

Janusz Lekki

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

MODEL POWIERZCHNI SiO_2 W ROZTWORACH WODNYCH

1. Wprowadzenie

Krzemionka - stały SiO_2 - podstawowy składnik skały płonnej jest w mineralurgii najczęściej badanym związkiem. Badania granicy faz SiO_2 - roztwór wodny elektrolitu doprowadziło do wykrycia specyficznych własności krzemionki. Na jej powierzchni stwierdzono duży ładunek i niewielki potencjał dzeta. Dla wyjaśnienia tych faktów eksperymentalnych przedstawiono dwa modele powierzchni SiO_2 . Pierwszy z modeli [1,2,3,4] zakłada, że ładunek powierzchniowy powstaje przez dysocjację powierzchniowych grup hydroksylowych na których formują się "pary jonowe" przez adsorpcję jonów elektrolitu nośnego, jest to model powierzchni krystalicznej. Model ten został rozwinęty w pracach [4, 5, 6] przedstawiających teorię opisującą w sposób kompleksowy reakcje zachodzące na granicy faz; tlenek/roztwór elektrolitu.

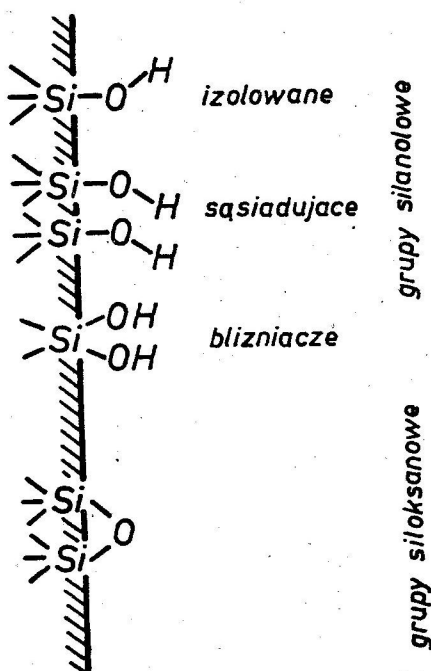
Drugi model [7, 8, 9, 10] zakłada istnienie na powierzchni porowatej warstwy żelu kwasów krzemowych. Model ten wyjaśnia duży ładunek powierzchniowy i mały potencjał tym, że część ładunku powierzchniowego jest kompensowana przez ładunek pochodzący z adsorpcji przeciwjonów w przepuszczalnej warstwie żelu. Jak podają Yates i Healy przebieg zmian potencjału dzeta w zależności od pH jest analogiczny jak innych tlenków [11] ale należy zwrócić uwagę na zmienność i.e.p. krzemionki w porównaniu z innymi tlenkami. Najistotniejszą informacją dla procesów mineralurgicznych, jaka płynie z badań potencjału dzeta jest znajomość właśnie tego parametru. Punkt izoelektryczny krzemionki na skali pH obejmuje szeroki zakres, bo od $\text{pH} = 1$ (dla silikażeli) [1, 2] do $\text{pH} = 7,5$ [13]. Podstawową trudnością w interpretacji tych dużych rozbieżności jest przyjęcie przez wielu autorów, że ich źródłem jest obecność nawet śladowych zanieczyszczeń minerału kationami metali. Dzięki pracy Kulkarniego i Samasundarana [14] wiadomo, że najistotniejszą rolę w ustaleniu i.e.p.

odgrywa przygotowanie powierzchni. W świetle pracy Barby'ego [15] doskonale podsumowującej dotychczasowe wyniki badań liczby i rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni różnych krzemionek wydaje się, że fizyczną istotą zjawiska termicznego bądź chemicznego modyfikowania powierzchni, jest zmiana ilości i rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki. Jak dotychczas brak jest pracy eksperymentalnej, w której zmieniano by ilość i rodzaj grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki i mierzono i.e.p.

W prezentowanej pracy postawiono sobie jako cel zbudowanie modelu powierzchni krzemionki, który wyjaśniałby obserwowaną zmienność i.e.p. Pracę oparto na wynikach eksperymentalnych zawartych w literaturze przedmiotu.

2. Chemia powierzchni krzemionki

Krzemionka jest związkiem chemicznym o ogólnym wzorze SiO_2 posiadającym 22 modyfikacje, z których 17 jest krystalicznych, 4 amorficzne, a jedna ciekła [16]. Podczas mielenia krzemionki powstają nowe powierzchnie w których zostają odsłonięte



Rys. 1 Model powierzchni krzemionki

atomy tlenu z nienaruszonymi wiązaniami z atomami krzemu, oraz ulegają rozerwaniu wiązania między tlenem a krzemem, co w obecności jonów H^+ i OH^- prowadzi do powstania hydroksylowych grup powierzchniowych.

