postaci emulsji o jak najmniejszych rozmiarach kropelek. Z tych względów istotna jest znajomość czynników wpływających na przebieg procesu emulgowania i własności otrzymywanych emulsji. Emulsje otrzymuje się różnymi metodami wśród których jedną z najprostszych jest metoda otrzymywania emulsji przez działanie ultradźwiękami. W metodzie tej kolba, lub jakieś inne naczynie zawierające ciecz emulgowaną, umieszczana jest w łaźni ultradźwiękowej i poddawana działaniu ultradźwięków poprzez określony, wystandaryzowany okres czasu. Przyjmuje się powszechnie [3], że powstawanie kropelek emulsji pod działaniem ultradźwięków następuje w objętości układu na granicy międzyfazowej ciecz I/ciecz II poprzez mechanizm kawitacyjny lub destabilizujące działanie fal powierzchniowych.

Mechanizm kawitacyjny przyjmuje, że kawitacyjny zarodek ("dziura") rośnie do rozmiaru krytycznego w pobliżu granicy międzyfazowej ciecz I / ciecz II, a następnie ulega rozpadowi (faza implozji). Ciecz znajdująca się w pobliżu obszaru implozji zostaje gwałtownie przyspieszona w kierunku centrum implozji. Granica międzyfazowa pomiędzy obu cieczami zostaje zaburzona w trakcie tego procesu i jedna ciecz zostaje wciągnięta w objętość drugiej. Strumienie jednej cieczy płynące do wypełnienia pustej przestrzeni (kawitacji) w drugiej cieczy ulegają rozpadowi na drobne kropelki, w różnych punktach gdzie nastąpiła implozja. Mechanizm destabilizujących fal powierzchniowych przyjmuje, że granica międzyfazowa jest cyklicznie przyspieszana i opóźniana w wyniku działania ultradźwięków. Zaburzenia granicy międzyfazowej mogą gwałtownie wzrastać w miarę destabilizującego działania przyspieszania i opóźniania. Początkowe "wybrzuszenia" jednej cieczy w drugiej mogą sięgać coraz głębiej tworząc następnie cienkie "warstewki" lub "nici" ulegające w końcu rozpadowi w drobne kropelki. Prawdopodobnie oba te mechanizmy uzupełniają się nawzajem. Według Li i Foglera [4] destabilizujące działanie fal powierzchniowych jest odpowiedzialne za tworzenie dużych kropeł na początkowym etapie procesu emulsyfikacji, podczas gdy mechanizm kawitacyjny doprowadza do otrzymania końcowych, "stabilnych" rozmiarów kropelek. Należy zgodzić się z Carrol i Lucassem [5], którzy stwierdzili, że: "... Proces emulgowania, pomimo ewidentnego jego technologicznego znaczenia, był przedmiotem stosunkowo niewielu fundamentalnych badań i obecny stan wiedzy w tej dziedzinie jest zdecydowanie niewystarczający".

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki obrazujące wpływ hydrofilno/hydrofobowego charakteru ścian naczynia na powstawanie rozciączonych emulsji typu olej/woda (o/w) i woda/olej (w/o), nie zawierających żadnego emulgatora, tj. substancji ułatwiającej powstawanie

i stabilizującej otrzymane emulsje. Poprzednie prace [6-9] dotyczące stężonych emulsji otrzymywanych w obecności emulgatora przynoszą nawzajem sprzeczne wnioski [6,9]. Dvoretzkaja [7] otrzymywała emulsje używając do mieszania cieczy perforowane tłoki i stwierdziła, że rodzaj otrzymywanej emulsji zależał od selektywnego zwilżania tłoku i ścianek naczyń przez olej i wodę. Z drugiej strony Benkovski i Zavorokhin [8] stwierdzili, że rodzaj powstającej emulsji nie zależał od warunków zwilżania, a był on determinowany tylko przez rodzaj użytego emulgatora.

