

Zbigniew CZYSZCZON
Zygmunt SADOWSKI
Janusz LASKOWSKI

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

WPŁYW DYSPERGANTA (CATAFLOT P-40) NA STABILNOŚĆ
WODNYCH ZAWIESIN KALCYTU I MAGNEZYTU

Wstęp

Adsorpcja cząstek polimeru na granicy faz ciało stałe-ciecz powoduje stabilizację lub destabilizację (flokulację) zawiesin mineralnych. Destabilizacja zawiesin zachodzi gdy cząsteczka polimeru adsorbuje się równocześnie na kilku ziarnach mineralnych. Mechanizm ten nazywany przez V.K. La Mera, mechanizmem mostkowania [1] jest charakterystyczny dla procesu flokulacji.

Adsorpcja polimeru może również stabilizować zawiesinę mineralną. Ten rodzaj działania polimeru nazywany jest "działaniem ochronnym" a polimer koloidem ochronnym lub dyspergantem. Wzrost stabilności układu koloidalnego może być wynikiem wzrostu elektrostatycznego odpychania lub dodatkowego sterycznego czynnika odpychania wynikającego z istnienia zaadsorbowanej warstwy polimeru.

Ustalenie ostrej granicy między tymi czynnikami jest praktycznie nie możliwe, można jedynie wskazać na przykłady, w których jeden z efektów dominuje nad pozostałymi.

Przypadek wzrostu elektrostatycznej siły odpychania wystąpi gdy adsorbujący się polijon będzie miał ten sam znak ładunku co ziarno mineralne. Oddziaływania między układami koloidalnymi a polielektrolitami o tym samym znaku ładunku zostało omówione w pracach [2, 3].

W przypadku różnoimiennych ładunków elektrycznych następuje w trakcie adsorpcji zmiana znaku ładunku i w konsekwencji również wzrost stabilności. Zagadnienie to dla zolu AgJ oraz kationowych i anionowych surfaktantów zostało opracowane przez R.H. Ottewilla i współpracowników [4, 5].

Istnienie warstwy zaadsorbowanego polimeru na powierzchni cząstki koloidalnej wpływa na zmianę siły przyciągania Londona-Van der Waalsa. Zagadnienie to zostało wstępnie opracowane przez M.J. Vold w pracy [6]

a następnie rozszerzone w pracy [7].

Dodatkowy efekt wpływający na stabilność układów koloidalnych występuje gdy cząstki koloidalne posiadające na swojej powierzchni warstwy zaadsorbowanych polimerów zbliżają się do siebie. Zagadnienie to zwane efektem sterycznym w sposób ilościowy zostało opracowane przez D.H. Kappera [8, 9, 10]. Steryczną stabilność kulistych cząstek lateksu pokrytych warstwą zaadsorbowanego polimeru potwierdzono eksperymentalnie [11].

Cataflot P-40 będący polimerem akrylowym o niskiej masie cząsteczkowej jest anionowym odczynnikiem dyspergującym. Procesy flokulacji i dyspergowania wodnych zawiesin dolomitu przy użyciu tego typu odczynników różniących się masą cząsteczkową, były badane przez A. Van Lierde [12]. Odczynnik ten może być także użyty do oddzielenia kalcytu i magnezytu od krzemionki w procesie selektywnej flokulacji lub flokulacji hydrofobowej. W związku z perspektywą szerokiego zastosowania Cataflotu P-40 w koloidalnych metodach wzbogacania interesujące jest zbadanie wpływu adsorpcji Cataflotu P-40 na własności zawiesin kalcytu i magnezytu.

Materiały

W badaniach użyto węglany wapnia i magnezu będące odczynnikami chemicznymi dostarczonymi przez P.P.H. Odczynniki Chemiczne Gliwice. Porównanie rentgenogramów węglanu wapnia z kalcytem pochodzącym z kopalni Wojcieszów i węglanu magnezu z magnezytem pochodzącym z kopalni Wiry, wykazało pełną zbieżność krystalicznych form obu porównywanych materiałów. Oba materiały były domielane w agatowym ucieraku firmy Fritsch.

Powierzchnia właściwa badanych materiałów została oszacowana na podstawie pomiaru oporu przepływu powietrza przez próbkę proszku w aparacie Permaran produkcji Outokumpu Oy (Finlandia). Powierzchnia właściwa węglanu wapnia wynosiła $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ($10,4 \mu\text{m}$) a węglanu magnezu $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0,4 \mu\text{m}$).