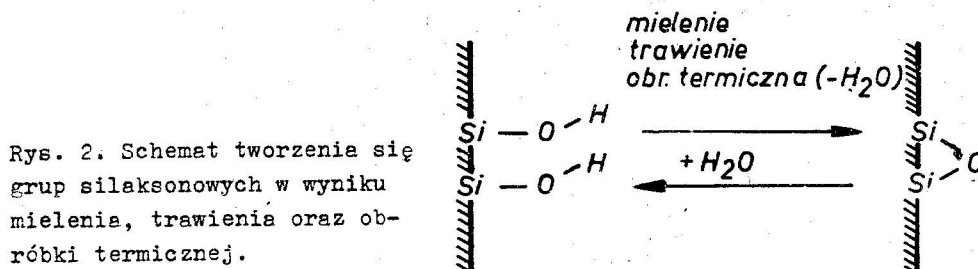
Wyróżnia się następujące typy tych grup; [17]

1. silanolowe izolowane, nie tworzące wiązań wodorowych,
2. silanolowe sąsiadujące (vicinalne), mogą tworzyć powierzchniowe i strukturalne wiązania wodorowe,
3. silanolowe bliźniacze (geminalne), nie mogą tworzyć wiązań wodorowych ze względu na zbyt bliskie położenie grup hydroksylowych,
4. siloksanowe (Si-O-Si) tworzą się przez kondensację grup silanolowych.

Powierzchnię krzemionki pokrytą grupami powierzchniowymi schemata-

tycznie pokazano na rys. 1. Wielu autorów wyraża pogląd, że liczba i rodzaj grup na powierzchni krzemionki nie zależy od jej krystalograficznej postaci [15].

Podobieństwo powierzchni amorficznej krzemionki, silikażelu, czy kwarcu wynika z faktu, że podczas mielenia kwarcu następuje pękanie kryształów wzdłuż różnych płaszczyzn krystalograficznych. Skutkiem tego średnia liczba grup powierzchniowych na kwarcu jest zbliżona do liczby grup na amorficznej krzemionce i silikażelu [18]. Według van Liera de Bruyna i Overbeeka [19] podczas mielenia na ziarnach kwarcu powstaje warstwa amorficznej krzemionki o grubości 30 nm. Zgodnie ze Stöberem [20] który badał rozpuszczalność różnych form SiO_2 w warunkach równowagowych, na powierzchni ziarn tworzy się warstwa bezpostaciowej krzemionki będącej produktem kondensacji zaadsorbowanych na powierzchni kwasów polikrzemowych. Jak z tych danych wynika powierzchnie różnych modyfikacji krzemionki nie różnią się. Liczba powierzchniowych grup hydroksylowych na nm^2 zgodnie z danymi Hockeya [17] wynosi 4,6 w tym 1,4 grup silanolo- wych oraz 1,6 par grup sąsiadujących. Grupy sąsiadujące ulegające dehydratacji mogą stać się grupami siloksanowymi, co pokazuje rys. 2.



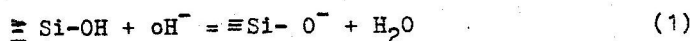
W oparciu o prace innych autorów Barby [15] podaje zależność pomiędzy temperaturą dehydratacji a liczbą grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki. Z podanej zależności wynika, że maksymalna dehydratacja powierzchni krzemionki do jednej grupy nm^2 zachodzi tym trudniej, im w wyższej temperaturze prowadzona była dehydratacja.

Jak wynika z podanego przeglądu danych literaturowych grupy powierzchniowe są w pełni rozpoznane co do rodzaju. Wątpliwości może budzić ich rozpoznanie ilościowe, w którym nie uwzględnia się udziału grup bliźniaczych prawdopodobnie z powodu ich niewielkiego udziału w budowie powierzchni SiO_2 . Poznany jest też proces termicznej dehydratacji krzemionki prowadzący do powstawania grup siloksanowych. W literaturze brak jest danych odnośnie wpływu mielenia na wzrost ilości grup siloksanowych odsłanianych w procesie powstawania nowych płaszczyzn, oraz czasu w jakim zachodzi ich hydratacja. Nie ma też danych o zmianie ilości grup siloksanowych po chemicznej obróbce powierzchni SiO_2 a usunięcie z po-

