

Z. ADAMCZYK
Andrzej POMIĄŃSKI

Instytut Katalizy
i Fizykochemii Powierzchni PAN
Kraków

POMIARY SIŁ ADHEZJI I KINETYKI NISZCZENIA POKRYĆ SZLAMOWYCH

Wstęp

Osadzanie najdrobniejszych frakcji ziarnowych skały płonnej na powierzchniach minerałów użytecznych poddawanych wzbogacaniu flotacyjnemu, nazywane często zjawiskiem tworzenia pokryć szlamowych, wywiera ujemny wpływ na wydajność i selektywność tego procesu. Zapobieganie temu zjawisku miałoby duże znaczenie praktyczne i przyniosłoby znaczne efekty finansowe. Aby jednak w sposób celowy i skuteczny kontrolować stopień oszlamowania należy znać mechanizm i kinetykę tego procesu w warunkach dynamicznych, panujących w praktyce, a więc przy wystąpieniu intensywnych przepływów hydrodynamicznych. Nieodrowne staje się więc znalezienie metodyki badawczej, przy pomocy której w kontrolowany sposób można by wymuszać przepływ zawiesiny szlamowej i w sposób ilościowy mierzyć kinetykę tworzenia i niszczenia pokryć szlamowych, a także siłę adhezji cząstka szlamowa - kolektor.

W pracy niniejszej przedstawiamy wyniki pomiarów przeprowadzonych przy pomocy takiej metodyki [1], umożliwiającą ilościowe badanie kinetyki niszczenia pokryć szlamowych pod wpływem sił hydrodynamicznych, jak również efektów starzenia w roztworach elektrolitów i w powietrzu.

Materiały i metodyka pomiarów

Pomiary sił adhezji i kinetyki niszczenia pokryć szlamowych przeprowadzono dla cząstek węgla wapnia i siarczana baru, osadzonych na powierzchniach szkła i chalkozynu syntetycznego (Cu_2S). Do pomiarów tych zastosowano zmodyfikowaną aparaturę opartą na zasadzie wirującego dysku, opisaną szczegółowo w pracy [1]. Drugim etapem było naniesienie pokrycia przy małych obrotach dysku, a następnie, zazwyczaj przy znacz-

nie większych obrotach, badanie kinetyki zmywania osadzonych cząstek pod działaniem sił hydrodynamicznych wywieranych na cząstki poprzez strumień cieczy.

Zawiesiny CaCO_3 i BaSO_4 przygotowywano bezpośrednio przed pomiarem poprzez dyspergowanie przy użyciu drgań ultradźwiękowych odpowiednich naważek wąskich klas ziarnowych CaCO_3 lub BaSO_4 . Klasy te były otrzymane poprzez mielenie na sucho w młynie agatowym oraz rozfrakcjonowanie przy pomocy separatora powietrznego. W badaniach użyto cząstek CaCO_3 o średnich rozmiarach $1,2 \mu\text{m}$ oraz BaSO_4 o średnich rozmiarach $0,9 \mu\text{m}$. Wielkości te zostały wyznaczone na podstawie histogramów, które otrzymano na podstawie zdjęć z mikroskopu scannującego przy powiększeniu 6000x. Frakcje te charakteryzowały się małą polidyspersyjnością i np. dla CaCO_3 95 % ilości cząstek zawarte było w przedziale $0,8\text{--}2 \mu\text{m}$ (odchylenie standardowe $0,31 \mu\text{m}$). Dla BaSO_4 95 % ilości cząstek zawarte było w przedziale $0,5\text{--}1,5 \mu\text{m}$ (odchylenie standardowe $0,3 \mu\text{m}$). Cząstki BaSO_4 posiadały kształt zbliżony do kulistego, natomiast cząstki CaCO_3 posiadały kształty nieregularne, charakteryzujące się obecnością ostrych krawędzi.

Powierzchnie, na których następowało osadzanie cząstek stanowiły płytki z chalkozynu sztucznego, otrzymanego poprzez stopienie siarki elementarnej z miedzią według uprzednio opisanej metody [1] oraz płytki szklane. Metodyka pomiarów w przypadku doświadczeń prowadzonych przy użyciu dysków szklanych była następująca;

Dysk płukano kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie mieszaniną etanol-woda (50/50) i znów ciepłą wodą destylowaną. Dysk umieszczony w naczyniu pomiarowym poddawano przez 10 min. kondycjonowaniu w roztworze o składzie przesączu (tj. wodzie dwukrotnie destylowanej, nasyconej CaCO_3 lub BaSO_4 , zawierającej również odpowiednie odczynniki stosowane przy przyrządzaniu zawiesiny). stosując tę samą prędkość obrotową, jaka była przewidziana w pomiarze nalepiania. Często po wypłukaniu dysku przeprowadzano ślepią próbę tj. zliczano ilość cząstek osadzonych na dysku wskutek obecności obcych cząstek w roztworze płuczącym. Wielkości te stanowiły zazwyczaj 0,5–1 % ilości cząstek osadzonych w doświadczeniu. Następnie do naczynia, w którym znajdował się dysk wprowadzono zawiesinę sporządzoną bezpośrednio przed tym, w sposób następujący; naważkę odpowiedniego materiału (zazwyczaj 0,05–0,2 g) dyspergowano przy użyciu drgań ultradźwiękowych w 400 ml wody dwukrotnie destylowanej, zawierającej odpowiednie odczynniki. Stężenie liczbowe cząstek w sporządzonej zawieszynie wyznaczono przez bezpośrednie zliczanie w kalibrowanej komorze Bürkera, stosując mikroskop optyczny przy powiększeniu 650x.