Cataflot P-40 został dostarczony w postaci 50% roztworu wodnego przez firmę Pierrefitte Auby S.A. (Francja). Pomiary wiskozymetryczne wykonane w temperaturze 20°C przy stosowaniu stężeń od 1 do 5% wag. dały graniczną liczbę lepkości $[\eta] = 0,15 \text{ dl/g}$ co przy zastosowaniu wzoru Marka - Houwinka pozwoliło w przybliżeniu określić masę cząsteczkową polimeru, wynosi ona około 3 120.

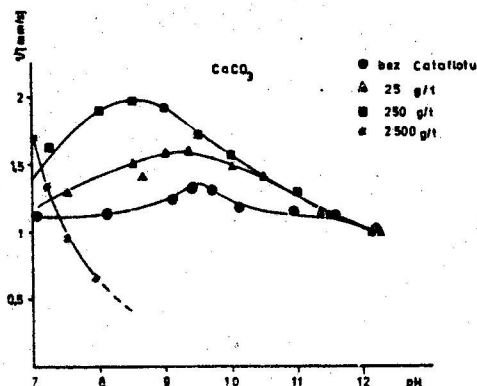
Pomiary potencjału dzeta zostały wykonane metodą mikroelektroforezy, dzetametrem produkcji Politechniki Śląskiej z zastosowaniem zestawu telewizyjnego BTV-1. Próbkę 1 g badanego minerału wsypywano do 200 ml

roztworu o ustalonym pH. Zawiesino mieszano przez 30 minut a następnie dodawano Cataflot P-40. Po 20 minutowym okresie kontaktu Cataflotu z zawiesiną mierzono pH a następnie potencjał dzeta. Po pomiarze potencjału dzeta ponownie mierzono pH zawiesiny. Tę końcową wartość pH podano na wykresach.

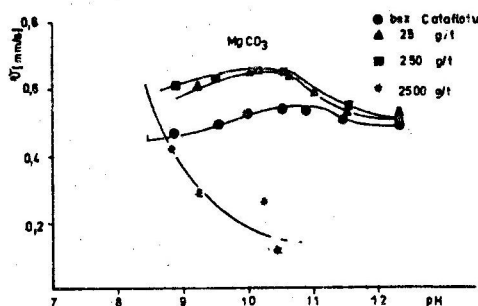
Adsorpcję Cataflotu określono z różnicy stężeń przed i po adsorpcji. Pomiary wykonano metodą zastosowaną wcześniej w badaniach sorpcji flokulantów anionowych na mułach węglowych [13].

Wyniki

Zmiany w stabilności badanych zawiesin węglanu wapnia i magnezu określono w oparciu o pomiar prędkości opadania granicy mętności występującej w trakcie sedymentacji. Prędkość ta była zależna od pH zawiesiny oraz od ilości dodanego odczynnika dyspergującego. Obserwacje prowadzono przy dodaniu 25, 250 i 2500 g Cataflotu P-40 na tonę węglanu wapnia i węglanu magnezu (rys. 1 i 2).



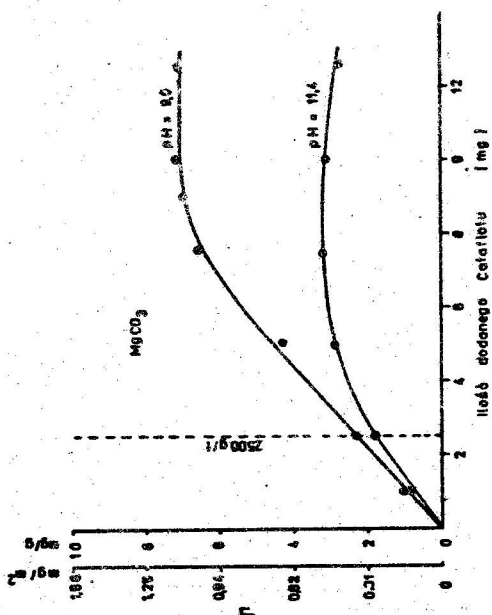
Rys. 1. Wpływ pH na prędkość opadania granicy mętności zawiesin CaCO_3



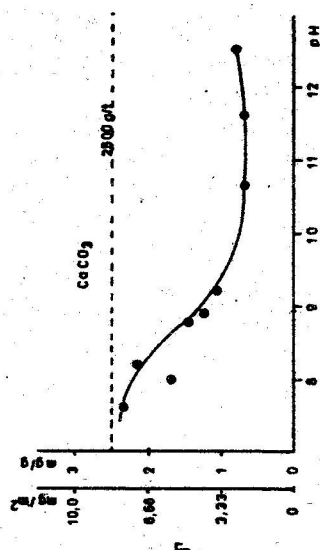
Rys. 2. Wpływ pH na prędkość opadania granicy mętności zawiesin MgCO_3

Na rys. 3 i 5 pokazano adsorpcję Cataflotu P-40 na węglanie wapnia i magnezu przy różnych pH. Jednocześnie, na rys. 4 i 6 przedstawiono sorpcję tego odczynnika w zależności od pH zawiesiny, stosując w obu przypadkach stałą ilość 2500 g Cataflotu na tonę węglanu.