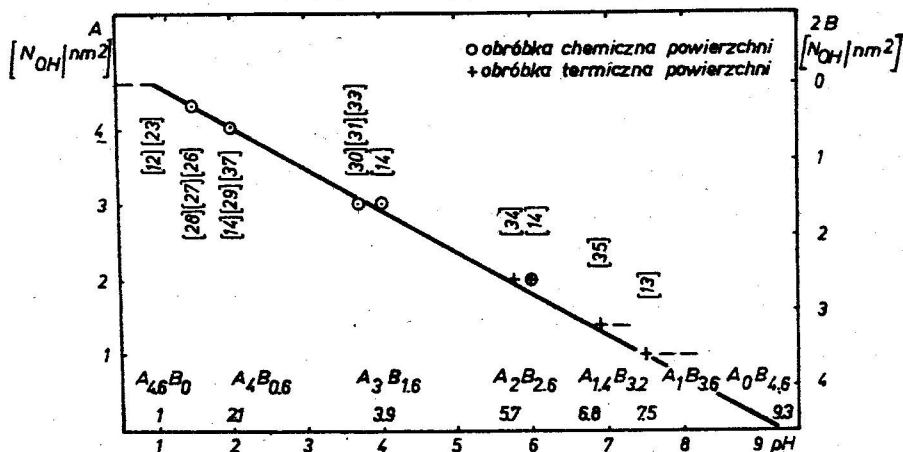
wierzchni tych grup musi w konsekwencji doprowadzić do odnowienia powierzchni (jak przy mieleniu) i tym samym zwiększeniu grup siloksanowych na powierzchni.

3. Punkt izoelektryczny granicy faz $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Powierzchnia kwarcu w wodzie pokryta jest różnymi grupami powierzchniowymi, co pokazano na rys. 1. Powierzchniowe grupy silanolowe mogą dysocjować według reakcji;



Z kolei grupy siloksanowe orientują drobiny wody przez utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy tlenem grupy siloksanowej a atomem wodoru z molekuly wody [21]. W literaturze reakcje 1 i 2 podawane są jako przyczyna pojawienia się elektrycznej warstwy podwójnej, tym samym pomija się rolę grup siloksanowych w utworzeniu warstwy podwójnej na tych miejscach powierzchni krzemionki, które są przez nie zajęte. Zgodnie z równaniami 1 i 2 potencjał powierzchni zależy od stężenia jonów potencjałotwórczych H^+ i OH^- w roztworze czyli od pH roztworu. Przy $\text{pH} = \text{i.e.p.}$ potencjał powierzchni ma wartość zerową, a w granicach 25 mV można go przybliżyć potencjałem dzeta. Dlatego pomiar potencjału dzeta stosowany jest najczęściej do wyznaczania i.e.p. Literatura dotycząca pomiaru



Rys. 3. Zależność pomiędzy liczbą grup silanolowych (A) oraz siloksanowych (B) a i.e.p. powierzchni złożonych ($A_x B_y$).

i.e.p. krzemionki jest bardzo bogata, lecz pełna rozbieżności w danych eksperymentalnych. Część wyników pomiarowych pokazano na rys. 3 podając w nawiasach kwadratowych pozycje literaturowe. Obserwowaną w danych eksperymentalnych olbrzymią zmienność i.e.p. nie można wyjaśnić inaczej jak tylko ukazaniem się na powierzchni SiO_2 miejsc o innych własnościach w zależności od sposobu przygotowania próbki.

4. Model powierzchni krzemionki

W oparciu o przytoczone poprzednio dane literaturowe (podane w p. 2 i 3) postuluje się istnienie dwóch skrajnych stanów powierzchni SiO_2 , powierzchni całkowicie pokrytej grupami silanolowymi =Si-OH (oznaczonej jako A) oraz utworzonej z wiązań siloksanowych (=Si-O-Si=) (oznaczonej jako B). Jest to punkt wyjścia do budowy modelu w którym zakłada się różny udział tych stanów powierzchni w zależności od sposobu przygotowania krzemionki. Znając i.e.p. powierzchni A oraz B można obliczyć i.e.p. ($A_x B_y$) jako średnią ważoną obu składników;

$$\text{i.e.p. } (A_x B_y) = \frac{x}{x+y} \text{ i.e.p. } (A) + \frac{y}{x+y} \text{ i.e.p. } (B) \quad (3)$$