#### Część doświadczalna

Woda destylowana i olej silikonowy Dow Corning 200 Fluid były używane do otrzymywania emulsji typu o/w i w/o o stężeniu 0.2% obj. (v/v). Nie stosowano żadnej substancji powierzchniowo aktywnej do stabilizacji emulsji. Używana standardowa procedura otrzymywania emulsji typu o/w i w/o o stęż. 0.2% obj. przedstawia się następująco: Emulsje przygotowywano w kolbkach szklanych o objętości 100 ml. Do kolbki wlewano 0.1 ml jednej cieczy i 50 ml drugiej. Zawartość kolbki była mechanicznie wytrząsana przez okres około 1 minuty i następnie kolbkę wkładano do łaźni ultradźwiękowej na około 15 minut. W przypadku emulsji typu o/w kolbkę z mieszaniną wyjmowano następnie z łaźni ultradźwiękowej, wytrząsano mechanicznie przez około 30 sekund i później wkładano z powrotem do łaźni na następne 15 minut. Emulsji typu w/o nie poddawano tej powtórnej operacji mechanicznego wytrząsania i działania ultradźwięków.

Emulsje otrzymywano w kolbkach szklanych oczyszczanych według 2 procedur mycia oznaczanych w dalszym tekście jako procedura A i procedura B. W procedurze A kolbki były oczyszczane przy użyciu roztworu detergentu i chromianki. Po wstępnym obmyciu do kolbki wlewano roztwór detergentu - środka myjącego i umieszczano ją w łaźni ultradźwiękowej na kilka minut dla usunięcia ze ścianek resztek oleju silikonowego z wcześniejszego doświadczenia. Następnie kolbkę przemywano wielokrotnie wodą, a później wypełnioną wodą wkładano do łaźni ultradźwiękowej na 3 minuty. W kolejnym etapie kolbkę myto chromianką, a następnie wielokrotnie płukano wodą destylowaną. W wyniku tej procedury czyszczenia otrzymywano kolbkę po ściankach której krople wody rozpyływały się doskonale.

W procedurze B celowo nie przykładano wysiłków dla usunięcia filmu oleju silikonowego ze ścianek kolbki. Do mycia kolbek używano tylko roztworu detergentu - środka myjącego. Po umyciu roztworem detergentu kolbka była przemywana wielokrotnie wodą destylowaną. Wynikiem tej procedury czyszczenia było otrzymanie hydrofobowych ścianek kolbki, po

których krople wody destylowanej nie rozplýwały się.

Otrzymywane emulsje typu o/w i w/o charakteryzowano poprzez pomiary ich zmętnienia oraz poprzez wyznaczenie rozmiarów kropelek emulsji. Zmętnienie określano metodą spektrofotometryczną mierząc wielkość transmisji próbek otrzymanych emulsji. Jako odnośnika używano w pomiarach transmisji zawsze cieczy, która stanowiła fazę ciągłą w danej emulsji. A zatem w przypadku emulsji typu o/w odnośnikiem była woda destylowana, natomiast przy emulsjach typu w/o odnośnikiem był czysty olej silikonowy. Rozmiary kropelek emulsji były mierzone przy użyciu spektrometru PCS - Photon Correlation Spektrometry (spektrometria korelacji fotonowej). Istota tej metody polega na wyznaczaniu współczynnika dyfuzji  $D$  w oparciu o szerokość linii rozkładu częstotliwości rozproszenia światła laserowego wskutek efektu Dopplera, wywołanego brownowskimi ruchami cząstek. Rozmiar cząstek jest liczony z wartości współczynnika dyfuzji w oparciu o równanie Stokesa-Einsteina. Jednakże w przypadku emulsji mamy do czynienia nie z cząstkami stałymi lecz kroplekami cieczy i dlatego w obliczeniach stosowano w miejsce równania Stokesa równanie Hadamarda-Rybczyńskiego. Promień  $a$  kropelek emulsji liczono z zależności:

$$a = \frac{kT}{E \cdot 6\pi\mu} \left( \frac{1 + \alpha}{\frac{2}{3} + \alpha} \right) \quad (1)$$

gdzie  $k$  jest stałą Boltzmanna,  $T$  - temperaturą w skali bezwzględnej,  $D$  - współczynnikiem dyfuzji,  $\mu$  - współczynnikiem lepkości fazy ciągłej emulsji  $\alpha = \mu_s/\mu$ , gdzie  $\mu_s$  jest lepkością fazy zdyspergowanej (kropelek).

#### Wyniki i ich dyskusja

Stwierdzono, że własności otrzymywanych emulsji zależały wyraźnie od procedury czyszczenia kolbek, tzn. od zmian w hydrofobowo/hydrofilnych własnościach ścianek, a także od kolejności dodawania wody i oleju do kolbki. Wyniki pomiarów dla emulsji typu w/o są zestawione w Tabeli I.

