

Władysław JANUSZ *

Alicja MONIES *

Jerzy SZCZYPA *

BADANIA NAD STABILIZACJĄ DOŁOMITÓW PRZY UŻYCIU TRÓJMETAFOSFORANU SODU

Badano dyspersyjne działanie trójmetafosforanu sodu w stosunku do dołomitów o różnej zawartości żelaza. Przedstawiono kinetyki i izotermy adsorpcji $(\text{NaPO}_3)_3$ na dwóch dołomitach w zakresie pH 9–12. Stwierdzono, że w obu przypadkach adsorpcja jest adsorpcją zlokalizowaną typu Langmuira. Prawdopodobnie jest ona połączona z rozzerwaniem pierścienia w cząsteczkach adsorbentu, a w środowisku silnie alkalicznym z jego dalszą degradacją. Zaobserwowano większą adsorpcję $(\text{NaPO}_3)_3$ na dołomicie o wyższej zawartości żelaza. Dołomit ten jest również lepiej stabilizowany przez dyspergant.

1. Wprowadzenie

Jedną z obiecujących metod separacji i drobnych cząstek mineralnych jest selektywna flokulacja (Somasundaren, 1978; Attia 1982). Technika ta wykorzystuje różnice we własnościach cząstek w suspenzji składającej się najczęściej z minerałów skały płonnej i minerału użytecznego. Sелеktywność agregacji uzyskuje się przez stabilizację jednych składników zawiesziny przy jednoczesnej agregacji drugich. Zwykle stosuje się selektywnie działający flokulant z nieselektywnym dyspergantem lub odwrotnie, nieselektywny polimer i selektywny dyspergant. Rola dysperganta w procesie selektywnej agregacji jest więc równie ważna jak flokulanta. Dyspergantami są substancje mono- lub poliecietanowe, działające przez podwyższenie składowej elektrycznej siły repulsji, zmiany energii międzyfazowej, zwiększenie solwatacji powierzch-

* Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Instytut Chemii UMCS,
20-031 Lublin

ni lub przez blokowanie miejsc potencjalnej adsorpcji na powierzchni ciała stałego.

Znanymi odczynnikami stabilizującymi zawiesiny ilaste i węglany wapnia są polifosforany. Są one również odczynnikami wspierającymi selektywną flokulację minerałów. W trakcie badań nad selektywną flokulacją chalkozynu i węglanowych minerałów wapnia z zastosowaniem polifosforanów zauważono różnice w stabilności węglanów mimo ścisłego przestrzegania powtarzalności warunków doświadczeń (Monies, 1984). Zauważono również, że czyste węglany nie ulegają destabilizacji pod wpływem akryloamidu w obecności trójmetafosforanu sodu. Ostatecznie badania nad selektywną flokulacją naturalnych rud miedzi zakończyły się niepowodzeniem, którego źródło upatrywano w obecności jonów metali ciężkich w składnikach skały płonnej. Z tego względu podjęto badania nad stabilnością węglanów wapnia o różnej zawartości żelaza w obecności trójmetafosforanu sodu. Badania te skonfrontowano z pomiarami adsorpcji $(\text{NaPO}_3)_3$ na tych minerałach.

2. Materiały i metody

Do badań użyto okazy mineralogiczne dolomitów, które rozdrobniłono w młynie kulowym i rozfrakcjonowano metodą sedymentacyjną. Stosowano frakcje o wielkości ziarn 2-20 μm . Skład próbek określono przy użyciu spektrometru fluorescencyjnego.

Tabela 1

Charakterystyka próbek minerałów dolomitowych.