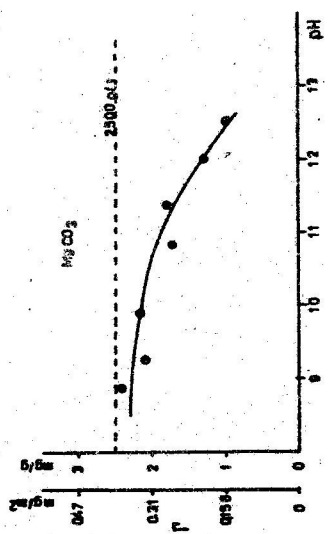
Przedstawione wyniki badań adsorpcji i stabilności zawiesin węglanowych zostały uzupełnione badaniami potencjału elektrokinetycznego. Wpływ pH na potencjał dzeta kalcytu bez i w obecności odczynnika dys-



Rys. 3. Izotermy adsorpcji Cataflotu P-40 na węglanie wapnia

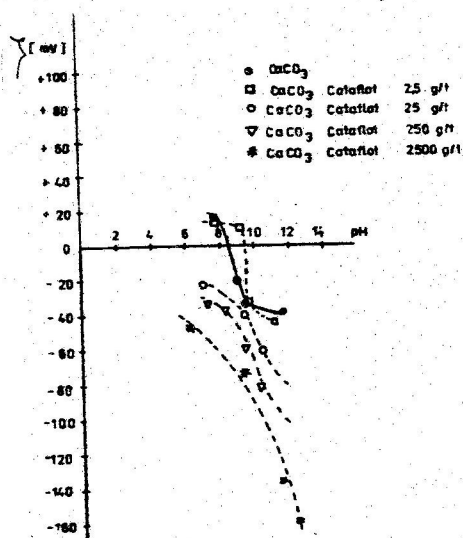


Rys. 4. Wpływ pH na adsorpcję Cataflotu B-40 na węglanie wapnia

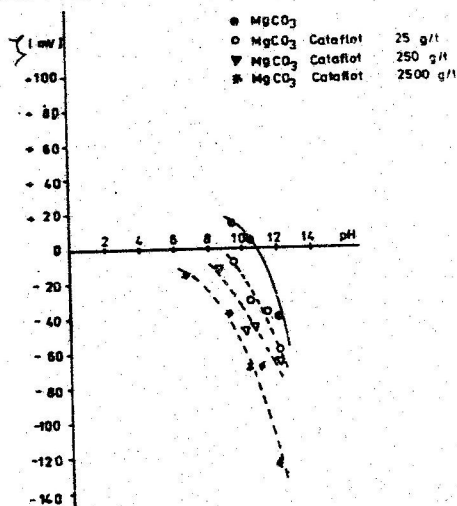


Rys. 6. Wpływ pH na adsorpcję Cataflotu P-40 na węglanie magnezu

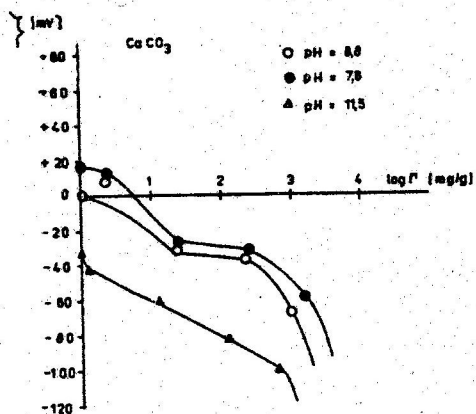
Rys. 5. Izotermy adsorpcji Cataflotu P-40 na węglanie magnezu