Z Tabeli I widać, że przy zastosowaniu procedury A czyszczenia kolbek otrzymywano homogeniczne emulsje typu w/o o niskiej transmisji (18%). Przy zastosowaniu procedury B mycia kolbek otrzymywano emulsje typu w/o o transmisji 31-35%. Wyniki przedstawione w Tabeli I pokazują, że bardziej homogeniczne emulsje typu w/o były uzyskiwane, kiedy ścianki kolbek miały wyraźnie hydrofilny charakter (procedura A mycia). Różnice w transmisji emulsji otrzymanych w kolbkach mytych procedurą A i procedurą B jest związana także z faktem, że w emulsjach typu w/o

Tabela 1

Powstawanie i własności emulsji typu w/o

| Procedura mycia <sup>x</sup> | Kolejność dodawania cieczy            | Transmisja <sup>xx</sup> [%] | Średnica <sup>xx</sup> kropelek [μm] |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| A                            | 0.1 ml H <sub>2</sub> O + 50 ml oleju | 18 ± 3                       | 0.98 ± 0.07                          |
| A                            | 50 ml oleju + 0.1 ml H <sub>2</sub> O | 18 ± 3                       | 1.57 ± 0.06                          |
| B                            | 0.1 ml H <sub>2</sub> O + 50 ml oleju | 31 ± 3                       | 1.17 ± 0.21                          |
| B                            | 50 ml oleju + 0.1 ml H <sub>2</sub> O | 35 ± 3                       | 1.02 ± 0.22                          |

<sup>x</sup>Procedury mycia są opisane dokładnie w tekście

<sup>xx</sup>Podane są wartości średnie i odchylenia standardowe z co najmniej 3 niezależnych doświadczeń.

otrzymanych w kolbkach czyszczonych procedurą B zaobserwowano również obecność makrokropelek emulsji odwrotnej, tj. emulsji typu o/w. Jak widać z tabeli I (kolumna 4) nie stwierdzono wyraźnego wpływu procedury mycia kolbek na rozmiary kropelek wody w otrzymywanych emulsjach typu w/o. Kolejność dodawania wody i oleju miała pewien wpływ na wielkość kropelek otrzymywanych emulsji typu w/o w kolbkach mytych według procedury A (Tabela I, rząd pierwszy i drugi).

Wyniki pomiarów dla emulsji typu o/w są przedstawione w Tabeli II. Widać, że przy użyciu procedury A czyszczenia otrzymywano w kolbkach emulsje wykazujące wysoką transmisję rzędu 83%. Emulsje te były także heterogeniczne, ponieważ zaobserwowano w nich makrokrople emulsji odwrotnej typu w/o. Średnica otrzymywanych kropelek emulsji typu o/w była równa  $1.87 \pm 0.22 \mu\text{m}$ . Użycie kolbek oczyszczonych według procedury B mycia powodowało otrzymywanie homogenicznych emulsji typu o/w z bardzo małymi rozmiarami kropelek ( $\bar{d} = 0.36 \mu\text{m}$ ) i o niskiej transmisji (15%). W tym przypadku nie stwierdzono występowania makrokropelek emulsji odwrotnej. A zatem, dla uzyskania homogenicznej emulsji typu o/w o wysokim zmętnieniu (mała transmisja) i o małych rozmiarach kropelek, jest korzystnym użycie naczyń o ściankach wykazujących właściwości hydrofobowe.

Można wysunąć sugestię, że różnice obserwowane we własnościach emulsji otrzymywanych w kolbkach oczyszczanych przy użyciu procedur A i B mycia były spowodowane tym, że po zastosowaniu procedury B mycia niecała ilość detergentu - środka myjącego została odmyta ze ścianek

