

Potencjał dzeta łupka miedzionośnego w wodnych roztworach kolektorów oraz spieniaczy

Mateusz Kruszelnicki*, Izabela Polowczyk*, Przemysław B. Kowalczyk*****

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

** Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii

*** Norwegian University of Science and Technology, Department of Geoscience and Petroleum

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących potencjału dzeta łupka miedzionośnego w wodzie oraz wodnych roztworach kolektorów – dodecylosiarczanu sodu (SDS) i chlorowodoru dodecyloaminy (DDA) oraz spieniaczy – metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru butyloowo-trójpropylenoglikolowego (TPnB). Pomiary wykonano dla łupka przed i po ługowaniu węglanów kwasem siarkowym. Wyznaczono także izotermy adsorpcji użytych kolektorów. Stwierdzono, że największy wpływ na wartość potencjału dzeta łupka mają kolektory, dla których wielkość tejże zmiany rośnie wraz ze wzrostem stężenia. W przypadku spieniaczy nie stwierdzono ich wpływu na potencjał ζ .

Wprowadzenie

Mieszaninę flotacyjną można rozpatrywać jako pewnego rodzaju układ dyspersyjny, w którym fazą rozproszoną są cząstki minerału, zaś ośrodkiem dyspersyjnym woda, często w postaci roztworu różnego rodzaju odczynników flotacyjnych (Gaudin, 1963). W większości układów dyspersyjnych powierzchnia rozproszonych cząstek stałych obdarzona jest ładunkiem elektrycznym. Związane jest to z dysocjacją grup jonowych cząsteczek obecnych na powierzchni cząstki a także procesem adsorpcji jonów pochodzących z fazy wodnej, czy też jonowych surfaktantów na powierzchni międzyfazowej. Dodatkowo zachodzą mogą procesy wydzielania jonów przez minerał a także ich wymiana z fazą wodną (Pięgoń i Ruziewicz, 2005). W wyniku tych procesów dochodzi do wytworzenia podwójnej warstwy elektrycznej (ewp). Według teorii Sterna podwójna warstwa elektryczna złożona jest z wewnętrznej nieruchomej warstwy jonów, o ładunku przeciwnym do ładunku powierzchni, zaadsorbowanej na powierzchni ziarna oraz zewnętrznej utworzonej przez przeciwnie naładowane jony, które równoważą ładunek warstwy wewnętrznej (Thomas i in., 2013). W czasie ruchu cząstki względem roztworu część ewp porusza się wraz z nią. Tworzy się wówczas płaszczyna poślizgu, rozdzielająca tę warstwę na część trwale związaną z cząstką oraz nieruchomą warstwę dyfuzyjną. Różnica potencjału między płaszczyną poślizgu a głębią roztworu określana jest jako potencjał dzeta (Bhattacharjee, 2016). Potencjał dzeta jest jedną z podstawowych wartości charakteryzujących granicę faz ciała stałe-ciecz. Wartość i znak potencjału dzeta warunkują procesy adsorpcji jonowych kolektorów na powierzchni ziaren minerałów w procesie flotacji (Thomas i in., 2013). Adsorpcja jonowych związków powierzchniowo czynnych na powierzchni ciała stałego zachodzi dzięki występowaniu różnego rodzaju oddziaływań między jonową „głową” surfaktantu a powierzchnią ciała stałego, na którym następuje adsorpcja. W przypadku cząstki o powierzchni hydrofilowej, cząsteczki

surfaktantu adsorbują się częścią hydrofilową na jego powierzchni. Ich „ogon” skierowany jest ku roztworowi, przez co nadają one w ten sposób cząstce charakteru hydrofobowego.

Proces ługowania łupka miedzionośnego kwasem siarkowym opiera się o selektywny rozkład minerałów węglanowych (CaCO_3 i MgCO_3) zawartych w materiale skały płonnej. Minerale te tworzą z miedzionośnymi składnikami rudy zrosty, które w znacznym stopniu wpływają na stopień uzysku miedzi w koncentracji flotacyjnym. W wyniku reakcji węglanów z kwasem siarkowym, następuje ich rozkład i uwolnienie minerałów miedzi. Produktem tego procesu są: gips krystaliczny, siarczan magnezu oraz dwutlenek węgla (Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2006).