Zgodnie z podanymi w p. 2 danymi literaturowymi powierzchnia silikażelu posiadają maksymalną liczbę grup silanolowych wynoszącą $4,6/\text{nm}^2$. Z pomiarów elektrokinetycznych wynika [12], że skrajna wartość i.e.p. takiej krzemionki jest przy $\text{pH} = 1,0$. Skojarzenie tych dwóch wartości pozwala napisać i.e.p. (A) = 1,0. Aby określić i.e.p. dla stanu B należy skorzystać z następujących danych; Dla otrzymania pokrycia SiO_2 na tranzystorze polowym stosuje się temperatury około 1200°K . Jak wynika z danych literaturowych w tych temperaturach SiO_2 posiada maksymalną liczbę grup siloksanowych utworzoną z $3,6/\text{nm}^2$ grup silanolowych oraz $N_{\text{OH}} = 1/\text{nm}^2$ grup silanolowych. Wyznaczona wartość i.e.p. takiej krzemionki jak wynika z badań Schenck'a jest w $\text{pH} = 7,5$ [13]. Podstawiając do równania 3 wartości i.e.p. (A) = 1 oraz i.e.p. ($A_1 B_{3,6}$) = 7,5 otrzymuje się i.e.p. (B) = 9,3. Wartość ta charakteryzuje hipotetyczną powierzchnię w pełni pokrytą grupami siloksanowymi (Si-O-Si).

Znajomość obu skrajnych stanów powierzchni A i B pozwala sporządzić wykres ilustrujący zależność pomiędzy liczbą grup silanolowych oraz siloksanowych na powierzchni krzemionki a wartością i.e.p. takich powierzchni, co pokazuje rys. 3. Na rysunku tym pokazano i.e.p. (A); i.e.p. (B) oraz obliczone wartości i.e.p. dla ilości grup silanolowych (N_{OH}) odpowiednio 1,4; 3; 4; oraz 4,5 na nm^2 . Pokazano też dane pomiarowe dla kwarcu poddanego obróbce chemicznej w zwykłych temperaturach

oraz kwarcu, który poddano obróbce chemicznej w podwyższonych temperaturach. Zestawione literaturowe wyniki pomiarowe łącznie z obliczonymi wartościami i.e.p. stanowią ilustrację zastosowania przedstawionego modelu do wyjaśnienia zmienności i.e.p. przez przypisanie tym pomiarowym wartościom określonego składu powierzchni. Zgodnie z danymi literaturowymi o podobieństwie powierzchni kwarcu do powierzchni krzemionki amorficznej czy nawet silikażelu należałoby przyjąć, że i.e.p. kwarcu wynosi 1,0.

Analizując położenie i.e.p. na skali pH dla kwarcu należy zwrócić uwagę na pracę Kitchenera [36], który przyjmuje, że wartość ta znajduje się przy pH poniżej 2 zwracając uwagę na trudności pomiarowe wynikające z wysokiego stężenia roztworów w tych zakresach pH.

Pozostałe wartości pomiarowe dla kwarcu w oparciu o model wyjaśnia się wpływem mielenia, obróbki termicznej i chemicznej na zwiększenie ilości grup siloksanowych na takich powierzchniach.

W prezentowanym modelu zakłada się, że powierzchnia SiO_2 jest zbudowana z dwóch elementów; mikropowierzchni silanolowych (Si-OH ; pow. A) oraz powierzchni siloksanowych (Si-O-Si ; pow. B).

Na powierzchni A dysocjacja grup hydroksylowych jest źródłem pojawienia się spadku potencjału od powierzchni do głębi roztworu. Zmianę potencjału powierzchni w zależności od pH roztworu dla powierzchni A można więc zapisać zgodnie z równaniem Nernsta jako;

$$\Psi_A^0 = 0,059 (\text{i.e.p. (A)} - \text{pH}) \quad (4)$$

Na powierzchni B spadek potencjału zachodzi w warstwie hydratacyjnej i jest wywołany orientacją molekuł wody i struktura wiązania wodorowego. Ze wzrostem pH molekuły wody związane z powierzchnią mogą dysocjować (podobnie jak molekuły wody w głębi roztworu), co wywoła podobną zależność potencjału powierzchni od pH jednak proporcjonalną do udziału grup siloksanowych powierzchni B w budowie powierzchni złożonej A_xB_y . Co można w postaci wyrażenia;

$$\Psi_B^0 = 0,059 \frac{y}{x} (\text{i.e.p. (B)} - \text{pH}) \quad (5)$$

Dla wyznaczenia zmiany potencjału powierzchni złożonej A_xB_y od pH należy skorzystać z warunku, że prosta taka posiada wspólny punkt z prostą wyrażoną równaniem 4 - kiedy $\text{pH} = \text{i.e.p. (B)}$ oraz prostą podaną przez równanie 5 - kiedy $\text{pH} = \text{i.e.p. (A)}$. Rozwiązując równanie prostej przechodzącej przez te punkty otrzymuje się wyrażenie podające zależność potencjału powierzchni złożonej A_xB_y od pH roztworu;

$$\Psi^0_{(A_xB_y)} = \frac{i.e.p.(A) - i.e.p.(B)}{i.e.p.(A_xB_y) - i.e.p.(B)} 0,059 (i.e.p.(A_xB_y) - pH) \quad (6)$$

Biorąc pod uwagę, że zależność potencjału powierzchni od pH przyjmuje zawsze mniejsze wartości niż wynika to ze wzoru Nernsta można to uwzględnić wprowadzając w równaniu 6 zamiast współczynnika 0,059 współczynnik $K \cdot 0,059$. Zależność ta pozwala oceniać wpływ przygotowania powierzchni na przebieg potencjału dzeta w funkcji pH (przy założonych wartościach K).