Tabela 2

Powstawanie i własności emulsji typu o/w

| Procedura mycia        | Kolejność dodawania cieczy                                            | Transmisja [%] | Średnica kropelek [ $\mu\text{m}$ ] |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| A                      | 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ + 0.1 ml olej + 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ | $83 \pm 3$     | $1.87 \pm 0.22$                     |
| B                      | 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ + 0.1 ml olej + 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ | $15 \pm 3$     | $0.36 \pm 0.02$                     |
| A + roztwór detergentu | 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ + 0.1 ml olej + 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ | $84 \pm 3$     | $2.00 \pm 0.36$                     |
| A bez wytrząsania      | 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ + 0.1 ml olej + 25 ml $\text{H}_2\text{O}$ | $94 \pm 3$     | $1.04 \pm 0.14$                     |
| A bez wytrząsania      | 0.1 ml olej + 50 ml $\text{H}_2\text{O}$                              | $54 \pm 3$     | $0.36 \pm 0.01$                     |

kolbek. Ten zaadsorbowany detergent mógłby działać jak emulgator i wpływać na tworzenie i własności otrzymywanych emulsji. Dla sprawdzenia tej hipotezy wykonano eksperymenty, w których kolbki umyte dokładnie według procedury A były następnie napełniane roztworem detergentu - środka myjącego, a później odmywane wielokrotnie wodą destylowaną. Czyli inaczej mówiąc bezpośrednio po procedurze A zastosowana została procedura B mycia kolbek. Wyniki tych doświadczeń przedstawione są w Tabeli II (trzeci rząd). Pokazują one, że własności emulsji typu o/w uzyskiwanych przy użyciu tej specjalnej procedury są takie same jak przy użyciu tylko procedury A czyszczenia kolbek. A zatem należy wykluczyć możliwość, że obserwowane różnice w emulgowaniu przy hydrofilnych procedura A mycia i hydrofobowych procedura B ściankach naczyń były spowodowane przez pozostające w układzie nie odmyte resztki detergentu.

Kolejnym dowodem, że hydrofilno-hydrofobowe własności ścianek naczyń odgrywają istotną rolę w tworzeniu emulsji są eksperymenty, których wyniki przedstawiono w dwóch ostatnich rzędach Tabeli II. W eksperymentach tych otrzymywano emulsje typu o/w w kolbkach umytych według procedury A. Emulsje otrzymywano przez poddanie mieszaniny wody i oleju silikonowego działaniu tylko pola ultradźwiękowego - nie stosowano mechanicznego wytrząsania. Jediną różnicą pomiędzy obiema seriami



doświadczeń, których wyniki przedstawiono w rzędach czwartym i piątym Tabeli II była zmieniona kolejność wlewania wody i oleju silikonowego do kolbek. Kiedy olej był wlewany jako pierwszy, tj. olej miał możliwość rozprzężenia się po ściankach naczyń i shydrofobizowania ich, wtedy uzyskiwano emulsję o rozmiarach kropelek  $0.36 \mu\text{m}$ , tj. takich samych jak w kolbkach o hydrofobowej powierzchni ścianek (patrz Tabela II, drugi rząd). Wlanie wody jako pierwszej cieczy miało niekorzystny wpływ na powstawanie emulsji typu o/w. Otrzymywane emulsje wykazywały małe zmętnienie transmisja 94% i zawierały kropelki o wyraźnie większych rozmiarach ( $\bar{d} = 1.04 \mu\text{m}$ ).

Wyniki doświadczeń opisanych powyżej pokazują wyraźnie, że hydrofobowo-hydrofilny charakter ścianek naczyń ma bardzo duży wpływ na właściwości uzyskiwanych emulsji typu o/w i w/o.

#### Podsumowanie

W badaniach nad otrzymywaniem rozcieńczonych emulsji stwierdzono, że właściwości otrzymywanych przez działanie ultradźwiękami emulsji typu o/w i w/o zależały w istotny sposób od hydrofilno-hydrofobowych właściwości ścian naczyń w którym wykonywano emulgowanie. Hydrofobowa powierzchnia ścian naczyń sprzyjała powstawaniu homogenicznych emulsji typu o/w o małych rozmiarach kropelek ( $\bar{d} = 0.36 \mu\text{m}$ ). Hydrofilna powierzchnia była korzystna przy otrzymywaniu emulsji typu w/o. Wynika stąd wniosek, że warunkiem sprzyjającym otrzymywaniu homogenicznych emulsji o małych rozmiarach kropelek jest dobra zwilżalność ścianek naczyń przez ciecz, która ma utworzyć fazę zdyspergowaną. A zatem w dyskusji mechanizmu powstawania emulsji pod działaniem ultradźwięków należy także uwzględnić wpływ hydrofilno-hydrofobowych właściwości ścian naczyń. Jako prawdopodobny mechanizm można przyjąć powstawanie lokalnie na ściankach naczyń cienkiego filmu z cieczy dyspergowanej. Film ten ulega następnie pod działaniem ultradźwięków rozerwaniu w kropelki poprzez mechanizm kawitacyjny lub destabilizujące działanie indukowanych fal powierzchniowych.