Minerał	Pole powierzchni w m^2/g		Zawartość zanieczyszczeń	
	BET	wymiana izotopowa	% Fe_3O_4	% ZnO
Dolomit I	10.8	2.20	1.00	0.06
Dolomit II	9.8	3.38	0.25	-

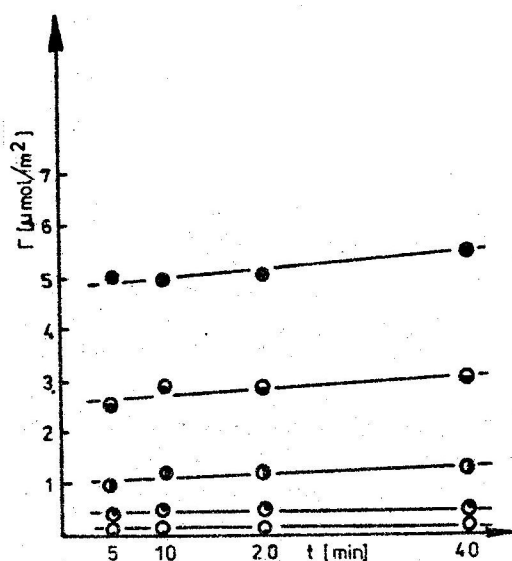
Jako dyspergant stosowano trójmetafosforan sodu dystrybuowany przez POCh - Gliwice w postaci świeżo sporządzonych roztworów.

Adsorpcję trójmetafosforanu na dolomicie badano metodą wymiany izotopowej, określając ubytek aktywności jonów metafosforanowych znaczących P-32 z roztworu. Znaczony izotopem promieniotwórczym trójmetafosforan sodu otrzymano metodą polegającą na odwodnieniu ortofosforanu

jednosodowego (Gałęcki 1964). Równolegle do pomiarów aktywności rejestrowano zmiany pH roztworu. Szybkość sedymentacji w suspensjach mineralnych mierzono metodą radiometryczną (Janusz 1988).

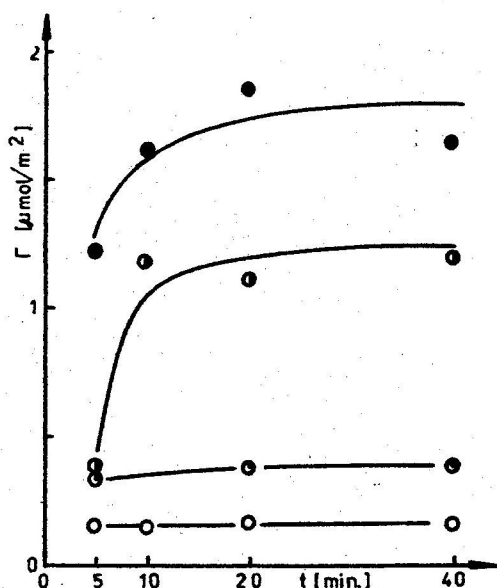
3. Wyniki pomiarów i ich dyskusja

Badania nad adsorpcją metafosforanów obejmowały pomiary kinetyki oraz wielkości sorpcji celem uzyskania izoterm w różnych warunkach pH_0 , tj. 9, 10, 11 i 12, przy stężeniach wyjściowych $(\text{NaPO}_3)_3$: $1 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-3}$ M. Wyniki pomiarów kinetycznych przedstawiono na rysunkach 1 i 2, odpowiednio dla dolomitu I i dolomitu II.



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji trójmetafosforanu sodu: $\circ$ - $1 \cdot 10^{-5}$; $\odot$ - $3 \cdot 10^{-5}$; $\bullet$ - $1 \cdot 10^{-4}$; $\otimes$ - $3 \cdot 10^{-4}$; $\bullet$ - $1 \cdot 10^{-3}$ M na dolomicie I przy pH 9.

Fig. 1. Adsorption kinetics of sodium trimetaphosphate on dolomite I at pH 9.



