

mgr inż. Krzysztof Jan Legawiec
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii
Materiałów Polimerowych i Węglowych

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego

Istotną grupę przemysłowych procesów przetwórczych stanowią te, których celem jest separacja cząstek ciała stałego rozproszonych w cieczy. Jako przykład można wskazać tu koagulację, flokulację oraz flotację – kluczowe elementy systemów procesowych wzbogacania rud metali, czy też oczyszczania wody. Sterowanie takimi procesami odbywa się poprzez modyfikację właściwości fizykochemii granic fazowych przy wykorzystaniu różnorodnych substancji chemicznych.

Pomimo nieustannego rozwoju wiedzy na tematy mechanizmów i metod prowadzenia wspomnianych procesów, na przestrzeni lat ujawniły się nowe i bardziej złożone problemy związane bezpośrednio z ich wydajnością. Jednym z tych problemów jest powstawanie na różnych etapach procesów przetwórczych drobnych cząstek ciała stałego, których separacja jest znacznie utrudniona z powodu ich niewielkich rozmiarów. Jest to istotne wyzwanie badawcze, bowiem tylko cząstki o określonym zakresie rozmiarów mogą zostać poddane procesom separacji, w tym w szczególności flotacji. Jednym ze znanych rozwiązań tego problemu jest agregacja cząstek z wykorzystaniem procesu flokulacji, co konwencjonalnie realizowane jest przy użyciu flokulantów jonowych. Substancje te są najczęściej pochodzenia syntetycznego, przez co nie ulegają tak łatwo procesom biodegradacji oraz mogą być szkodliwe dla organizmów żywych. Dlatego w niniejszej pracy postanowiono stworzyć i przebadать nowe odczynniki zdolne do agregacji drobnych cząstek ciała stałego, lecz oparte o najpowszechniej występujący biopolimer – celulozę.

Praca składa się z dwóch części. W części pierwszej dokonano oceny istniejącego stanu wiedzy w sposób umożliwiający krytyczną ocenę rozwiązań przyjętych w części badawczej. Omówiono zagadnienia związane z prowadzeniem procesów agregacyjnych w warunkach przemysłowych, a także kierunki poszukiwań zrównoważonych alternatyw dla obecnie stosowanych odczynników chemicznych. Następnie przedstawiono opis metod modyfikacji chemicznej włókien celulozy. W kolejnych rozdziałach scharakteryzowano naturę procesów agregacyjnych, a także omówiono podstawowe zagadnienia związane z termodynamiką układów dyspersyjnych.

Część badawcza rozpoczyna się od omówienia celów rozprawy doktorskiej które koncentrują się wokół hipotez głoszących, że aminowane nanostruktury celulozy (ANC) zwiększają stopień usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin oraz że mogą one korzystnie wpływać na stan granic fazowych w układzie gaz-ciało-stałe ciecz w ten sposób, że zwiększają one efektywność flotacji.

Pierwszy z rozdziałów badawczych dotyczy opracowania metody umożliwiającej otrzymanie ANC o różnej hydrofobowości i stopniu podstawienia aminą alifatyczną (DS). Funkcjonalizację celulozy prowadzono w dwuetapowej reakcji. Etap pierwszy polegał na regioselektywnym utlenianiu do celulozy 2,3-dialdehydowej przy użyciu nadjodanu sodu. Aby kontrolować zawartość aldehydów stworzono matematyczny model reakcji w oparciu o centralny plan kompozycyjny. Zmiennymi procesowymi była temperatura, stosunek molowy nadjodanu sodu do celulozy oraz czas. W ten sposób odnaleziono parametry reakcji, które pozwalają uzyskiwać DAC o zawartości aldehydów wynoszącej 1,5; 3,0 i 4,5 mmol·g⁻¹. Drugi etap obejmował redukcję grup aldehydowych do odpowiednich amin o różnej długości łańcucha alifatycznego (etylo-, butylo- i heksyloaminy) w obecności 2-pikolino boranu. Tak zmodyfikowane materiały dezintegrowano do rozmiarów nanometrycznych przy użyciu homogenizatora wysokociśnieniowego i scharakteryzowano technikami DLS, STEM/TEM, XRD, ¹H NMR, FTIR, ELS oraz przeprowadzono analizę elementarną dla dokładnej estymacji DS. Aby dowiedzieć się o zdolności do modyfikacji granic międzyfazowych zbadano nie tylko kąt zwilżania wodą filmów utworzonych z ANC, ale także określono swobodną energię powierzchniową metodą van Ossa. Efektem tych badań było opracowanie metody umożliwiającej uzyskiwanie ANC o kontrolowanej hydrofobowości w zakresie kąta zwilżania wodą od około 50° do 100°, średnio co 6,6° i o różnym potencjale elektrokinetycznym powierzchni, zależnym od DS.