Osadzanie cząstek trwało zazwyczaj 5–20 min. Po tym czasie do naczynka poriarowego wprowadzano roztwór płuczący (o składzie przesączu)

i płukanie kontynuowano przez okres 3-5 min. Następnie do naczynka wprowadzano odpowiedni roztwór stosowany w pomiarach zmywania. Czas zmywania wynosił zazwyczaj 10-30 min. a prędkość obrotowa w zmiennianiu była w zakresie 10-150 rad/s. W przypadku pomiarów efektów "starzenia" utworzone pokrycie kontaktowano przez odpowiedni czas z określonym roztworem w cieczy nieruchomej ($\omega = 0$), a następnie przeprowadzano pomiar zmywania przy odpowiednich obrotach dysku. Po zakończeniu pomiaru dysk płukano, suszono i wyznaczano ilość cząstek pozostających na powierzchni dysku poprzez zliczenie mikroskopowe (powiększenie 1000x) na przypadkowo wybranych obszarach na powierzchni dysku. Z uzyskanych w ten sposób wyników wyznaczono średnią, traktując ją jako miarę intensywności pokrycia. Liczba Reynoldsa, zdefiniowana dla wirującego dysku w sposób następujący;

$Re = \omega R d^2 / \nu$ (Rd jest promieniem dysku) wynosiła przy maksymalnej prędkości obrotowej (150 rad/s) około $3,5 \cdot 10^4$. Ze względu na to, że przepływ wokół wirującego dysku staje się burzliwy dopiero dla $Re > 10^5$, można przyjąć, że w przeprowadzonych doświadczeniach przepływ cieczy posiadał charakter laminarny.

W celu zbadania efektów starzenia w powietrzu przeprowadzono serię pomiarów, w których po naniesieniu pokrycia dysk suszono i zliczano ilość cząstek, a następnie starzono przez określony czas w atmosferze pozbawionej pyłów i przeprowadzano pomiar zmywania.

W przypadku chalkozynu sposób przygotowywania dysku był odmienny i polegał na długotrwałym szlifowaniu na papierach ściernych o malejącym ziarnie, a następnie na szlifowaniu przed każdym pomiarem przy użyciu proszku szlifierskiego (Al_2O_3) zwilżanego alkoholem etylowym. Ostatecznego polerowania dokonywano na tkaninie pozbawionej proszku, zwilżonej alkoholem a następnie wodą.

Wyniki pomiarów i dyskusja

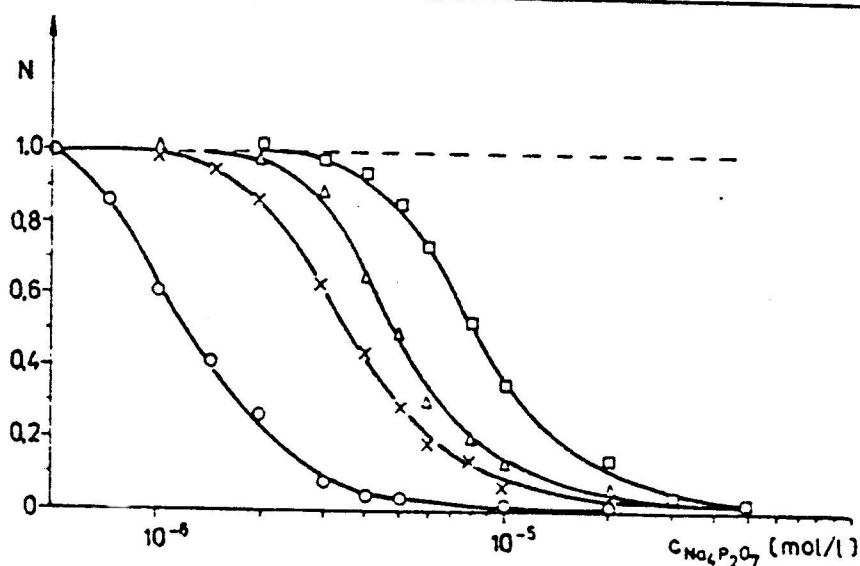
Zazwyczaj pomiary siły adhezji cząstka - płaszczyzna polegają na zastosowaniu siły zewnętrznej działającej na cząstkę, którą wyrzucić można np. poprzez zastosowanie szybkich wirówek [2]. Metoda ta nadaje się szczególnie dobrze do cząstek o znacznych rozmiarach tzn. 10-100 μm , dla których siła bezwładności przyjmuje dostatecznie duże wartości. Dla cząstek o rozmiarach mikronowych, ze względu na ich niezwykle małą masę, metoda oparta na zastosowaniu wirówek staje się mało efektywna, ze względu na konieczność stosowania znacznych obrotów, co nastręcza duże trudności aparaturowe. Dla tak drobnych cząstek w środowisku ciekłym duże znaczenie mają pomiary siły adhezji, polegające na zastosowaniu

ściągających pól prędkości cieczy, wywierających siły hydrodynamiczne na osadzone cząstki. Bardzo efektywna jest metoda oparta na zastosowaniu dwóch koncentrycznie osadzonych wirujących cylindrów [3]. Jednakże, geometria takiego układu, ze względu na znaczną krzywiznę powierzchni, jest niekorzystna, utrudniając znacznie przygotowanie powierzchni o odpowiedniej gładkości i zliczanie cząstek. Poza tym, przepływ hydrodynamiczny pomiędzy wirującymi cylindrami staje się niestabilny dla liczb Reynoldsa rzędu 10^2 - 10^3 . Wydaje się, że metodyka przez nas zastosowana, oparta na użyciu wirującego dysku do wymuszenia stycznego przepływu cieczy, jest pozbawiona tych wad i jest znacznie prostsza pod względem aparaturowym. Przepływ laminarny, jak wspomiano, jest zachowany aż do $Re \approx 10^5$, a fakt że powierzchnia, na której cząstki są zmywane jest płaska, znacznie ułatwia jej przygotowanie i zliczanie cząstek. Ponadto ze względu na to, że styczne składowe wektora prędkości cieczy wzrastają liniowo z odległością od środka dysku, można, przy użyciu odpowiednio dużego dysku, uzyskać w jednym pomiarze zależność pomiędzy ilością cząstek pozostających a przyłożoną siłą.