Celem niniejszej pracy było zbadanie zmiany potencjału dzeta łupka miedzionośnego w zależności od pH w wodzie destylowanej oraz wodnych roztworach kolektorów – dodecylosiarczanu sodu i chlorowodoru dodecyloaminy oraz spieniaczy – metyloizobutylokarbinolu i eteru butyloowo-trójpropylenoglikolowego. Pomiar wykonano dla łupka przed i po ługowaniu węglanów kwasem siarkowym. Wyznaczono również izotermy adsorpcji użytych surfaktantów na powierzchni ziaren łupka.

Część eksperymentalna

Pomiar potencjału dzeta łupka miedzionośnego wykonano w wodzie destylowanej oraz wodnych roztworach odczynników o stężeniach: 1, 10, 100, 1000 mg/dm^3 w zakresie pH ok. 2–12. Jako odczynników flotacyjnych użyto kolektorów – surfaktantu kationowego chlorowodoru dodecyloaminy (DDA) i anionowego dodecylosiarczanu sodu (SDS) charakteryzujących się tą samą długością łańcucha (C_{12}) oraz spieniaczy – metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru butyloowo-trójpropylenoglikolowego (TPnB). Materiałem do badań była frakcja łupka miedzionośnego typu M o uziarnieniu $<40 \mu\text{m}$, pochodząca z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

Do pomiaru potencjału dzeta przygotowywano zawiesiny 0,010 g łupka w 25,0 cm^3 roztworu. Próbkę umieszczono na mieszadle magnetycznym (500 obr./min) i następnie poprzez wkraplanie roztworów wodorotlenku sodu lub kwasu solnego nastawiano wartość pH roztworu. Po ustabilizowaniu się pH pobierano próbkę o objętości ok. 2 cm^3 , którą wprowadzano do analizatora Zetasizer 2000 (Malvern). Wartość potencjału dzeta określano na podstawie pięciu kolejnych pomiarów. Zasada działania analizatora została opisana w pracy Polowczyk (2016a).

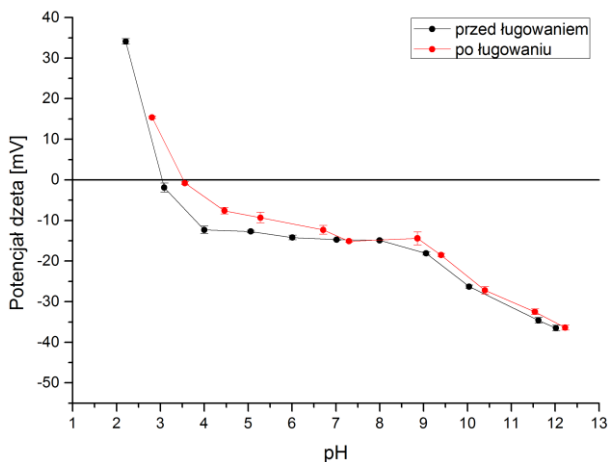
W analogiczny sposób zmierzono potencjał dzeta łupka poddanego procesowi ługowania kwasem siarkowym. Proces ługowania łupka przeprowadzono dodając do próbki łupka o masie 1,000 g ilość kwasu siarkowego (95%) stanowiącą 75% maksymalnego zapotrzebowania na rozkład węglanów $\text{Z}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}}$. Proces ługowania został dokładnie opisany w pracy Łuszczkiewicza i Chmielewskiego (2006).

Do wyznaczenia izotermy adsorpcji wykorzystano metodę miareczkowania dwufazowego woda–chloroform w obecności wskaźnika mieszanego bromku dimidowego z błękitem disulfinowym (POCH). Dokładny opis metody zawarty jest w pracy Polowczyk (2016b) Sporządzono 50 cm^3 zawiesiny 0,020 g łupka w roztworach surfaktantu o stężeniach 25, 100, 250, 500, 750 i 1000 mg/dm^3 . Następnie mieszano je przez 24 godziny. Po tym czasie zawiesiny przesączono i z otrzymanych supernatantów pobrano próbki, w których oznaczono stężenie surfaktantu po adsorpcji.

Zdjęcia próbek łupka nieługowanego i ługowanego kwasem siarkowym wykonano w świetle przechodzącym pod mikroskopem optycznym AxioImager.M1 (Zeiss).