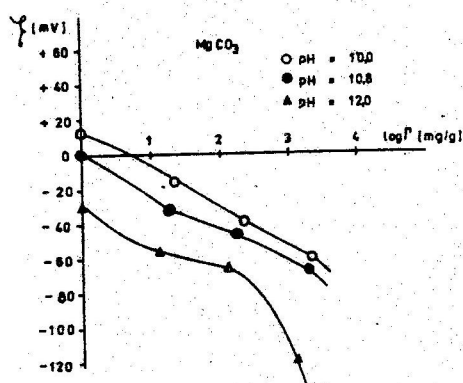
Rys. 7. Potencjał dzeta CaCO_3



Rys. 8. Potencjał dzeta MgCO_3



Rys. 9. Wpływ ilości zaadsorbowanego Cataflotu P-40 na potencjał dzeta CaCO_3



Rys. 10. Wpływ ilości zaadsorbowanego Cataflotu P-40 na potencjał dzeta MgCO_3

pergującego pokazano na rys. 7. Wyniki identycznych badań z zawiesiną magnezytu przedstawiono na rys. 8.

Wpływ ilości zaadsorbowanego Cataflotu P-40 na potencjał dzeta magnezytu i kalcytu pokazano na rys. 9 i 10.

Dyskusja

Pomiary potencjału dzeta wodnych zawiesin węglanu wapnia i węglanu magnezu wykonane metodą elektroforezy są zbliżone do wcześniejszych wyników uzyskanych z doświadczeń metodą skrapowanego opadania [14]. W takich badaniach stosowano kalcyt i magnezyt o uziarnieniu - 30 μm . Dla obecnie badanych węglanów otrzymano i.e.p. = 8,8 dla węglanu wapnia i i.e.p. = 10,9 dla węglanu magnezu.

Adsorpcja anionowego odczynnika dyspergującego na powierzchni węglanu wapnia i magnezu powoduje przesunięcie punktu izoelektrycznego w kierunku mniejszych wartości pH (rys. 7 i 8). Trudności eksperymentalne związane z intensywnym rozpuszczaniem się węglanów w roztworach poniżej pH 6 uniemożliwiły dokładne określenie przesunięcia punktu izoelektrycznego. Analogiczne przesunięcie punktu izoelektrycznego uzyskał P. Somsundaran mierząc potencjał dzeta kalcytu po adsorpcji krochmalu [15]. Pomiary potencjału dzeta zawiesin fluorytu i barytu w obecności anionowych odczynników dyspergujących wykazują podobne przesunięcie punktu izoelektrycznego [16].

Podobne zjawisko było obserwowane w pracach B.H. Bijsterboscha i J. Lyklema [17] w których badano własności powierzchniowe zolu AgJ. Adsorbatami w ich doświadczeniach były zarówno związki organiczne o małej masie cząsteczkowej (np. alkohol butylowy, propylowy, amylowy (a także makrocząsteczki organiczne np. alkohol poliwinylowy [18]).

W świetle tych danych literaturowych przesunięcie punktu izoelektrycznego wywołane adsorpcją Cataflotu P-40 - związku anionowego jest w pełni uzasadnione.

Dla prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników należy wyróżnić trzy przypadki;

- 1° pH zawiesiny < pH i.e.p.
- 2° pH zawiesiny = pH i.e.p.
- 3° pH zawiesiny > pH i.e.p.

W pierwszym przypadku powierzchnia minerału węglanowego ma dodatni ładunek. Adsorpcja polianionów sprawia, że ładunek powierzchniowy zmienia znak (rys. 9 i 10). Początkowa neutralizacja ładunku na powierzchni przez adsorbujące się polianiony znalazła swoje odzwierciedlenie w stabilności zawiesiny. Dodatek 25 i 250 g Cataflotu P-40 na tonę węglanu powoduje wzrost szybkości sedymentacji (rys. 1 i 2). Nadmiar odczynnika dyspergującego (2500 g/t) powoduje wysoką wartość potencjału dzeta i stabilność zawiesiny.

Przypadek ten jest podobny do sorpcji dekstranu ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n na

powierzchni dodatnio naładowanego zolu AgBr [19]. Stabilność zolu AgBr ulega także zmniejszeniu po adsorpcji małej ilości polimeru, dopiero nadmiar polimeru powodował ponowną stabilność zolu. J. Gregory [20] badając własności zawiesin lateksu w obecności kationowych surfaktantów stwierdził analogiczne zjawisko. Wyniki tych badań pozwoliły określić granice dla obszaru stabilności i destabilności zawiesin lateksu w zależności od pH i ilości zaadsorbowanych polijonów.

Adsorpcja dysperganta na minerałach węglanowych przy pH zawiesiny = pH i.e.p. prowadzi do ujemnej wartości potencjału dzeta (rys. 9 i 10) mimo tego, że ilość zaadsorbowanych polianionów jest mniejsza niż w obszarze gdzie pH zawiesiny < pH i.e.p. (rys. 4 i 6).