Wyniki pomiarów wyrażano zazwyczaj jako ułamek cząstek pozostających tj. $N = N_t/N_0$, gdzie N_0 jest ilością cząstek osadzonych uprzednio na tym samym obszarze, N_t jest ilością cząstek pozostających na dysku w danych warunkach. W literaturze radzieckiej [2] wartość N definiuje się jako tzw. liczbę adhezji. W pomiarach badano zależność N od prędkości obrotowej dysku, czasu starzenia utworzonego pokrycia, składu płuczącego - dodatku substancji powierzchniowo aktywnych i elektrolitów.

Na rysunku 1 przedstawiono zależność ilości cząstek $CaCO_3$ pozostających na dysku (liczby adhezji) od stężenia pirofosforanu sodu ($Na_4P_2O_7$), użytego jako środka dyspergującego. Na rysunku tym widać, że w przypadku gdy pirofosforan dodawany był do zawiesiny przed nalepieniem działał on znacznie skuteczniej jako dyspergator, w porównaniu z przypadkiem, gdy dodawany był do roztworu płuczącego po naniesieniu pokrycia. I tak, użycie roztworu $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l $Na_4P_2O_7$ praktycznie zapobiegało tworzeniu pokrycia, podczas gdy zmycie wcześniej naniesionego pokrycia wymaga użycia $Na_4P_2O_7$ o stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Należy zauważyć, że w tym przypadku stężenie $Na_4P_2O_7$ w przeliczeniu na 1 g $CaCO_3$ było niezwykle wysokie, gdyż masa cząstek nalepionych na dysku wynosiła około 10^{-6} - 10^{-5} g.

W tym przypadku wyrażanie stężenia $Na_4P_2O_7$ w przeliczeniu na 1 g fazy stałej traci sens praktyczny. Na rys. 1 widać, że starzenie naniesionego pokrycia w roztworach 10^{-3} mol/l $CaCl_2$ powodowało wzrost jego trwałości, co przejawiało się we wzroście stężenia $Na_4P_2O_7$ nieodzownego do zmycia utworzonego pokrycia. Efekty starzenia, aczkolwiek wyraźne, nie były jednak tak znaczne jak należałoby tego oczekiwać dla tak dużego



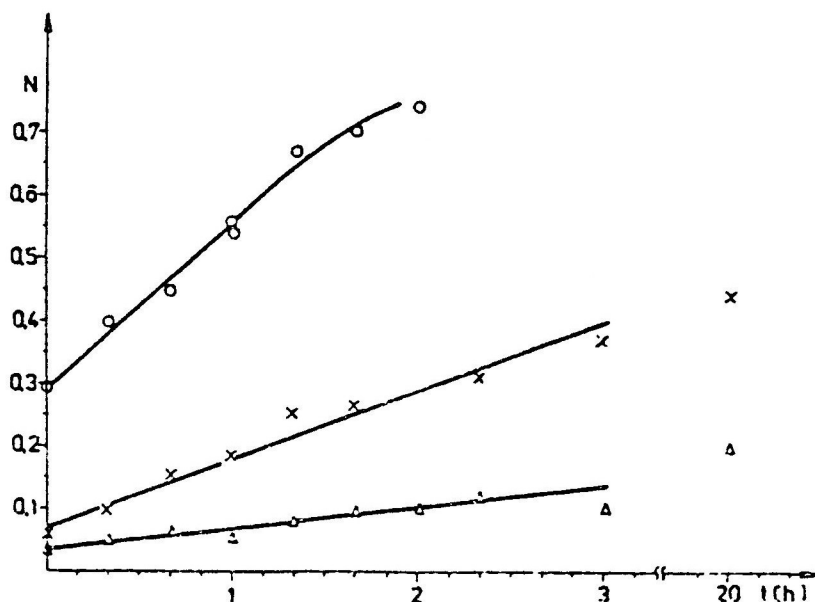
Rys. 1. Ułamek cząstek pozostających na dysku (liczba adhezji) N w zależności od stężenia pirofosforanu sodu w roztworze. Zawiesina CaCO_3 ($2 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3), dysk szklany. Nanoszenie pokrycia 10 min. przy $\omega = 16$ rad/s, zmywanie pokrycia 10 min. przy $\omega = 25$ rad/s.

o - pirofosforan dodawano przed nanoszeniem pokrycia, x - pirofosforan dodawano po naniesieniu pokrycia, Δ - naniesione pokrycie starzono w roztworze 10^{-3}M CaCl_2 , $\square$ - pokrycie starzono 20 h w roztworze 10^{-3}M CaCl_2 .

gich czasów kontaktowania jak 20 h, po którym ilości pirofosforanu koniecznego do spowodowania zniszczenia pokrycia wzrastała dwukrotnie. Zależności te przedstawione są wyraźniej na rys. 2.

Widzimy na tym rysunku, że dla czasów starzenia rzędu 3 h liczba adhezji N wzrasta z 5 % do 15 % dla roztworu płuczącego o stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l pirofosforanu sodu. Dla roztworu o stężeniu 10^{-5} mol/l pirofosforanu sodu wartość N wzrasta z 10 % do 40 % i odpowiednio dla roztworu 10^{-6} mol/l z 30 do 85 %. Należy podkreślić, że prędkości obrotowe zastosowane w procesie zmywania utworzonych pokryć były bardzo małe tj. rzędu 10 rad/s. Ze względu na to, że zawiesina CaCO_3 zastosowana w pomiarach jest w zasadzie polidispersyjna i cząstki posiadają kształt odbiegający od kulistego, ilościowo wyznaczenie siły adhezji cząstka-dysk jest niemożliwe.