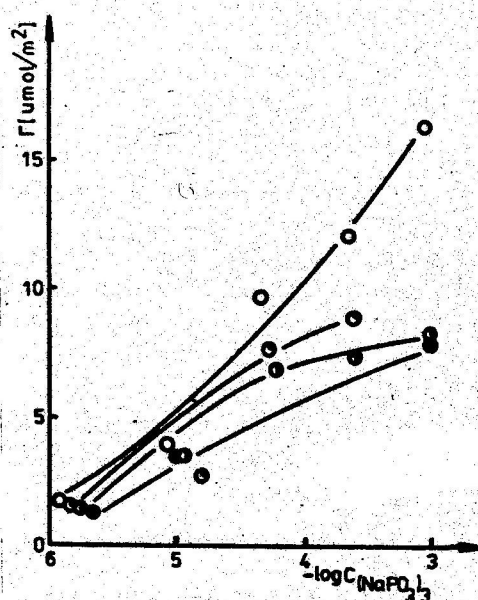
Rys. 2. Kinetyka adsorpcji trójmetafosforanu sodu $\circ$ - $1 \cdot 10^{-5}$; $\odot$ - $3 \cdot 10^{-5}$; $\otimes$ - $3 \cdot 10^{-4}$; $\bullet$ - $1 \cdot 10^{-3}$ M na dolomicie II przy pH 9.

Fig. 2. Adsorption kinetics of sodium trimetaphosphate on dolomite II at pH 9.

W obu przypadkach obserwuje się wydłużenie czasu osiągnięcia równowagi wraz ze wzrostem stężenia początkowego fosforanu. W oparciu o zaprezentowane wyniki przyjęto czterdziestominutowy czas kontaktu w pomiarach adsorpcyjnych.

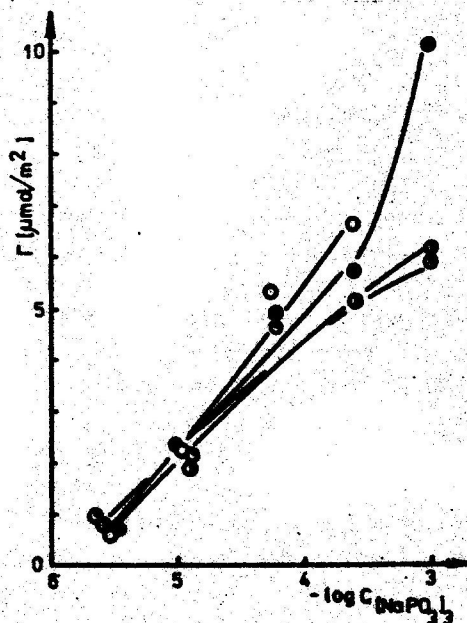
Izotermy adsorpcji ilustrowane na rysunkach 3 i 4 można opisać równaniem Langmuira (tabela 2).

Uzyskane wyniki wskazują, że trójmetafosforan adsorbuje się w podobny sposób na obu minerałach. Jest to adsorpcja zlokalizowana typu Langmuira, a maksymalne gęstości adsorpcyjne wynoszą ok. $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Ponadto dane te wskazują, że wraz ze zmianą pH zmienia się zarówno energetyka procesu co uwidaczniają zmiany współczynnika k jak i liczba miejsc adsorpcyjnych.



Rys. 3. Adsorpcja trójmetafosforanu sodu na dolomicie I. ○ - pH 9.6; ◐ - pH 10.0; ● - pH 10.6; ● - pH 11.7.

Fig. 3. Adsorption of sodium trimetaphosphate on dolomite I.



Rys. 4. Adsorpcja trójmetafosforanu sodu na dolomicie II. ○ - pH 9.4; ◐ - pH 10.0; ● - pH 11.0; ● - pH 11.7.

Fig. 4. Adsorption of sodium trimetaphosphate on dolomite II.

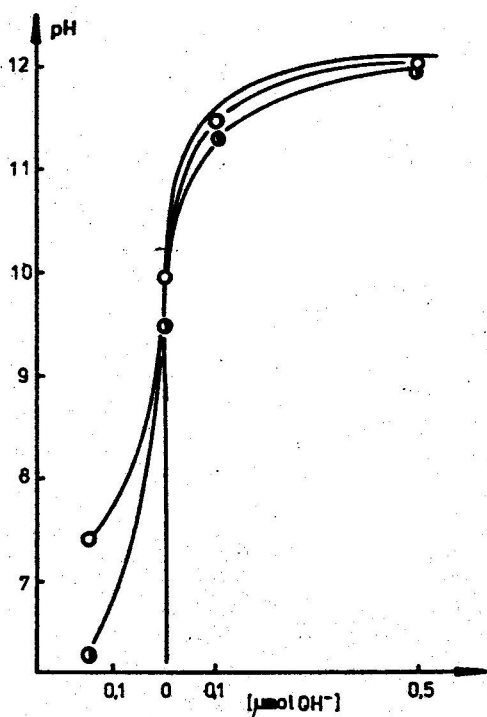
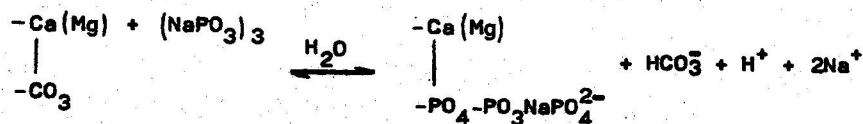
Tabela 2