Praktyczną wskazówką wynikającą z opisanych doświadczeń jest wniosek, że przy przygotowywaniu emulsji odczynnika flotacyjnego w wodzie korzystnym będzie użyć naczyń o hydrofobowych ściankach, ponieważ będzie to sprzyjać otrzymaniu emulsji typu o/w o najmniejszych rozmiarach kropelek.

#### Podziękowanie

Autorzy dziękują Dr. T.G.M. van de Ven z McGill University, Montreal za pomoc i inspirujące dyskusje przy wykonaniu tej pracy.

## Literatura

1. J. Leja, "Surface Chemistry of Froth Flotation", Plenum Press, New York and London, 1982, pp. 224-228
2. J. Stachurski, E. Oruba, S. Sanak, Wzbogacanie i Utylizacja Kopalin, 3, 40 (1973)
3. E.S.R. Gopal, "Principles of Emulsion Formation", chap.1 in "Emulsion Science", P. Sherman (Ed.), Academic Press, London, New York, 1968, pp. 2-77
4. M.K.Li, H.S. Fogler, J. Fluid Mech., 88, 499 (1978)
5. J. Carrol, J. Lucassen, "Proc. Symposium on Theory and Practice of Emulsion Technology", Academic Press, London, New York, 1976, p.41
6. P. Becher, "Emulsions: Theory and Practice", Reinhold Publ. Corp. New York, London, Chap.7 (1957)
7. R.M. Dvoretzkaya, Kolloidn.Zh., 13, 432 (1952)
8. V.G. Benkovskii, M.D. Zavorokhin, Kolloidn.Zh., 14, 15 (1952)
9. P. Walstra in "Encyclopedia of Emulsion Technology", P. Becher (Ed.), Marcell Dekker, New York 1983, vol.1, chap.2

## ABSTRACT

Małysa E., Małysa K., 1988. Influence of the surface properties of the container walls on emulsion formation. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 263-271 (polish text).

Flotation reagent of very low solubility in water can be added to a flotation system as an emulsion and in that case the most advantageous, in respect to the reagent consumption, would be to have the emulsion in the smallest droplets possible. Results of investigations on water-oil (w/o) and oil-water (o/w) emulsion formations by ultrasonification are presented in the paper. It was found that o/w emulsions with the smallest droplet diameters were obtained when the container walls had a hydrophobic character. Hydrophilic surface of the container walls was better for the formation of w/o emulsions. Thus, the better the fluid dispersed wetted the container walls, the better were the emulsions obtained. It shows that a probable mechanism of emulsion formation by ultrasonification is the formation of a thin film locally on the flask walls of the liquid to be dispersed. Then, the film can be broken up as a result of cavitation or surface wave instabilities. A practical conclusion is that a hydrophobic surface of the container walls will be helpful in obtaining emulsions of the flotation reagents (o/w emulsions) with the smallest droplets.



## Содержание

Э.Малыса, К.Малыса, 1988, Влияние типа поверхности стенок сосуда на образование эмульсии. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 263-271.

Флотационный реагент, который является практически нерастворимым в воде, может добавляться во флотационную систему в виде эмульсии. Тогда, в соотношении к расходу реагента, лучше всего, чтобы капельки эмульсии были возможно маленькими. В работе представлены результаты исследований над образованием эмульсии типа масло-вода (м/в) и вода-масло (в/м) под влиянием ультразвуков. Определено, что эмульсии типа м/в с самыми маленькими капельками были образованы при гидрофобных стенках сосуда. Гидрофильные стенки являются лучшими при образовании эмульсии типа в/м. Итак, чем диспергированная жидкость лучше смачивала стенки сосуда, тем образовывалась лучшая эмульсия. Это указывает, что вероятный механизм образования эмульсии под влиянием ультразвуков состоит в образовании локально на поверхности стенок сосуда тонкой пленки из диспергированной жидкости. Далее наступает ее разрыв через кавитационный механизм или через дестабилизирующее действие поверхностных волн. Отсюда также возникает, что гидрофобная поверхность стенок сосуда будет способствовать образованию эмульсии флотационных реагентов (эмульсии типа м/в) с самыми маленькими капельками.