

# Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,  
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

---

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego przy różnym pH. Doświadczenia dla rozcieńczonej zawiesiny ciała stałego prowadzono z wykorzystaniem aparatu umożliwiającego skanowanie próbki i rejestrację światła przechodzącego oraz światła wstecznie rozproszonego na całej wysokości naczynia. Dedykowane oprogramowanie umożliwiło wyliczenie współczynnika niestabilności (TSI). Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny dla wartości pH poniżej naturalnego, tj. pH ok. 8,5. Badania potencjału dzeta łupka miedzionośnego potwierdzają zmniejszenie wartości potencjału wraz z obniżaniem pH roztworu, co powoduje koagulację oraz destabilizację zawiesiny. Wyższa wartość TSI przy pH powyżej 12 jest następstwem wytrącania wodorotlenków. Wykazano, że wzrost siły jonowej roztworu regulowanej NaCl powodował również zmniejszenie stabilności zawiesiny.

---

## WPROWADZENIE

W szczególnym przypadku układu dyspersyjnego, jakim jest zawiesina mineralna, na cząstkę ciała stałego zawieszoną w wodzie działają siły grawitacji, wyporu i oporu ośrodka. Im mniejsza jest średnica cząstek, tym bardziej znaczące stają się oddziaływania międzycząstkowe (koloidalne), a ich wielkość i jakość zależą w dużej mierze od właściwości powierzchniowych ciała stałego. Bardzo drobne cząstki nie podlegają już siłom grawitacji, ale ruchom Browna. W zawiesinach ziaren rozmiaru kilkunastu mikrometrów na cząstki działają zarówno siły grawitacji, jak i dyfuzyjne ruchy Browna. Zachowanie zawiesiny zależy również od właściwości roztworu wodnego, pH czy też stężenia obecnych jonów (Drzymała, 2009).

Oddziaływania międzycząstkowe można podzielić na trzy główne rodzaje: elektrostatyczne (podwójnej warstwy elektrycznej), dyspersyjne (Londona-van der Waalsa) i steryczne (wynikające z obecności np. polimeru czy surfaktantu). Według teorii DLVO o koagulacji decyduje bilans tych oddziaływań między cząstkami podczas ich zbliżenia. Na krzywej sumarycznych oddziaływań (zależność energii od odległości między cząstkami), będącą wynikiem obliczeń procesu koagulacji zgodnie z teorią DLVO, pojawia się bariera energetyczna oraz pierwsze i drugie minimum (Drzymała, 2009). Koagulacja może być procesem odwracalnym, jeśli zachodzi w drugim minimum, lub nieodwracalnym, jeśli zachodzi w pierwszym minimum energetycznym (Derjaguin, 1989).

Stabilność zawiesin można regulować przez zmianę pH roztworu i dodanie elektrolitu. Również obecność innych molekuł, takich jak hydrolizujące kationy, surfaktanty czy polimery a także precipitaty mogą wpływać na stabilność układu (Drzymała, 2009).

Można w pewnym stopniu przewidywać stabilność cząstek ciała stałego w wodzie, znając tak zwany potencjał dzeta, który jest pewnym przybliżeniem potencjału powierzchniowego wynikającego z obecności ładunku na powierzchni i tworzącej się podwójnej warstwy

elektrycznej. Zależy on silnie od pH oraz stężenia elektrolitu. Wartość potencjału dzeta (powyżej  $\pm 50$  mV) gwarantuje stabilność zawiesiny. Cząstki z małym potencjałem dzeta ( $\pm 10$  mV) tworzą niestabilne zawiesiny. Wartość pH, przy której potencjał dzeta jest równy zero nazywa się punktem izoelektrycznym, w okolicach tej wartości pH zawiesina jest niestabilna (Kosmulski, 2001).

Jest wiele technik badań stabilności zawiesin. Mogą to być metody wizualne lub analityczne z wykorzystaniem urządzeń, które są bardziej dokładne i wiarygodne. Jedną z tych technik jest wykorzystanie światła i oświetlanie nim próbki. Właśnie ta metoda z pomiarem światła wielokrotnie rozproszonego na cząstkach oraz przechodzącego przez próbkę jest wykorzystana w aparacie TurbiscanLAB (Formulation).