Wyniki badań i wnioski

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian wartości potencjału dzeta w zależności od pH dla łupka miedzionośnego w wodzie destylowanej. Dla łupka przed ługowaniem pokrywa się on w znacznym stopniu z wynikami uzyskanymi przez Penga i Drzymałę (2014). Punkt izoelektryczny (iep) badanego łupka występuje przy pH ok. 3,0, a więc nieznacznie odbiegając od wartości wyznaczonej przez wspomnianych autorów (pH iep 3,5). Proces ługowania nie wywarł znaczącego wpływu na przebieg potencjału ζ . Nastąpiło przesunięcie iep do wartości pH ok. 3,5.



Rys. 1. Potencjał dzeta łupka miedzionośnego przed i po ługowaniu w wodzie w zależności od pH

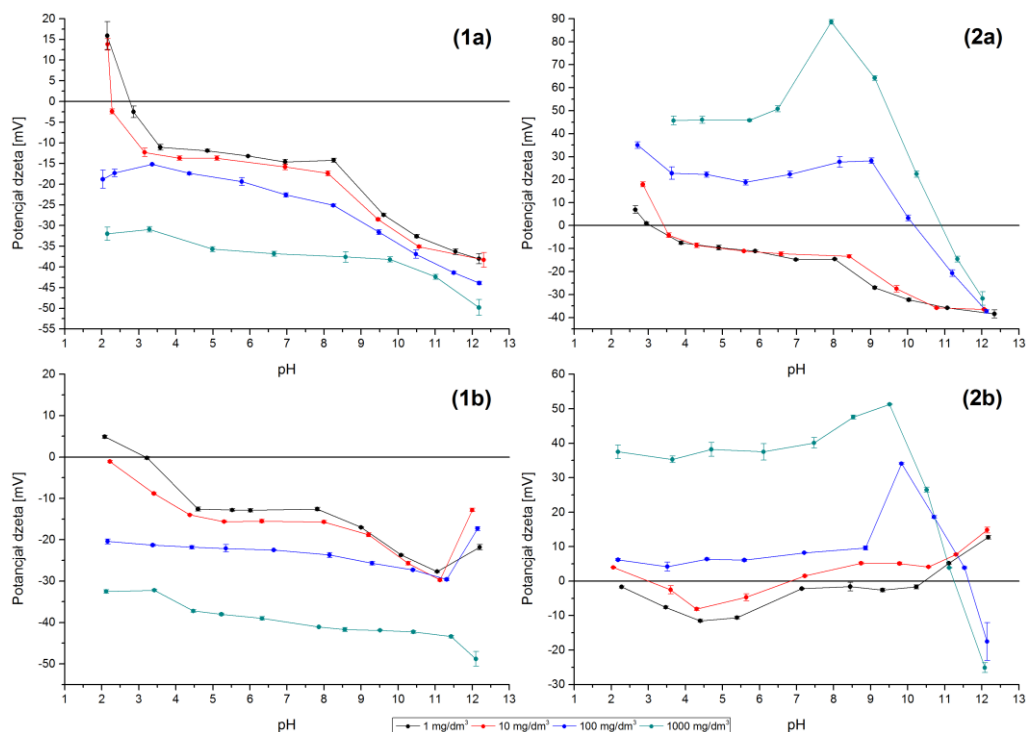
Zależność potencjału dzeta cząstek łupka nieługowanego i ługowanego z użyciem kwasu siarkowego od stężenia zastosowanych kolektorów w funkcji pH roztworu przedstawiono na rys. 2.

Kolektory SDS i DDA z uwagi na swój jonowy charakter wpływają na wartość potencjału ζ łupka. Wielkość tej zmiany względem łupka w wodzie rośnie wraz ze wzrostem stężenia użytego odczynnika. Dla niskich stężeń, tj. 1 i 10 mg/dm³ wpływ surfaktantu na potencjał dzeta jest niewielki. Jego wartości różnią się nieznacznie od tych dla łupka w czystej wodzie. Jednakże dla stężeń 100 i 1000 mg/dm³ zaobserwować można silny wpływ kolektora na wartość potencjału dzeta. SDS jako surfaktant anionowy powoduje wzrost wartości potencjału ζ w kierunku wartości ujemnych. DDA natomiast w kierunku wartości dodatnich. W przypadku chlorowodoru dodecyloaminy zauważalny jest znaczny przyrost wartości potencjału dzeta dla pH w okolicy 7–9 dla stężeń 100 i 1000 mg/dm³.