5. Przydatność modelu do interpretacji termicznego i chemicznego przygotowania powierzchni oraz procesu zmielenia

Dla interpretacji danych pomiarowych innych autorów na podstawie równania 3 obliczono i.e.p. powierzchni złożonych z grup A i B, a na podstawie równania 6 zmianę potencjału powierzchni na jednostkę pH dla $K = 1, 1/2$ oraz $1/6$. Wyniki zebrano w tabeli 1.

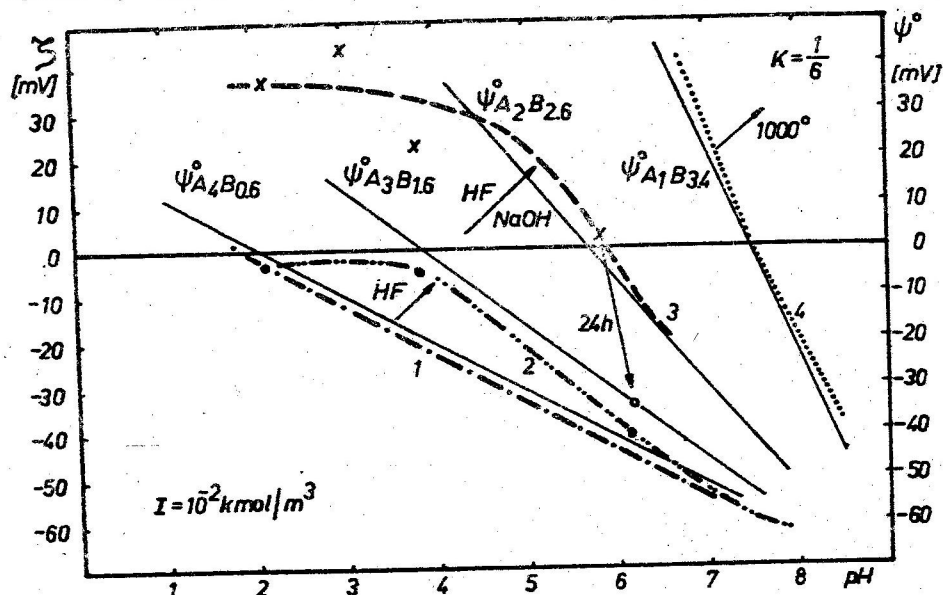
Tabela 1.

Zależność obliczonych wartości i.e.p. oraz $\Psi^0(A_xB_y)$ od udziału grup silanolowych i siloksanowych tworzących powierzchnie złożone A_xB_y .

lp.	Skład powierzchni	i.e.p.	$\Psi^0(A_xB_y)$		
			$K = 1$	$K = 1/2$	$K = 1/6$
1.	$A_0B_{4,6}$	9,3	0,059	0,030	0,010
2.	$A_1B_{3,6}$	7,5	0,272	0,136	0,045
3.	$A_{1,4}B_{3,2}$	6,8	0,196	0,098	0,032
4.	$A_2B_{2,6}$	5,7	0,136	0,068	0,032
5.	$A_3B_{1,6}$	3,9	0,091	0,045	0,015
6.	$A_4B_{0,6}$	2,1	0,068	0,034	0,011
7.	$A_{4,6}B_0$	1,0	0,059	0,030	0,010

Dla wyjaśnienia wpływu obróbki chemicznej oraz termicznej na przebieg potencjału dzeta na rys. 4 pokazano wyniki pomiarowe tego potencjału z pracy Kulkarniego i Somasundarana [14] oraz dane pomiarowe Schencka [13]. (Sposób przygotowania powierzchni oraz szczegóły prowadzenia eksperymentów podane są w cytowanych pracach). Najistotniejszym faktem w metodzie przygotowania powierzchni jest stosowanie HF w pomiarach Kul-

karniego i Samasundarana [14] oraz pomiar potencjału powierzchni warstwy SiO_2 (której wzrost nastąpił w temperaturze 1200°K) w pomiarach Schencka [13]. Na rys. 4 naniesiono też proste odpowiadające składowi powierzchni $\text{A}_1\text{B}_{3,6}$; $\text{A}_2\text{B}_{2,6}$; $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ oraz $\text{A}_4\text{B}_{0,6}$ (pozycje 2, 4, 5 oraz 6 tabeli 1) dla $K = 1/6$).