Izotermy adsorpcji trójskwasu fosforowego sodu na dolomitach
R - oznacza współczynnik korelacji

Dolomit	pH	Izoterma Freundlicha $G = k \cdot c^n$			Izoterma Langmuira $G = G_m \cdot k \cdot c / (1 + k \cdot c)$		
		k	n	R	G_m	k	R
I	9	$2.38 \cdot 10^{-6}$	0.354	0.976	$9.88 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^5$	0.978
	10	$7.90 \cdot 10^{-7}$	0.278	0.935	$8.63 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^5$	0.999
	11	$6.65 \cdot 10^{-7}$	0.270	0.936	$6.96 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^5$	0.992
	12	$5.6 \cdot 10^{-7}$	0.258	0.867	$7.02 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^5$	0.998
II	9	$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.340	0.876	$7.08 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^4$	0.978
	10	$5.27 \cdot 10^{-6}$	0.293	0.930	$4.70 \cdot 10^{-7}$	$9.9 \cdot 10^4$	0.994
	11	$7.72 \cdot 10^{-6}$	0.328	0.946	$5.09 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^4$	0.992
	12	$1.67 \cdot 10^{-5}$	0.390	0.962	$8.80 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^4$	0.982

Przy założeniu, że pole komórki elementarnej wzdłuż płaszczyzny przelomu wynosi $76,96 \text{ \AA}$, na 1 m^2 powierzchni dolomitu przypada ok. $2,15 \cdot 10^6$ moli komórek elementarnych ($1,3 \cdot 10^{18}$ komórek elementarnych), z których każda zawiera 2 jony Ca^{2+} , 2 jony Mg^{2+} oraz cztery jony CO_3^{2-} . Zakładając wymianę z jonami Ca^{2+} lub Mg^{2+} , otrzymana powyżej wartość odpowiada najwyższym gęstościom adsorpcyjnym w warunkach doświadczenia. Oznacza to, że jeden jon $(\text{PO}_3)^{3-}$ przypada w przybliżeniu na jedną komórkę elementarną dolomitu. Adsorpcja trójskwasu fosforowego na dolomicie powoduje obniżenie pH suspensji (rys. 5).

Trójskwas fosforowy sodu jest solą mocnego kwasu, nie można więc przyjąć, że jony H^+ powodujące spadek pH pochodzą od tego kwasu. Z drugiej strony, adsorpcja jonów trójskwasu fosforowego na dolomicie może wiązać się z wymianą anionu na powierzchni minerału. Wymiana taka prowadziłaby raczej do wzrostu pH, bowiem jony węglanowe do pH ok. 10.5 ulegają hydrolizie i występują w postaci jonów HCO_3^- . Oszacowane na podstawie rysunku 5 ilości uwolnionych jonów wodorowych zmienia się od 3 mikrorównoważników przy pH 9 do 30 mikrorównoważników przy pH 12. Wynika stąd, że jony wodorowe mogą być uwalniane wskutek dysocjacji kwasowej grup hydroksylowych lub węglanowych, wywołanej polaryzującym wpływem jonów metafosforanowych. Efektem tego procesu może być wzrost ujemnego ładunku powierzchniowego. Możliwym do przyjęcia mechanizmem, powodującym uwolnienie jonów H^+ lub konsumpcję jonów OH^- jest adsorpcja połączona z hydrolizą trójskwasu fosforowego wg reakcji:



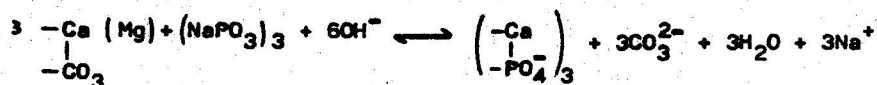
Rys. 5. Krzywe mieszczkowania układu dolomit-roztwór $(\text{NaPO}_3)_3$.