Celem pracy było zbadanie stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od pH zawiesiny oraz stężenia elektrolitu. W pracy wyznaczono również tak zwany współczynnik stabilności TSI oraz zmierzono potencjał dzeta cząstek łupka w różnym zakresie pH.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto oddzielonej na mokro, a następnie wysuszonej frakcji  $-40$   $\mu\text{m}$  łupka miedzionośnego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek ( $d_{50}$ ) wynosiła  $16,5$   $\mu\text{m}$ , a pierwszy ( $d_{10}$ ) i dziewiąty decyl ( $d_{90}$ ), odpowiednio  $3,2$  i  $45,5$   $\mu\text{m}$ . Analiza mineralogiczna wykazała w składzie łupka przeważający udział glinokrzemianów, dolomitu i kwarcu, a także minerały siarczkowe, głównie bornit (Bakalarz, 2012).

Działanie aparatu TurbiscanLAB opiera się na zasadzie wielokrotnego rozproszenia światła (MLS). Dioda emitująca wiązkę światła o długości fali  $\lambda=880$  nm, przechodzi przez celkę pomiarową na całej wysokości próbki. Podczas ustalonego na 15 minut programu, skanowanie próbki wykonywane były co 30 sekund. Program Turbisoft 2.0.0.33 tworzy wykresy procentowego udziału światła wstecznie odbitego BS (Backscattering) i przechodzącego T (Transmission) w funkcji wysokości fiolki (Bongono, 2010). Na podstawie danych zarejestrowanych w trakcie pomiaru, oprogramowanie również może wyświetlić kinetykę destabilizacji pomiarów zawartych w bieżącym pliku. Jest to najszybszy sposób porównania szeregu próbek między sobą. Kinetyki te otrzymuje się w oparciu o poniższe równanie porównujące wszystkie skany danego pomiaru do pierwszego na wybranej wysokości  $h$  dzieląc je przez całkowitą wysokość  $H$ , co daje tzw. współczynnik niestabilności TSI (ang. *Turbiscan Stability Index*) (Instrukcja TurbiscanLAB, 2013):

$$\text{TSI} = \sum_i \frac{\sum_h |\text{scan}_i(h) - \text{scan}_{i-1}(h)|}{H}. \quad (1)$$

W celu pozbycia się szumu pomiaru, oprogramowanie automatycznie wybiera najbardziej znaczące zmiany (do 12) i dopasowuje wielomianową krzywą do trajektorii zmiany stabilności próbki. Dla TSI globalnego nie trzeba nic definiować w programie. Obliczenie jest wykonane bezpośrednio w strefie pomiędzy dnem celki i meniskiem, czyli w obszarze całej próbki. Menisk jest wykrywany automatycznie, można też zmienić jego położenie ręcznie. TSI może przyjmować wartości od 0 do 100 (Wiśniewska i in., 2013). Im większy jest TSI tym większe zmiany zachodzą w próbce, a co za tym idzie większa niestabilność układu. Tak więc TSI czasami nazywany jest współczynnikiem niestabilności (Połowczyk, 2015).

W specjalnych szklanych celkach z zakrętką przygotowano kilka zawiesin łupka miedzionośnego ( $0,4$  g w  $20$   $\text{cm}^3$  wody dejonizowanej), następnie wyregulowano pH

w zakresie 4-12 przy użyciu roztworu NaOH lub HCl. Po zamieszaniu przez kilkakrotne obrócenie celki każdą z nich wstawiano do aparatu TurbiscanLAB i skanowano przez 15 minut. W kolejnej serii przygotowano zawiesiny łupka w  $10^{-3}$  do  $10^{-1}$  M roztworach NaCl i również skanowano je w aparacie TurbiscanLAB przez 15 minut.