W przypadku łupka poddanego ługowaniu, przebieg zależności potencjału dzeta od pH dla SDS w znacznym stopniu pokrywa się z przebiegiem wyznaczonym dla łupka przed ługowaniem. Różnicę można zaobserwować po przekroczeniu wartości pH ok. 11. Znaczne różnice w zależności potencjału dzeta od pH zaobserwowano dla łupka ługowanego w roztworze DDA. Różnice te mogą wynikać pośrednio z obecności jonów Ca²⁺ z siarczanu wapnia powstałego w procesie ługowania, który nie został całkowicie usunięty z próbki łupka po procesie ługowania. Obecność tychże jonów powoduje wzrost siły jonowej roztworu

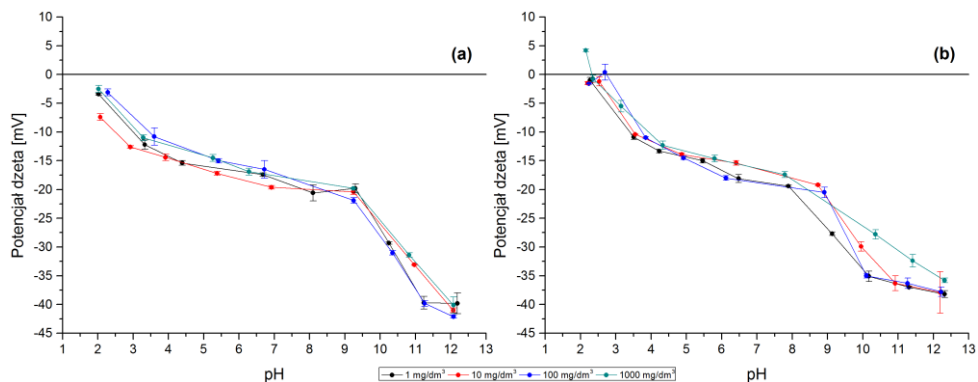
(Ikumapayi i in., 2012). Może to być również skutek wiązania azotu w niejonowych formach RNH_2 dodecyloaminy z jonami dwuwartościowymi uwalnianymi w procesie ługowania (Gao i in., 2015).

Spiniacze MIBC i TPnB nie powodują znaczących zmian w wartościach potencjału dzeta (rysunek 3a i 3b) w porównaniu z jego wartościami dla łupka w wodzie. Wynika to bezpośrednio z ich niejonowego charakteru. Dlatego też pominięto te odczynniki w pomiarze potencjału dzeta łupka poddanego ługowaniu.

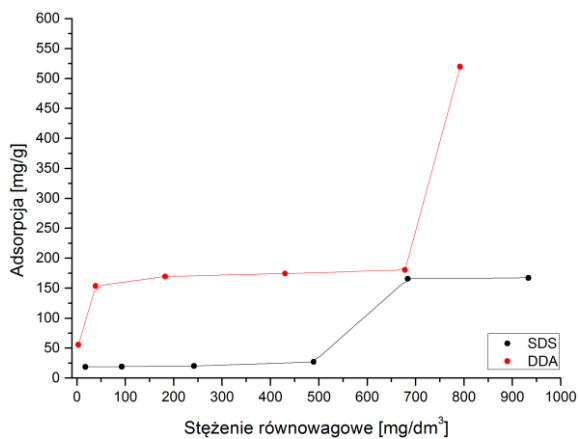


Rys. 2. Potencjał dzeta łupka miedzionośnego nieługowanego (1) i po ługowaniu (2) w zależności od pH oraz stężenia roztworu SDS (a), DDA (b)

Na rysunku 4 przedstawiono izotermy adsorpcji SDS i DDA na powierzchni badanego łupka miedzionośnego. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że adsorpcja w badanym zakresie stężeń przebiega zgodnie z mechanizmem dwustopniowym (Gao i in., 1987 oraz Zhu i Gu, 1989) a surfaktant kationowy adsorbuje się w większej ilości niż anionowy. Dla niskich wartości stężenia równowagowego różnica ta jest niewielka. Staje się ona znaczna po przekroczeniu h_{mc} (krytyczne stężenie powstawania hemimicel) przez DDA. Proces adsorpcji badanych związków został opisany dokładniej w pracy Polowczyk (2016b).