--woda; ○ = dolomit-woda,
● dolomit-roztwór $(\text{NaPO}_3)_3 10^{-3}\text{M}$.

Fig. 5. pH vs added micro-mole OH^- ions for systems.

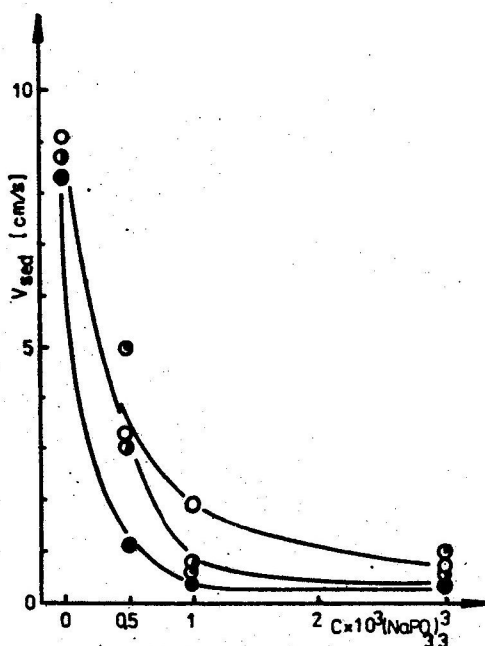
--water
○-dolomite-water
●-dolomite-solution of $\text{NaPO}_3 10^{-3}\text{M}$.

Oczywiście w środowisku wysokoalkalicznym degradacja pierścienia fosforanowego może być posunięta dalej, nawet do powstania jonów fosforanowych. Stąd jeden adsorbujący się jon trómetafosforanowy może być równoważny sześciu jonom OH^- .



Powyższe reakcje mogą również prowadzić do zwiększenia ujemnego ładunku powierzchni dolomitu.

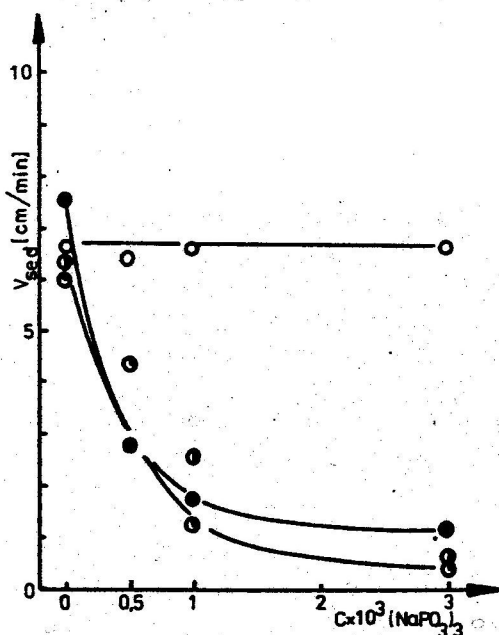
Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności szybkości sedymentacji od stężenia $(\text{NaPO}_3)_3$ dla czterech wartości pH : 9.0; 9.5; 10.3; 11.2 odpowiednio na rys. 6 dla dolomitu I i na rys. 7 dla dolomitu II.



Rys. 6. Szybkość sedymentacji cząstek dolomitu I w funkcji stężenia $(\text{NaPO}_3)_3$.

○ - pH 9.0; ◐ - pH 10.0; ⊙ - pH 10.6; ● - pH 11.3.

Fig. 6. Effect of dispersant concentration on setting rate of dolomite I particles at various pH.



Rys. 7. Szybkość sedymentacji cząstek dolomitu II w funkcji stężenia $(\text{NaPO}_3)_3$

○ - pH 9.3; ◐ - pH 10.0;
◑ - pH 11.0; ● - pH 11.7.