Potencjał dzeta cząstek zawiesiny łupka zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Zasada działania urządzenia opiera się na obserwacji ruchu naładowanych cząstek w przyłożonym polu elektrycznym. W układzie tzw. mikroelektroforezy celka pomiarowa zaopatrzona jest na końcach w elektrody, do których przykładają się napięcie, a cząstki podążają w kierunku elektrod o przeciwnym znaku. Prędkość cząstek zależy od natężenia pola elektrycznego lub różnicy potencjałów oraz stałej dielektrycznej, lepkości cieczy i potencjału dzeta. Prędkość cząstek w jednorodnym polu elektrycznym zwana jest ruchliwością elektroforetyczną i powiązana jest z potencjałem dzeta równaniem Smoluchowskiego. W technologii tej używa się lasera i przetworników sygnału. Wiązka lasera przechodzi przez celkę i oświetla cząstki, na których się rozprasza, a sygnał z fotopowielacza trafia do korelatora. Wyznaczona funkcja korelacji pozwala na wyliczenie intensywności, z której następnie wyliczana jest ruchliwość i dalej potencjał dzeta (Instrukcja Zetasizer, 2000).

Około  $2\text{ cm}^3$  rozcieńczonej zawiesiny łupka o zadanym pH i sile jonowej wstrzykiwano do kapilarnej celki pomiarowej aparatu i w specjalnie dedykowanym programie PCS version 1.5 włączano pomiar. Wartość potencjału dzeta określano na podstawie pięciu pomiarów i wyliczano również odchylenie.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Kinetykę niestabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od pH pokazano na rys. 1. Zmianę wyraża współczynnik destabilizacji TSI liczony na podstawie sygnału światła przedstającego i wstecznie rozproszonego na całej wysokości próbki. Z kolei na rys. 2. przedstawiono wartości TSI dla zawiesin po 15 minutach od rozpoczęcia pomiaru. Warto wspomnieć, że pH naturalne zawiesiny, tj. zaraz po dodaniu wysuszonego wcześniej łupka do wody dejonizowanej, wynosiło ok. 8,6. Zwiększenie pH realizowano przez dodanie niewielkiej ilości roztworu NaOH, a obniżenie pH przez dodanie HCl. Z uwagi na skład łupka, który jest mieszaniną poliminerálną, obniżenie pH poniżej neutralnego było dość trudne z uwagi na roztwarzanie węglanów. Poza tym, pH zawiesin zmierzone na drugi dzień różniło się od zadanego, tj. wzrosło albo zmalało w kierunku pH naturalnego.

Obniżenie pH zawiesiny w stosunku do pH naturalnego (ok. 8.6) powodowało destabilizację zawiesiny (zwiększenie TSI). Zwiększenie pH nieznacznie zwiększało niestabilność, aż do pH 12.

Kinetykę destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od siły jonowej roztworu pokazano na rys. 3. Z kolei na rys. 4. przedstawiono wartości TSI dla zawiesin łupka w zależności od rosnącej siły jonowej po 15 minutach od rozpoczęcia pomiaru.

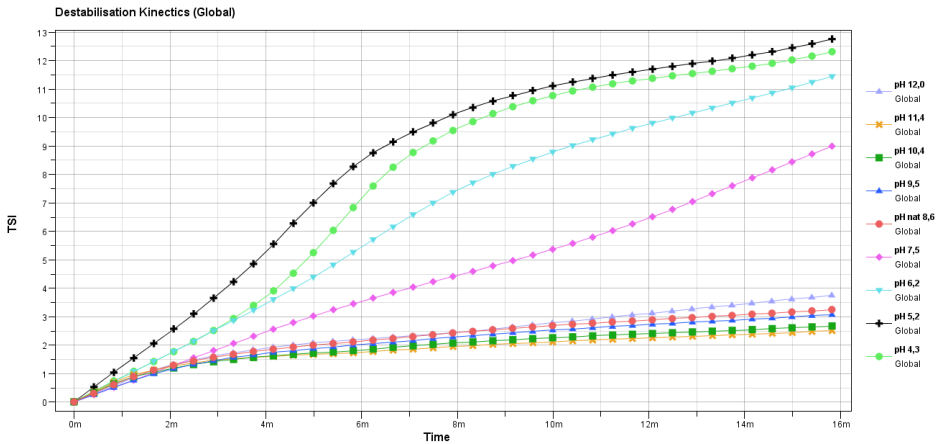
Przy sile jonowej  $10^{-3}$  M NaCl stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego praktycznie nie zmieniła się i TSI pozostało na poziomie ok. 3,5. Zwiększenie siły jonowej spowodowało zwiększenie TSI po 15 minutach do 8,5 i 10,5 odpowiednio dla  $10^{-2}$  i  $10^{-2}$  M NaCl, a co za tym idzie niestabilność zawiesiny.