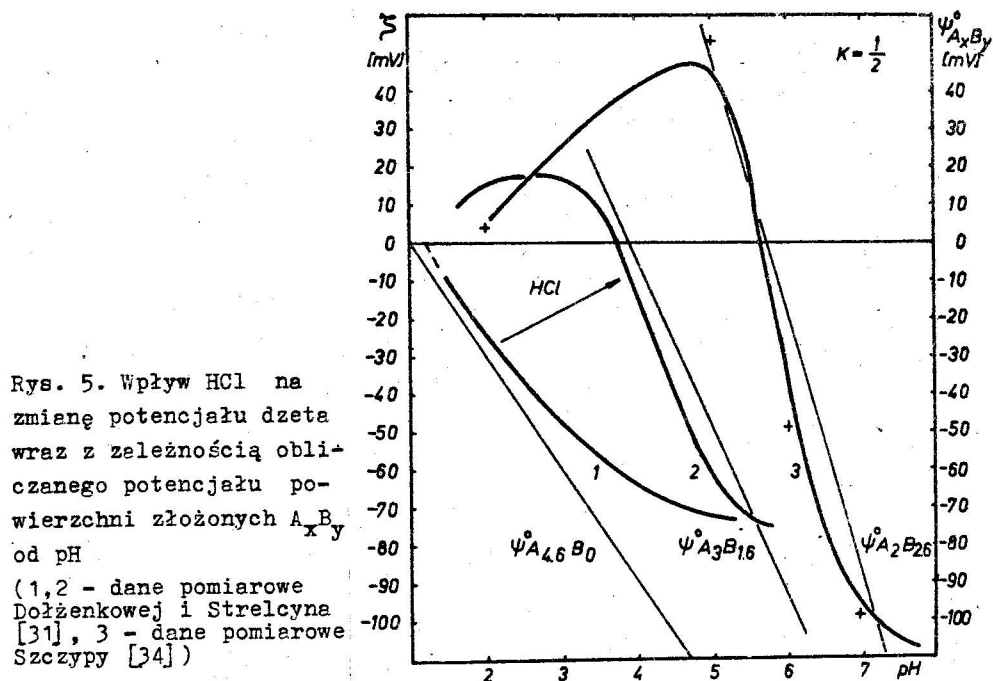


Rys. 4. Wpływ obróbki chemicznej i termicznej na zmianę potencjału dzeta oraz zależność obliczanego potencjału powierzchni złożonych A_xB_y od pH (1, 2, 3 - dane pomiarowe Kulakarniego i Samsundarana [14] 4 - pomiary Schencka [13])

W oparciu o prezentowany model należy wpływ przygotowania powierzchni interpretować jako zmianę składu powierzchni z $\text{A}_4\text{B}_{0,6}$ do $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ krzywa 1, 2 rys. 4. Zwiększenie intensywności trawienia przez żugowanie gorącym NaOH a następnie stosowanie HF powoduje dalszą zmianę składu powierzchni do $\text{A}_2\text{B}_{2,6}$ (rys. 4 krzywa 3). Odpowiadająca temu składowi wartość i.e.p. = 5,7 i jak pokazują dane pomiarowe lepiej przybliża krzywą eksperymentalną niż ekstrapolacja dająca i.e.p. = 6,5 jak podali Kulakarnii i Somasundaran. Jak zauważyli autorzy z czasem potencjał dzeta zmniejsza się (co zaznaczono na rys. 4). Fakty te w oparciu o model wyjaśnia się wzrostem stopnia hydratacji przez odtworzenie powierzchni najpierw o składzie $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ a następnie $\text{A}_4\text{B}_{0,6}$. Porównanie tych danych z krzywą 4 na rys. 4, pokazuje, że w przypadku kiedy utworzona w wysokich temperaturach warstwa SiO_2 ma skład $\text{A}_1\text{B}_{3,6}$, posiada ona trwały charakter.

Dla wyjaśnienia wpływu HCl na ustalanie się składu powierzchni na rys. 5 pokazano dane pomiarowe Dołżenkowej i Strelcyna [31] oraz dane pomiarowe Szczypy [34] (dla szkła kwarcowego).

We wszystkich pomiarach pokazanych na rys. 5 nie regulowano siły jonowej roztworu. Pokazane na rys. 5 proste dla składu powierzchni $\text{A}_{4,6}\text{B}_0$; $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ oraz $\text{A}_2\text{B}_{2,6}$ dobrze przybliżają dane eksperymentalne. W oparciu o model wyniki Dołżenkowej i Strelcyna [31] należy wyjaśnić zmianą składu powierzchni z $\text{A}_{4,6}\text{B}_0$ do $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$.