Podobny wpływ pH na adsorpcję Cataflotu na dolomicie obserwował A. Van Lierde [12]. Zmniejszenie adsorpcji Cataflotu ze wzrostem pH tłumaczy on zanikiem dodatnich centrów na powierzchni. Dla akrylowego polimeru dodatnimi centrami na powierzchni dolomitu są kationy Ca^{2+} i Mg^{2+} . Ilość zaadsorbowanego krochmalu na kalcycie również malała ze wzrostem pH [15]. Przyczyną wszystkich tych zmian jest zanik adsorpcji fizycznej polianionu.

Dla trzeciego przypadku, pH zawiesiny < pH i.e.p., obserwuje się dalsze zmniejszenie ilości zaadsorbowanego polianionu i wzrost ujemnej wartości potencjału dzeta. Duży ładunek ujemny na powierzchni cząstek powoduje wzrost stabilności badanych zawiesin.

Podsumowanie

pH zawiesiny węglanu wapnia i węglanu magnezu jest czynnikiem determinującym ilość zaadsorbowanego Cataflotu P-40.

Adsorpcja Cataflotu P-40 na powierzchni węglanu wapnia i magnezu przy pH < pH i.e.p. powoduje zmianę znaku potencjału dzeta badanych minerałów.

Powyższe zjawisko jest bardzo istotne dla prowadzenia procesu selektywnej flokulacji zawiesin kwarc - minerały węglanowe w zakresie pH < 9.

Wprowadzenie 2500 g/t Cataflotu P-40 zapewnia całkowitą stabilność obu badanych zawiesin w przedziale $8 < \text{pH} < 12$.

LITERATURA

1. V.K. La Mer, Th.W. Healy, Rev. Pure Appl. Chem., 13, 1963, 112.
2. B. Vincent, Adv. Colloid Interface Sci. 4, 1974, 193.

3. R. Nemeth, E. Matijević, Kolloid Z.Z. Polym., 225, 1968, 155.
4. R.H. Ottewill, M.C. Rastogi, A. Watanabe, Trans. Faraday Soc. 56, 1960, 854.
5. R.H. Ottewill, A. Watanabe, Kolloid Z.Z. Polym., 170, 1960, 38, 132.
6. M.J. Vold, J. Colloid Interface Sci., 16, 1961, 1.
7. B. Vincent, J. Colloid Interface Sci., 42, 1973, 270.
8. R. Evans, D.H. Napper, Kolloid Z.Z. Polym., 251, 1973, 409.
9. R. Evans, D.H. Napper, Kolloid Z.Z. Polym., 251, 1973, 329.
10. J.W. Dobbie, R. Evans, D.V. Gibson, J.B. Smithan, D.H. Napper, J. Colloid Interface Sci. 45, 1973, 557.
11. D.H. Napper, J. Colloid Interface Sci. 33, 1970, 384.
12. A. Van Lerde, Int. J. Miner. Process., 1, 1974, 81.
13. A. Łuszczkiewicz, A. Sak, J. Laskowski, Chemia stosowana, 21, 1977, 389.
14. Z. Sadowski, J. Laskowski, Colloids and surfaces, 1, 1980, 151.
15. P. Somasundaran, J. Colloid Interface Sci., 31, 1969, 557.
16. P. Blazy, R. Hout, J. Cases, 7th Int. Mineral Processing Congress, New York, 1964, Vol. I, N. Arbiter, ed. Gordon Breach, 405.
17. B.H. Bijsterbosch, J. Lyklema, Advances Colloid Interface Sci., 9, 1978, 147.
18. G.J. Feer, L.K. Koopal, J. Lyklema, Kolloid Z.Z. Polym., 250, 1972, 689.
19. A.D. Lindsey, E. Matijević, J.P. Krotovil, Colloid Polymer Sci., 254, 1976, 421.
20. J. Gregory, J. Colloid Interface Sci., 55, 1976, 35.

EFFECT OF CATAFLOT P-40 DISPERSING REAGENT ON THE STABILITY OF AQUEOUS SUSPENSIONS OF CALCITE AND MAGNEZITE

Effect of the anionic dispersing agent (Cataflot P-40) on the stability of calcite and magnezite aqueous suspensions has been investigated. Microelectrophoretic tests indicated that the i.e.p. of both investigated minerals was shifted toward acidic pH values on addition of dispersing agent.

Adsorption density of Cataflot is determined by the pH. Adsorption in the pH range below the i.e.p. leads to reversion of the surface electric charge.