W rozdziale drugim szczegółowo przebadano wpływ otrzymanych ANC na procesy agregacyjne w układzie dwufazowym ciecz-ciało stałe. Do badań tych użyto drobnych cząstek kwarcu oraz pirytu. Szczegółowo analizowano wpływ stężenia nanostruktur, DS, rodzaj podstawionej aminy oraz pH środowiska na efektywność zachodzącej flokulacji. Badania te przeprowadzono techniką SMLS, zaś morfologię otrzymanych flokuł obserwowano przy użyciu mikroskopu optycznego. Stopień usunięcia drobnych cząstek z roztworów oceniano na podstawie analizy wielkości transmitancji. Dyskusję dotyczącą mechanizmu procesu oparto o obliczenia na podstawie rozszerzonej teorii DLVO oraz pomiary potencjału elektrokinetycznego. W efekcie stwierdzono, że krytycznym czynnikiem determinującym efektywność adsorpcji ANC na powierzchni minerałów jest pH układu, co miało związek nie tylko z potencjałem powierzchni cząstek, ale także z zachowaniem grupy aminowej obecnej w strukturze ANC. W wyniku tych badań wykazano również, że wraz ze wzrostem DS wzmacniane są oddziaływania przyciągające pomiędzy cząstkami, co w optymalnie dobranym stężeniu wpływa na skuteczną flokulację zawiesin.

Ostatni etap prac dotyczył wpływu ANC na odpowiedź flotacyjną wytypowanych układów. W pierwszym etapie zbadano pianotwórczość roztworów ANC udowadniając, że nanomateriały te nie pełnią w układach funkcji speniaczy. Badania przeprowadzone w mikroflotowniku Hallimonda wykazały, że uzysk drobnych cząstek kwarcu można zwiększyć z około 15% do 60% stosując ANC o wysokim DS przy dawce 1 mg na gram minerału. W przypadku pirytu osiągnięto wzrost uzysku z 10 do 80% również po zastosowaniu nanostruktur o wysokim DS, lecz w wyższej dawce, wynoszącej 10 mg na gram minerału. Badania dotyczące efektywności tworzenia agregatu ciała stałego z pęcherzykiem powietrza przeprowadzono określając stopień pokrycia pęcherzyka. Najwyższe wartości tego parametru, wynoszące około 110° odnotowano w układach, w których obecne były nanostruktury celulozy 2,3-dibutyloaminowanej o najwyższym DS. Uzyskane wartości kąta pokrycia były proporcjonalne do uzysku flotacyjnego. Podobne tendencje obserwowano badając kąt zwilżania wodą pastylek odpowiednio kondycjonowanej nadawy flotacyjnej.

Otrzymane wyniki badań pozwalają na uzyskanie nowego obrazu wpływu ANC na granice fazowe oraz pozwalają uporządkować obecną, szczątkową, wiedzę na temat mechanizmu procesów na nich zachodzących. Pozwalają zauważyć, że ANC mogą znaleźć swoje miejsce jako odczynniki agregacyjne w procesach takich jak flokulacja oraz flotacja, w układach zawierających siarczki metali, co nie było przedmiotem żadnych z opisanych dotychczas w literaturze badań.