Rys. 5. Wpływ HCl na zmianę potencjału dzeta wraz z zależnością obliczanego potencjału powierzchni złożonych A_xB_y od pH

(1, 2 - dane pomiarowe Dołżenkowej i Strelcyna [31], 3 - dane pomiarowe Szczypy [34])

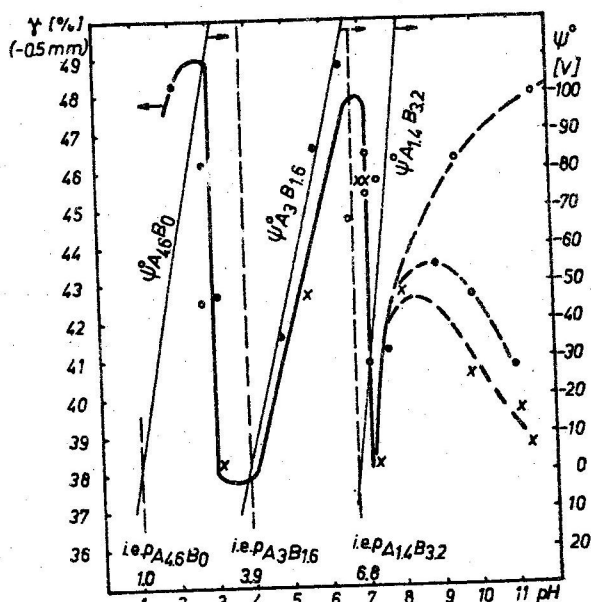
Dołżenkowa i Strelcyn [31] stwierdzają, że w roztworze o pH regulowanym HCl następuje zmiana potencjału dzeta od wartości pokazanej na rys. 6 przez krzywą 1 do wartości pokazanych przez krzywą 2.

Na rys. 6 krzywa 3 pokazuje zmianę potencjału dzeta krzemionki poddanej obróbce termicznej (szkło kwarcowe). W oparciu o prezentowany model powierzchni takiej należy przypisać skład $\text{A}_2\text{B}_{2,6}$.

Porównanie wpływu HF i HCl oraz obróbki termicznej na zmiany potencjału dzeta pokazane na rys. 4-6 oraz dobra zgodność tych danych z przewidywanym w oparciu o model przebiegiem potencjału powierzchni pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków odnośnie mechanizmu działania tych czynników;

HF oraz HCl wpływają na dehydratację powierzchni - poprzez rozpuszczanie powierzchniowej warstwy SiO_2 pokrytej grupami hydroksylowymi odsła-

niając w warunkach trawienia (HF lub HCl) powierzchnię z grupami siloksenowymi. W warunkach trawienia w zwykłych temperaturach można otrzymać maksymalną dehydratację aż do uzyskania powierzchni o składzie $A_3B_{1,6}$, której i.e.p. = 3,9 (stąd dość częste występowanie w literaturze wartości i.e.p. od 3,7 do 4,0). Powierzchnia o składzie $A_3B_{1,6}$ ulega rehydratacji w roztworach wodnych o pH regulowanym HNO_3 zaś w roztworach HCl proces rehydratacji w takiej powierzchni nie zachodzi, prawdopodobnie przez ciągłe rozpuszczanie się powierzchniowej warstwy krystalohydratu.



Rys. 6. Wpływ pH na efektywność mielenia kwarcu (oceniana udziałem klasy ziarna 0,5 mm) oraz zależność potencjału powierzchniowego $\psi_{A_xB_y}$ od pH. (dane pomiarowe Ryncarza i Laskowskiego[37])

Na podstawie prezentowanego modelu proces mielenia można przedstawić jako odsłanianie nowych powierzchni posiadających grupy siloksanowe (z siatki krystalograficznej SiO_2) tworząc powierzchnie o przewodzie grup siloksanowych - $A_{1,4}B_{3,2}$, w zależności od warunków (pH, obecności odczynników trawiących HF, HCl oraz temperatury) grupy siloksanowe ulegając hydratacji dają powierzchnię o przewodzie grup silanolowych o składzie od $A_3B_{1,6}$ do $A_{4,6}B_0$.