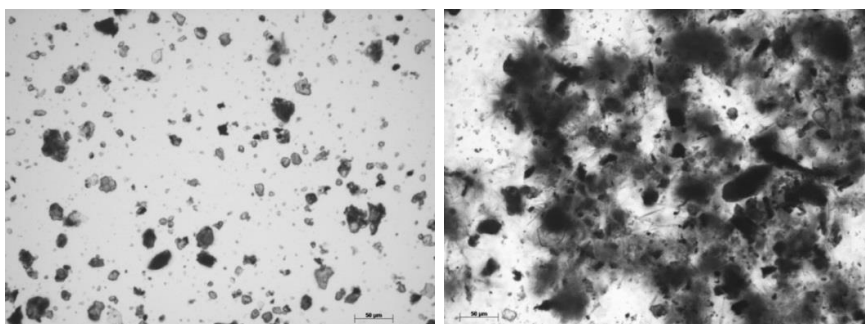


Rys. 3. Potencjał dzeta łupka miedzionośnego w zależności od pH oraz stężenia roztworu MIBC (a), TPnB (b)



Rys. 4. Izotermi adsorpcji SDS i DDA na powierzchni łupka miedzionośnego.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe łupka miedzionośnego nieługowanego oraz po ługowaniu. Zdjęcia potwierdzają powstanie gipsu w formie igieł, jako efekt reakcji minerałów węglanowych z kwasem siarkowym.



Rys. 5. Obraz mikroskopowy (powiększenie 200-krotne) łupka miedzionośnego przed ługowaniem (lewy) oraz po ługowaniu (prawy)

Podsumowując otrzymane wyniki, wykazano, że największy wpływ na wartość potencjału dzeta łupka mają kolektory, dla których wielkość tejsze zmiany rośnie wraz ze wzrostem stężenia; w kierunku wartości dodatnich (dla chlorowodoru dodecyloaminy) oraz ujemnych (w przypadku dodecylosiarczuanu sodu). W przypadku spiniaczy nie stwierdzono ich znaczącego wpływu na potencjał ζ ziaren łupka miedzionośnego.

Podziękowania

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej inż. M. Kruszelnickiego pt. „Badania wpływu obróbki chemicznej łupka miedzionośnego na jego flotację w celce Hallimonda”, zrealizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

- BHATTACHARJEE S., 2016, *DLS and zeta potential – What they are and what they are not?*, Journal of Controlled Release, 235, 337-351.
- DRZYMAŁA J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław.
- GAUDIN A. M., 1963, *Flotacja*, Wyd. „Śląsk”, Katowice.
- GAO Y., DU J., GU T., 1987, *Hemimicelle Formation of Cationic Surfactants at the Silica Gel-Water Interface*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83 (8), 2671-2679.
- GAO Z., SUN W., HU Y., 2015. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model. *Miner. Eng.* 79, 54-61.
- IKUMAPAYI F., MAKITALO M., JOHANSSON B., RAO K. H., 2012, *Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena*, Minerals Engineering, vol. 39, 77-88.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 2006, *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*, Rudy i Metale Nieżelazne, R 51, Nr 1, 128-138.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014, *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spiniaczy flotacyjnych*, W: Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 57-60.
- PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., 2005, *Chemia fizyczna I. Podstawy fenomenologiczne*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- POLOWCZYK I., 2016a, *Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego*, W: Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 38-43.
- POLOWCZYK I., 2016b, *Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego*, W: Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 50-57.
- THOMAS J., VIDLÁŘ J., PAVLÍK R., 2013, *Badania potencjału zeta i zwilżalności szlamu węglowego z kraju morawsko-śląskiego*, Inżynieria Mineralna, R. 14, nr 1, 55-65.
- ZHU B-Y, GU T., 1989, *General Isotherm Equation for Adsorption of Surfactants at Solid/Liquid Interfaces*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85(11), 3813-3817.