Obliczenia przedstawione poniżej należy więc traktować jako oszacowanie rzędu wielkości umożliwiające tym niemniej wysunięcie istotnych wniosków. Wyznaczone na początku siły hydrodynamiczne działające na cząstkę osadzoną na dysku i wirującą wraz z nim. Składowe wektora prędkości cieczy radialna i kątowa, opisywane są następującymi wzorami, słusznymi



Rys. 2. Zależność N od czasu starzenia w roztworze 10^{-3} m CaCl_2 . Dysk szklany, zawieszina CaCO_3 , $2 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 w 10^{-3} m CaCl_2 . Nalepianie 10 min. $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 10 min. $\omega = 25$ rad/s

o - stężenie pirofosforanu w roztworze płuczającym wynosiło $5 \cdot 10^{-6}$ m,

x - stężenie pirofosforanu wynosiło 10^{-5} m,

Δ - stężenie pirofosforanu wynosiło $2 \cdot 10^{-5}$ m.

dla małych odległości od powierzchni do dysku;

$$v_r = 0,51 (\omega^{3/2} / \nu^{1/2}) r z \quad (1)$$

gdzie z jest odległością od powierzchni dysku, r jest położeniem radialnym cząstki

$$v_\theta = 0,616 (\omega^{3/2} / \nu^{1/2}) r z \quad (2)$$

Siła hydrodynamiczna F_h wywierana na cząstki umieszczone w jednorodnym polu ścinającym prędkości cieczy opisywanym przez wzory (1) i (2) wyraża się następująco;

$$F_h = V(a) 6\pi\eta a f_h \quad (3)$$

gdzie $V(a)$ jest prędkością cieczy dla odległości, równej promieniowi cząstki a , η jest lepkością dynamiczną cieczy, f_h jest bezwymiarowym czynnikiem korekcyjnym opisującym odchylenia od prawa Stokesa. Jego wartość obliczona w pracy [4] wynosi 1,70.

Ponieważ bezwzględna wartość wektora siły hydrodynamicznej działającej na cząstki wyraża się wzorem;

$$F_h = \sqrt{v_r^2(a) + v_\theta^2(a)} 6\pi\eta a f_h \quad (4)$$

wstawiając wyrażenia (1) i (2) dostajemy ostatecznie;

$$F_h = 0,8 \cdot 6\pi\eta a f_h \frac{\omega^{3/2}}{v^{1/2}} \pm r = 8,16\pi\eta a^2 \frac{\omega^{3/2}}{v^{1/2}} r \quad (5)$$

Wstawiając $\omega = 10 \text{ rad/s}$, $a = 0,65 \mu\text{m}$, $v = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $r = 1 \text{ cm}$, $\eta = 10^{-2} \text{ g/cm s}$, dostajemy;

$$F_h = 8,16\pi \cdot 10^{-2} (0,65 \cdot 10^{-4})^2 \frac{10^{3/2}}{0,1} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$$

Dla porównania obliczmy siłę oddziaływań dyspersyjnych cząstka - płaszczyzna, którą dla małych odległości można wyrazić następującym wzorem;

$$F_d = \frac{A_{123}a}{6h^2} \quad (6)$$

gdzie A_{123} jest stałą Hamakera, h odległością pomiędzy powierzchnią cząstki i płaszczyzną

przyjmując $A_{123} = 10^{-13} \text{ erg}$ dla odległości $h = 200 \text{ \AA}$

dostajemy

$$F_d = \frac{10^{-13} \cdot 0,65 \cdot 10^{-4}}{6(2 \cdot 10^{-6})^2} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$$

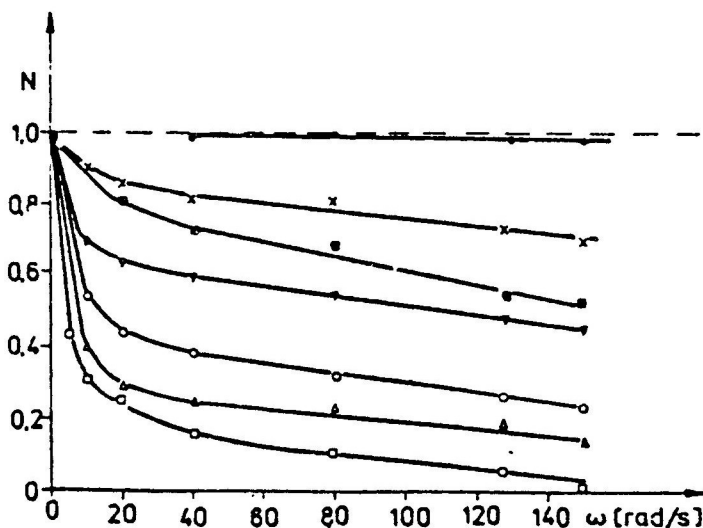
Dla $h = 100 \text{ \AA}$ mamy $F_d = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ dyn}$.

Zakładając, że siła adhezji równa jest sile hydrodynamicznej wyznaczonej uprzednio, możemy wysunąć wniosek, że równowagowa odległość pomiędzy cząstką a płaszczyzną dysku wynosi ok. 200 $\text{\AA}$ lub bardziej poprawnie, że nierówności powierzchniowe są tego rzędu. Siły związane z istnieniem podwójnych warstw elektrycznych posiadają niewielkie znaczenie dla stężenia pirofosforanu rzędu $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, wzrastając jednak dla wyższych stężeń pirofosforanu 10^{-5} mol/l wskutek ujemnego potencjału powierzchniowego cząstek CaCO_3 . Przejawia się to w tym, że wartość H maleje znacznie ze wzrostem stężenia pirofosforanu w roztworze płuczącym. Wyznaczone wartości siły adhezji dla cząstek CaCO_3 są stosunkowo nieznaczne, tak więc w warunkach intensywnego mieszania, tworzenie

pokryć szlamowych przez cząstki CaCO_3 wydaje się być utrudnione.