Dla uzasadnienia takiej interpretacji procesu mielenia posłużono się danymi pomiarowymi Ryncarza i Laskowskiego [37]. Autorzy ci badali wpływ pH oraz związków powierzchniowo-czynnych na efektywność mielenia kwarcu. Efektywność mielenia oceniano udziałem klasy ziarnowej - 0,5 mm dla trzech próbek kwarcu przygotowanych w odmienny sposób i posiadających różną ilość zanieczyszczeń. Otrzymane rezultaty dla tych trzech badanych prób naniesiono na wspólny wykres pokazanych na rys. 6, zaznaczając punktami różne próbki kwarcu. Przyjmując, że maksymalnej twardo-

ści kwarcu odpowiada minimalny udział mierzzonej klasy ziarnowej należy przyjąć, że odpowiada to zgodnie z regułą Rebindera wartości i.e.p. powierzchni. Z rys. 6 jest widoczne, że przy pH około 4 oraz około 7 występują minimalne wychody klasy ziarnowej - 0,5 mm. W oparciu o model należy stwierdzić, że w zakresie kwaśnym powierzchnia krzemionki odpowiada składowi $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ zaś w zakresie alkalicznym składowi $\text{A}_{1,4}\text{B}_{3,2}$. W celu lepszego zilustrowania zależności na rys. 6 pokazano też obliczony z równania 6 przebieg potencjału powierzchni SiO_2 (dla $K = 1$) o podanych składach.

W oparciu o prezentowany model istotę zjawiska można wyjaśnić w następujący sposób. W czasie mielenia następuje odsłanianie grup siloksanowych na powierzchni minerału. Grupy te ulegają hydratacji wymaga to jednak określonego czasu natomiast w procesie mielenia odsłanianie nowych powierzchni zachodzi z określoną szybkością. Kiedy szybkość hydratacji grup siloksanowych jest mniejsza od szybkości odsłaniania powierzchni ma się do czynienia z powierzchnią siloksanową. Przy pH powyżej 7 dodatkowo powierzchnia siloksanowa jest uprzywilejowana przez fakt, że jony OH^- katalizują proces powstawania wiązań siloksanowych co wykazał Iler [38] zatem powierzchnia ta powinna posiadać i.e.p. = 6,8.

Przy pH powyżej 8 jak widać z rys. 6 zaczynają przejawiać się różnice w próbkach kwarcu prawdopodobnie wskutek różnej ich rozpuszczalności. Przy kwaśnym zakresie, kiedy katalizujący wpływ jonów OH^- jest niewielki odsłonięta powierzchnia siloksanowa ulega szybciej hydratacji tworząc powierzchnię składającą się z powierzchni silanowych i siloksanowych $\text{A}_3\text{B}_{1,6}$ o i.e.p. = 3,9.

Przyjmując podobnie jak dla procesu mielenia, że w zależności od pH uprzywilejowane są trzy stany powierzchni dające i.e.p. odpowiednio przy pH 1,0; 3,9 oraz 6,8 udaje się wyjaśnić szereg faktów eksperymentalnych i tak Fuerstenau [24] badając zależność pH krytycznego od stężenia aminy stwierdził, że przy stężeniach aminy 10^{-6} kmol/ m^3 pH krytyczne wynosi 6,0 aby dla stężeń powyżej 10^{-4} kmol/ m^3 stać się równe 3,9. Laskowski i Kitchener [39] badając kąt skrajny metylowanej krzemionki (której i.e.p. = 2) stwierdzili maksimum kąta skrajnego w pobliżu pH 6-7. Badania flotowalności przeprowadzone przez Laskowskiego i Iskrę [40] wykazały, że umiarkowanie hydrofobowa metylowana krzemionka posiada maksimum flotowalności w pobliżu pH 3-4.

Podsumowanie

Przedstawiono model krzemionki. Istotą prezentowanego modelu jest przyjęcie, że istnieją dwa skrajne stany powierzchni SiO_2 ; powierzchnia

36. J.A. Kitchener, The Scientific Basis of Flocculation (K.J. Ives ed) Sijthoff i Noordhoff, (1978), 291.
37. A. Ryncarz, J. Laskowski, Powder Technology 18, (1977), 179.
38. R.K. Iler, Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York. 1955.
39. J. Laskowski, J.A. Kitchener; J. colloid interface Sci., 30, 1969, 670-679.
40. J. Laskowski, J. Iskra, Trans. Instn. Min. Metall., 70, 1960-61, 221-246.

A MODEL OF SiO_2 /AQUEOUS SOLUTION INTERFACE

A model of SiO_2 surface has been presented. In the model it is assumed that a silica surface consists of silanol groups (i.e.p. = 1) and siloxane groups (i.e.p. = 9,3). It has been determined that the number of the silanol and siloxane groups are responsible for the i.e.p. values and dzeta potential as a function of pH. Grinding, high temperature treatment, HF or HCl treatment increase the number of siloxane groups increasing i.e.p. values on the pH scale.