Kruszak i Drzymała (2014) również badali koagulację drobnej frakcji łupka miedzionośnego. Otrzymali oni największe szybkości opadania granicy mętności w niskich oraz wysokich pH zawiesin. Tłumaczyli to położeniem punktu izoelektrycznego w niskim pH, w okolicy którego następuje najszybsza koagulacja zawiesin, oraz obniżeniem ładunku na granicy między powierzchnią łupka i wodą w wyniku wytrącania wodorotlenków przy

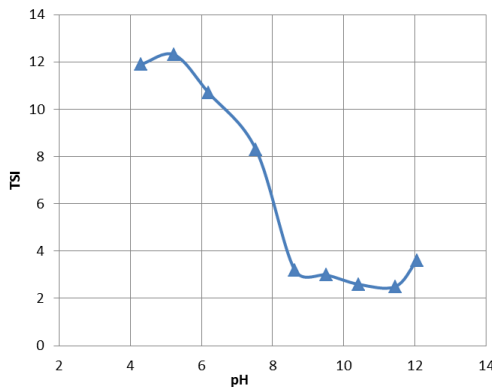
wysokich pH. Podobną zależność prędkości opadania granicy mętności od pH, ale w wodzie technologicznej, opisał Michalski (2016).

Warto zauważyć, że przebieg kinetyki destabilizacji zawiesiny łupka w zależności od pH i siły jonowej roztworu wskazuje na koagulację, która jest odwracalna, jeśli np. zawiesina zostanie intensywnie wymieszana, jak to miało miejsce przed pomiarem w aparacie Turbiscan. Przez pierwsze minuty wszystkie krzywe kinetyki destabilizacji praktycznie pokrywają się. Dopiero po pewnym czasie, kiedy cząstki ulegną ponownemu połączeniu w wyniku koagulacji (w niskim pH lub wysokiej sile jonowej) obserwowany jest wzrost TSI, czyli niestabilności zawiesiny. Porównując krzywe kinetyki destabilizacji wynikającej z koagulacji oraz jako następstwo efektywnej flokulacji opisaną w pracy Polowczyk (2016b) widać różnicę przebiegów właśnie w pierwszych minutach pomiaru. Również koagulacja hydrofobowa, jako skutek agregacji wywołanej adsorpcją surfaktantów przebiega inaczej (Polowczyk, 2016c).

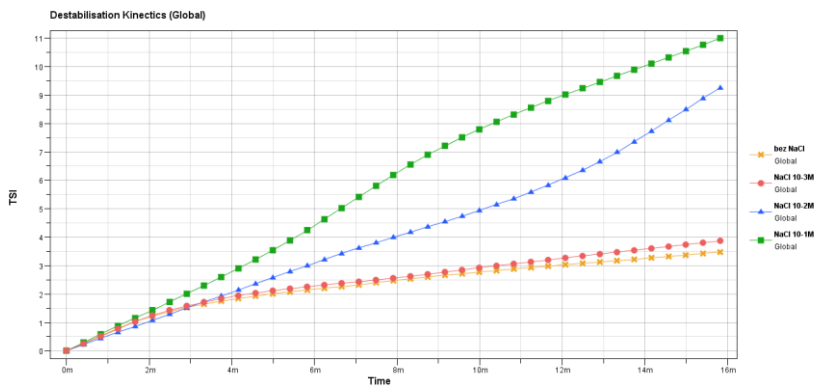
Potencjał dzeta łupka miedzionośnego zmierzono w zależności od pH zawiesiny w wodzie dejonizowanej. Wyniki pokazano na rys. 5.



Rysunek 1. Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od pH

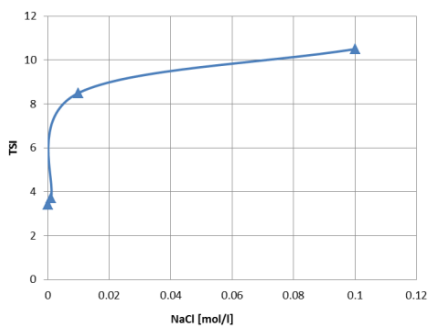


Rysunek 2. Współczynnik destabilizacji zawiesiny (TSI) łupka miedzionośnego w zależności od pH



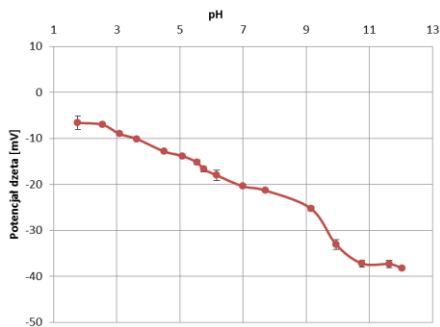
Rysunek 3.

Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od siły jonowej



Rysunek 4.

Współczynnik destabilizacji zawiesiny (TSI) łupka miedzionośnego w zależności od siły jonowej



Rysunek 5.

Potencjał dzeta łupka miedzionośnego w zależności od pH

Łupek jest mieszaniną polimineralną. Jego główny składnik to glinokrzemiany, węglany (głównie dolomit) i krzemionka, ale również minerały siarczkowe i pewna ilość skaleni i kalcytu. Tak więc zmierzony potencjał jest w pewnym stopniu wartością wypadkową. Przebieg zmian potencjału dzeta łupka ze zmianą pH pokrywa się mniej więcej co do wartości z wynikami otrzymanymi przez Penga i Drzymałę (2014) do pH ok. 5. Jednak dla niższych

wartości pH nie otrzymano wartości dodatnich potencjału i nie zlokalizowano punktu izoelektrycznego, który autorzy wyznaczyli na pH iep 3.5. Może być to związane ze sposobem przygotowania zawiesiny. Autorzy używali łupka niesuszonego. W niniejszych badaniach użyto wysuszonego łupka i następnie zdyspergowanego w wodzie.

## WNIOSKI

Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny łupka miedzionośnego dla wartości pH poniżej naturalnego. Badania potencjału dzeta łupka miedzionośnego potwierdzają zmniejszenie wartości potencjału wraz z obniżaniem pH roztworu, co powoduje koagulację oraz destabilizację zawiesiny. Wyższa wartość TSI w środowisku silnie alkalicznym jest następstwem wytrącania wodorotlenków w pH powyżej 12. Wzrost siły jonowej roztworu (NaCl) powodował również zmniejszenie stabilności zawiesiny. Jest to wynikiem kompresji podwójnej warstwy elektrycznej.

## PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

## LITERATURA

- BAKALARZ A., 2012. *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji mineralów siarczkowych*. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw.
- BONGONO J., AZEMA N., JOHANNET A., GAUDON P., 2011. *Determination of the characteristics of agglomerates in aqueous suspensions using nonlinear optimization*. Powder Technol. 208, 271-274.
- DERJAGUIN B.V., 1989. *Theory of stability of colloids and thin films*. Consultants Bureau, New York.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 392-444.
- INSTRUKCJA TURBISCANLAB, 2013. *Instrukcja użytkowania urządzenia oraz programu TurbiSoft 2.0.0.33*, grudzień 2013, Formulation SA, L'Union, Francja.
- INSTRUKCJA ZETASIZER, 2000. *Instrukcja użytkowania urządzenia Zetasizer 2000/3000 oraz programu PCS v.1.5*, maj 2000, Malvern Instruments Ltd., Malvern, Wielka Brytania.
- KOSMULSKI M., 2001. *Chemical properties of material surfaces*. Marcel Dekker, New York, 65-82.
- KRUSZAKIN K.B., DRZYMAŁA J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. w Łupek miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-32.
- MICHALSKI M., 2016. *Stabilność zawiesiny wodnej łupka miedzionośnego w obecności wody kopalnianej*. Praca dyplomowa, opiekun J. Drzymała, WGGG, PWr., Wrocław.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. w Łupek miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60.
- POŁOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2015. *Stability of three-phase water-particle-oil systems*. Chem. Eng. Technol. 38 (4), 715-720.
- POŁOWCZYK I., 2016a. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. w Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- POŁOWCZYK I., 2016b. *Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego*. w Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 50-57.
- WIŚNIEWSKA M., TERPIŁOWSKI K., CHIBOWSKI S., URBAN T., ZARKO V.I., GUN'KO C., 2013. *Effect of polyacrylic acid (PAA) adsorption on stability of mixed alumina - silica oxide suspension*. Powder Technol. 233, 190-200.