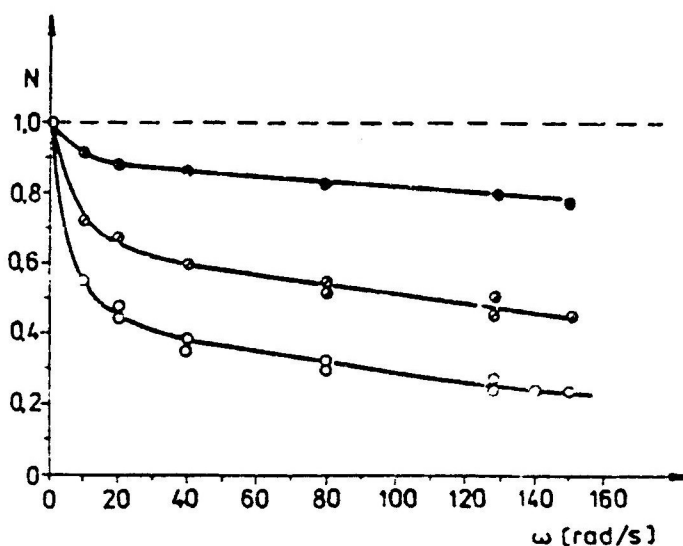
Znaczna odległość osadzonych cząstek CaCO_3 od powierzchni dysku 10 100-200 Å wyjaśniałaby fakt, że procesy starzenia polegające na przebudowie warstw elektrycznych, deformacji powierzchniowej, rekrytalizacji, są słabo zaznaczone.

Wyniki uzyskane dla zawiesiny BaSO_4 i dysku szklanego przedstawiono na rys. 3-6. Na pierwszym z nich przedstawiono zależność liczby adhezji od prędkości obrotowej dysku dla różnych składów roztworu używanego w trakcie zmywania cząstek. Jako roztwory płuczące stosowano 10^{-3} mol/l BaCl_2 , szkło wodne 0,04 g/l, pirofosforan sodu 10^{-4} mol/l oraz KCl o stężeniu 10^{-3} , 10^{-2} i 10^{-1} mol/l. Jak widać na tym rysunku redyspergowanie cząstek w roztworach 10^{-3} mol/l BaCl_2 praktycznie nie zachodzi nawet dla najwyższych stosowanych prędkości obrotowych - 150 rad/s. Wyniki uzyskane w przypadku roztworów KCl ilustrują bardzo ciekawe zjawisko, mianowicie w pewnym stopniu "odwracalne" tworzenie pokryć szlamowych przez cząstki BaSO_4 na szkło. Wzrost siły jonowej stężenie KCl powodował, że pokrycia ulegały praktycznie całkowitemu zmyciu przy prędkościach rzędu 40-60 rad/s.



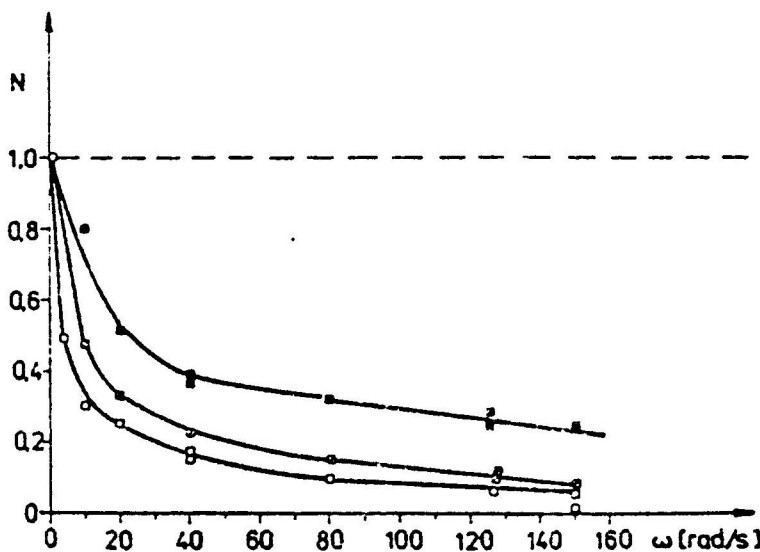
Rys. 3. Zależność N od prędkości obrotowej dysku ω . Dysk szklany zawieszona BaSO_4 10^{-3} m BaCl_2 o stężeniu $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 . Nałepianie 7 min, $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 20 min.

• - w 10^{-3} m BaCl_2 ; x - w H_2O dwukrotnie destylowanej, ■ - w roztworze 10^{-4} m $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ▼ - 0,04 g szkła wodnego na litr, o - w roztworze 10^{-3} m KCl, Δ - w roztworze 10^{-2} m KCl, □ - w roztworze 10^{-1} m KCl. Odczynnik dodawano po utworzeniu pokrycia.



Rys. 4. Zależność N od prędkości obrotowej ω dla różnych czasów starzenia w 10^{-3} m BaCl_2 . Dysk szklany, zawiesina BaSO_4 w 10^{-3} m BaCl_2 , stężenie zawiesiny $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 . Nałepianie 7 min. $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 20 min. w 10^{-3} m KCl .

● - czas starzenia 1 h, ○ - czas starzenia 30 min., o - czas starzenia 30 sec



Rys. 5. Zależność N od prędkości obrotowej ω dla różnych czasów starzenia 10^{-3} m BaCl_2 . Dysk szklany, zawiesina BaSO_4 o stężeniu $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 w 10^{-3} m BaCl_2 . Nałepianie 7 min. $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 20 min $\text{KCl } 10^{-1}$ m.

● - czas starzenia 20h, ◻ - czas starzenia 30min, ○ - czas starzenia 30sec

Wartość κ można wyznaczyć ze wzoru (dla 1,1 wartościowego elektrolitu);

$$\kappa^{-1} = (\epsilon kT / 8\pi e^2 c)^{1/2}$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym, i wartościowością jonu.

Przyjmując $\epsilon = 78$, $T = 293$ K, $c = 6,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($10^{-3} \text{ mol/l KCl}$) dostajemy;

$$\kappa^{-1} = \frac{78 \cdot 1,6 \cdot 10^{-16} \cdot 293}{8\pi (4,8 \cdot 10^{-10})^2 6,02 \cdot 10^{17}}^{1/2} = 100 \text{ \AA} (10^{-6} \text{ cm})$$

dla $c = 6,01 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (2x destylowana woda o $\text{pH} \sim 5$) mamy $\kappa^{-1} = 3100 \text{ \AA}$, dla roztworu $\text{KCl } 10^{-2} \text{ mol/l}$, κ^{-1} wynosi $35 \text{ \AA}$, a dla $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol/l}$, $10 \text{ \AA}$. Dla $\text{BaCl}_2 \text{ mol/l}$ $\kappa^{-1} = 63 \text{ \AA}$.