Fig. 7. Effect of dispersant concentration on settling rate of dolomite II particles at various pH.

Prezentowane wyniki potwierdzają dyspergujące działanie trójmetafosforanu sodu w stosunku do obu badanych minerałów. Generalnie obserwuje się spadek szybkości sedymentacji ze wzrostem stężenia dysperanta, lecz widoczne są również znaczne różnice w jego działaniu w stosunku do obu minerałów. Dolomit I, zawierający więcej żelaza i cynku, adsorbujący więcej trójmetafosforanu, sedymentuje znacznie wolniej niż dolomit II. W obu przypadkach szybkość sedymentacji maleje ze wzrostem pH. Zależności tej nie można wiązać wyłącznie z wielkością sorpcji (rys. 3 i 4) bowiem wielkość ta maleje ze wzrostem pH. Dyspergujące działanie $(\text{NaPO}_3)_3$ zależy więc nie tylko od gęstości jego adsorpcji lecz również od formy, w jakiej egzystuje na powierzchni minerału.

Uzyskane wyniki potwierdzono analogicznymi badaniami, przeprowadzonymi na czystym węglanie wapnia i kalcycie.

Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej pracy doświadczenia wskazują, że wzrost zawartości żelaza w dolomicie wpływa dodatnio na adsorpcję trójmetafosforanu sodu. Adsorpcja $(\text{NaPO}_3)_3$ jest adsorpcją typu Langmuira, a przy wyższych wartościach pH może być związana z degradacją pierścienia w cząsteczce adsorbentu. Wzrost adsorpcji $(\text{NaPO}_3)_3$

powoduje zwiększenie stabilności badanych układów a pH środowiska wpływa na stabilność poprzez zmianę formy zaadsorbowanego polijonu.

Literatura

1. Attia Y.A. "Fine Particle separation by selective flocculation", Separation Sci. Technology 17 (3), 1982, 485.
2. Gałęcki J. Preparatyka nieorganiczna. WNT Warszawa 1964.
3. Janusz W., Szczypa J., Sprycha R. "Particle size analysis by gamma - ray absorption" in press.
4. Monies A., Janusz W., Chibowski S., Szczypa J. "Selektywna flokulacja chalkozynu z jego mieszaniny z dolomitem i kwarcem". Rudy i Metale Nieżelazne 29, 1984, 524.
5. Somasundaran "Selective flocculation of fines". Proc. Symp. "The Physical Chemistry of Mineral - Reagent Interactions in Sulfide Flotation" - College Park, Md., 1978; Bur. Min. 1980, 150-171.

ABSTRACT

Janusz W., Monies A., Szczypa J., 1988. A study of the stabilization of dolomites using sodium metaphosphate. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 165-175 (polish text).

The dispersing action of sodium metaphosphate on fine dolomites containing different amount of iron was investigated. Kinetics and adsorption isotherms of NaPO_3 on two samples of dolomites have been presented. It has been found that the adsorption can be approximated by Langmuir's equation. It seems that the adsorption is connected with an opening of trimetaphosphate rings up to orthophosphate ions in more basic solutions. It has been observed that the higher iron contents in the dolomite the greater is metaphosphate adsorption density and the better the stabilizing action of this reagent on fine dolomite.

Содержание

В.Януш, А.Монес, Е.Щыпа, 1988. Изучение стабилизации доломитов при помощи триметафосфата натрия. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 165-175.

Исследовано дисперсионное взаимодействие триметафосфата с доломитами, содержащими различное количество железа. Измерены кинетика и изотермы адсорбции триметафосфата натрия на двух доломитах в интервале pH от 8 до 12. Установлено, что в этих случаях наблюдается локализованная адсорбция с изотермой Ленгмюра. По-видимому, адсорбция обусловлена раскрытием кольца в молекулах адсорбата, а в сильно щелочной среде — связана с дальнейшей деградацией молекулы адсорбата. Большая адсорбция триметафосфата наблюдается на доломите, содержащем большее количество железа. Этот доломит лучше стабилизируется исследованным триметафосфатом.