Potencjały powierzchniowe cząstek BaSO_4 oraz szkła w 10^{-3} BaCl_2 wynoszą odpowiednio $+28 \text{ mV}$ i -50 mV . Ze wzoru (7) dostajemy więc dla $h = 100 \text{ \AA}$;

$$F_e = 78 \frac{0,45 \cdot 10^{-4}}{6,3 \cdot 10^{-7}} \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{300} \frac{5 \cdot 10^{-2}}{300} \frac{\exp - 1,6}{(+\exp - 1,6)} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ dyn}$$

i $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ dyn}$ przy stałym ładunku

dla $h = 200 \text{ \AA}$ mamy $F_e = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$ dla stałego potencjału i $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$ przy stałym ładunku.

W $\text{KCl } 10^{-3} \text{ mol/l}$ mamy $\zeta_1 = +6 \text{ mV}$, $\zeta_2 = -55 \text{ mV}$ i ze wzoru (7) dostajemy w tym przypadku $F_e = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ dyny}$ przy stałym potencjale i $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ dyny}$ przy stałym ładunku dla odległości $h = 100 \text{ \AA}$. W roztworze KCl o stężeniu 10^{-1} mol/l mamy przy stałym potencjale i przy stałym ładunku dla $h = 100 \text{ \AA}$, $F_e = 3 \cdot 10^{-9} \text{ dyn}$. Dla $h = 50 \text{ \AA}$ dostajemy $F_e = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$ dla stałego ładunku i stałego potencjału.

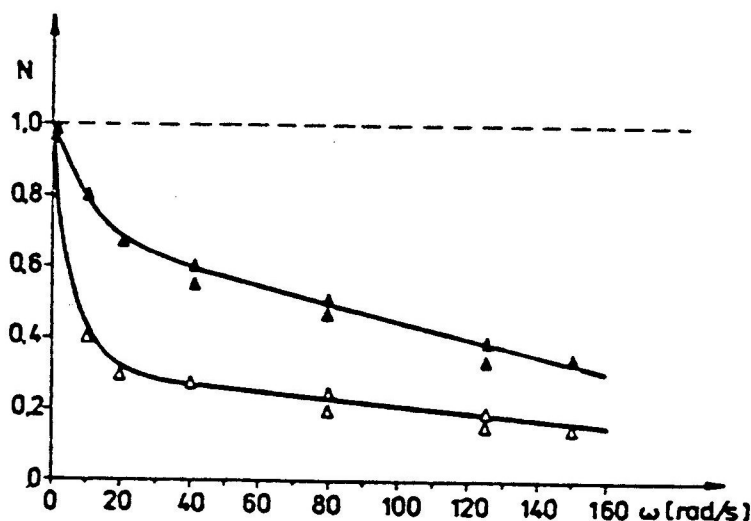
Jak widzimy na podstawie tych oszacowań przyjęcie hipotezy, że siły oddziaływań podwójnych warstw elektrycznych determinują w przypadku cząstek BaSO_4 , siłę adhezji, a przez to trwałość kontaktu cząstka - dysk, pozwala niemal w ilościowy sposób wyjaśnić zaobserwowaną zależność ilości cząstek pozostających na dysku od prędkości obrotowej (siły hydrodynamicznej). Równowagowa odległość cząstka - płaszczyzna wynosiła-by w przypadku BaSO_4 około $100 \text{ \AA}$, a więc znacznie mniej niż dla cząstek CaCO_3 a w przypadku dużej siły jonowej $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol/l}$ odległość ta powinna być nieco mniejsza $50-60 \text{ \AA}$, aby wyjaśnić obserwowane doświadczalnie zależności. Należy zauważyć, że zarówno założenie stałości poten-

cjażu jak i stałości ładunku w trakcie kontaktu daje praktycznie takie same wyniki ze względu na dużą wartość parametru $\tau = \kappa a$. Wyniki oparte na stałości potencjału wydają się być w nieco lepszej zgodności z danymi doświadczalnymi, jak należało tego oczekiwać ze względu na długie czasy kontaktu cząstka-płaszczyzna, umożliwiające zmianę ładunku powierzchniowego.

Wpływ czasu starzenia w różnych roztworach na siłę kontaktu cząstka-dysk przedstawiono na wykresach 4-6. Widzimy na tych wykresach, że starzenie pokrycia przez około 1 h powiększa liczbę cząstek pozostających na dysku niemal trzykrotnie dla $\omega = 125$ rad/s w roztworze 10^{-3} mol/l KCl. Efekt ten jest znacznie większy, niż w przypadku pokrycia tworzonoego przez cząstki CaCO_3 na szkle. Na podstawie przytoczonych wyników widzimy wyraźnie, że siła adhezji cząstki BaSO_4 - szkło jest niemal o rząd wielkości większa niż w układzie CaCO_3 - szkło. Efekt ten można wyjaśnić tym, że cząstki BaSO_4 posiadają kształty regularne zbliżone do kulistych, w przeciwieństwie do nieregularnych kształtów cząstek CaCO_3 . Powoduje to, że zarówno oddziaływania dyspersyjne jak i oddziaływania podwójnych warstw elektrycznych, szczególnie w roztworach o dużej sile jonowej, są znacznie większe w przypadku BaSO_4 . Poza tym ze względu na mniejszą odległość równowagową cząstka - dysk w przypadku BaSO_4 efekty starzenia, związane z przebudową warstw elektrycznych, rekrytalizacją, deformacjami powierzchniowymi itp. przebiegają szybciej. Efekty starzenia dobrze ilustruje rys. 6, na którym przedstawiono zależność liczby adhezji N od czasu kontaktowania pokrycia z roztworem 10^{-3} mol/l BaCl_2 . Efekt starzenia musi niewątpliwie prowadzić do wzrostu udziału pochodzącego od oddziaływań dyspersyjnych lub chemicznych gdyż "odwracalność" osadzania tzn. ilość cząstek zmywanych przy wzroście siły jonowej roztworu znacznie się zmniejsza w trakcie przedłużonego kontaktu z roztworem BaCl_2 . Oczywiście mogą tu również zachodzić zjawiska polegające na przebudowie warstewki powierzchniowej cząstek BaSO_4 wskutek adsorpcji jonów Ba^{2+} z roztworu, co powodować może wzrost ładunku powierzchniowego. Jednakże efekty takie, jak wykazały poprzednie doświadczenia, nie zwiększają ilości cząstek wiązanych "nieodwracalnie" lecz zwiększają jedynie siłę kontaktu.

Przeprowadzono pewną liczbę doświadczeń w celu zbadania wpływu kontaktowania utworzonego pokrycia z powietrzem atmosferycznym przed pomiarem siły adhezji. Jak widać na rys. 7 wyniki uzyskane w przypadku starzenia pokrycia w roztworze BaCl_2 10^{-3} mol/l, różnią się znacznie w granicach 50-100 % od wyników uzyskanych w przypadku kontaktowania utworzonego pokrycia z powietrzem w trakcie procesu starzenia. W tym drugim przypadku ilość cząstek pozostających na dysku przy tej samej prędkości obrotowej jest znacznie większa niż dla kontaktowania w roz-

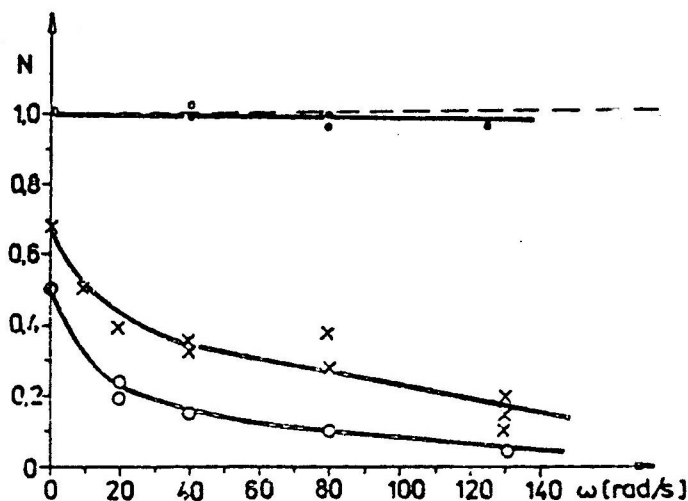
tworach wodnych. Efekt ten może być spowodowany bądź to wytwarzaniem ładunku powierzchniowego (elektryzowaniem) w trakcie starzenia (suszenia) bądź zmianą położenia cząstek w trakcie wysuszania osadu (pokrycie). Wyniki przedstawione na tym rysunku poddają w wątpliwość metodykę stosowaną przez Viassera [3] w przypadku pomiarów siły adhezji cząsteczek lateksów polistyrenowych, przy użyciu dwóch koncentrycznie osadzonych wirujących cylindrów. Stosowana przez niego metodyka, polegająca na zliczaniu cząstek na danym obszarze przed i po pomiarze zmywania, charakteryzowała się wprawdzie nieco większą precyzją, niż metoda stosowana przez nas ale posiadała znaczną wadę polegającą na tym, że zliczanie cząstek przed zmywaniem wiązało się z osuszeniem powierzchni i kontaktowaniem jej z powietrzem przez okres 15-20 min. Mogło to w znacznym stopniu wpływać na uzyskane wyniki. Należy podkreślić, że metodyka stosowana przez nas nie była obarczona tą wadą, gdyż zliczenia cząstek w pomiarach zmywania dokonywano tylko raz po zakończeniu każdego pomiaru. W niezależnych pomiarach wyznaczono ilość cząstek osadzonych na powierzchni dysku w tych samych warunkach co pomiary zmywania. Zakładano więc, że ilość cząstek przed pomiarem zmywania była równa średniej ilości cząstek osadzonych w danych warunkach.



Rys. 7. Zależność N od prędkości obrotowej ω . Dysk szklany, zawieszina BaSO_4 o stężeniu $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 w 10^{-3} M BaCl_2 . Nalepianie 7 min. $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 20 min.

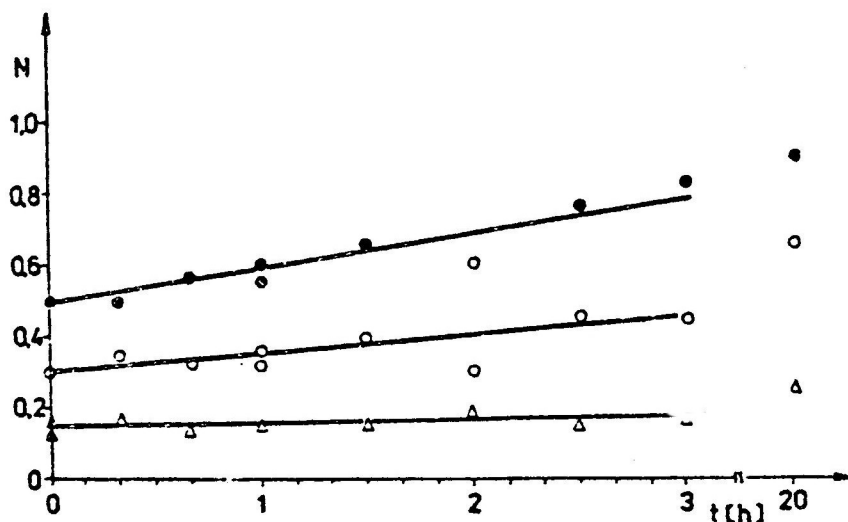
▲ - starzenie 15 min. w powietrzu, Δ - starzenie 15 min. w 10^{-3} M BaCl_2

Wyniki zmywania dla układu zawieszina BaSO_4 - dysk chalkozynowy przedstawiono na rys. 8, 9. Wyniki przedstawione na rys. 8 wskazują, że



Rys. 8. Zależność N od prędkości obrotowej ω . Dysk chalkozynowy, zawiesina BaSO_4 o stężeniu $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 w 10^{-3} m BaCl_2 . Nałepianie 10 min. $\omega = 16$ rad/s. Zmywanie 20 min.

• - w wodzie dwukrotnie destylowanej, x - w roztworze KCl 10^{-3} m, o - w roztworze KCl 10^{-2} m.



Rys. 9. Zależność N od czasu starzenia. Dysk chalkozynowy, zawiesina BaSO_4 o stężeniu $2,5 \cdot 10^7$ cząstek/ cm^3 w 10^{-3} m BaCl_2 . Nałepianie 10 min. $\omega = 16$ rad/s. Starzenie w roztworze 10^{-3} m BaCl_2 . Zmywanie 20 min., $\omega = 10,5$ rad/s.

x - w wodzie dwukrotnie destylowanej, o - w roztworze KCl 10^{-3} m, Δ - w roztworze KCl 10^{-2} m.

wytrwałość pokrycia szlamowego tworzonoego przez BaSO_4 na chalkozynie była znacznie mniejsza, niż analogicznego pokrycia tworzonoego na szkle, szczególnie w roztworach elektrolitów. Podobnie przedłużone kontaktowanie roztworem CaCl_2 (starzenie) pokrycia utworzonego przez BaSO_4 bardzo nieznacznie zwiększało siłę adhezji (rys. 9). Wiąże się to zapewne z faktem, że powierzchnia chalkozynu pomimo starannego polerowania, wykazuje z całą pewnością znacznie większy stopień nierówności powierzchniowych, których wielkość może być rzędu kilkuset Å, podczas gdy dla szkła wielkość ta jest rzędu 100 Å. Powoduje to znaczne zmniejszenie siły adhezji ze względu na osłabienie sił dyspersyjnych i sił związanych z istnieniem podwójnych warstw elektrycznych. Wydaje się więc, że praktycznych warunkach tzn. przy wystąpieniu intensywnych przepływów pokrycia szlamowe nie powinny się tworzyć na powierzchni chalkozynu przynajmniej dla cząstek szlamowych o rozmiarach rzędu mikrona.

Mniejsze natomiast cząstki np. glinokrzemianów o rozmiarach 0,1-0,3 μm mogłyby tworzyć w tych warunkach trwałe pokrycie.

Wnioski

Wyniki pomiarów przebiegu zmywania pokryw tworzonych przez cząstki BaSO_4 i CaCO_3 na powierzchniach dysków szklanych i chalkozynowych wykazują, że największa wartość siły adhezji występuje w układzie dysk szklany - cząstki BaSO_4 . Pokrycie to jest trwałe nawet w warunkach bardzo intensywnych przepływów. Pokrycia tworzono przez cząstki CaCO_3 na szkle lub cząstki BaSO_4 na chalkozynie są mało odporne na działanie stycznych sił hydrodynamicznych, co przejawia się w ich łatwym zmywaniu przy wzroście prędkości obrotowej. Redyspergowanie wcześniejsz utworzonego pokrycia wymaga znacznie większych ilości substancji dyspergujących pirofosforanu w porównaniu z ilościami zapobiegającymi tworzeniu pokrycia w przypadku dodawania dyspergatora do zawiesin przed procesem osadzania.

Pokrycia tworzono są początkowo przez wspomniane cząstki w sposób "odwracalny" tzn. wzrost siły jonowej roztworu powoduje zmywanie pokryw utworzonych wcześniej. Efekt ten można wyjaśnić przy założeniu, że siłę adhezji determinują w tym przypadku oddziaływania związane z istnieniem podwójnych warstw elektrycznych (ładunków powierzchniowych).

Przedłużono kontaktowanie utworzonych pokryw szklanych z roztworem powoduje wzrost siły adhezji cząstka - dysk, a także zmniejszenie ilości cząstek osadzonych w sposób odwracalny. Szczególnie silne efekty starzenia zaznaczone są w przypadku pokrycia cząstek BaSO_4 na szkle.

Kontaktowanie pokryw szlamowych z powietrzem powoduje znacznie silniejszy wzrost siły adhezji, niż w przypadku kontaktowania z roztworami

wodnymi w tym samym czasie.

Przedstawiona przez nas metodyka, oparta na zastosowaniu intensywnych przepływów hydrodynamicznych wywołanych wirowaniem dysku umożliwia ilościowy pomiar siły adhezji cząstka - dysk, a także pomiar efektywności działania substancji dyspergujących i elektrolitów oraz efektów starzenia. Może służyć z powodzeniem do przewidywania zachowania się pokryć szlamowych w warunkach praktycznych charakteryzujących się wystąpieniem intensywnych przepływów hydrodynamicznych.

LITERATURA

- [1] Z. Adamczyk, A. Pomianowski, *Powder Technology* **27**, 125 (1980).
- [2] A.D. Zimon, "Adhezja pyli i proszkow", *Chimiya*, Moskwa 1976.
- [3] J. Visser, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 664 (1976).
- [4] M.E. O'Neill, *Chem. Eng. Sci.* **23**, 1293 (1968).

MEASUREMENT OF THE ADHESION FORCE AND THE KINETICS SLIME COATING DESTRUCTION

Experimental results are presented concerning kinetics of slime coating removal formed by BaSO_4 particles (average size $0.9 \mu\text{m}$) and CaCO_3 ones (average size $1.2 \mu\text{m}$) on surfaces of glass and polished synthetic chalcosine (Cu_2S). A quantitative method has been used based on the rotating disc technique with microscopic determination of particle coating density. The flow field generated by the rotating disc (made of the above mentioned substances) and therefore the hydrodynamic force exerted on deposited particles can be varied within broad limits by changing the speed of rotation. The influence of flow intensity, ionic strength, and addition of dispersing agents on the kinetics of particle removal from surfaces has been studied.