

ZALEŻNOŚĆ FLOTOWALNOŚCI KRZEMIANU CYRKONU OD OBSERWOWANYCH NA NIM ZMIAN POTENCJAŁU ξ

1. W s t ę p

We flotacji zjawiska powierzchniowe, zachodzące na granicach kontaktujących się ze sobą faz: stałej, ciekłej i gazowej, odgrywają dominującą rolę. Należy mieć przy tym na uwadze fakt, że w układach flotacyjnych powierzchnie stykowe mają wybitną chemiczną aktywność powierzchniową. Zmiany własności fizykochemicznych na granicy ciała stałego - ciecz prowadzą do ustalenia pewnego stanu równowagi dynamicznej, którą można wyrazić za pomocą potencjału elektrokinetycznego. Wartość jego, jak i znak zależą od własności chemicznych poszczególnych faz oraz od ich wzajemnego oddziaływania.

We flotacji zjawiska elektrokinetyczne odgrywają zasadniczą rolę. Opublikowane prace Gaudina, Suna [1] oraz Fuerstenau [2, 3] świadczą o aktualności tego zagadnienia i jego dużym znaczeniu dla praktyki flotacyjnej. W Polsce ciekawe pomiary przeprowadził Waksmundzki dla układów siarka - emulgowane węglowodory w wodzie [4, 5].

Od przeszło 30 lat - począwszy od pierwszych publikacji B. Kamińskiego - dość powszechne jest zainteresowanie badaniami elektrochemicznymi w odniesieniu do procesu flotacyjnego. W pracach teoretycznych ciągle dyskutowany jest wpływ takich parametrów jak np. potencjału elektrokinetycznego na proces flotacji. Praca niniejsza również porusza pewne aspekty tego zagadnienia. W związku z tym w pracy postanowiono sobie za cel naświetlenie wpływu jakości i stężenia elektrolitów na potencjał ξ krzemianu cyrkonu przy równoczesnym wykazaniu ewentualnej zależności flotowalności cyrkonu od obserwowanej na nim zmiany wartości potencjału ξ . Ponadto miała ona na celu za pomocą zmian potencjału ξ określenie takiego pH i takiego stężenia roztworu oleinianu sodu, przy którym minerał cyrkon wykazuje własności flotacyjne, czyli w jakich warunkach zachodzi hydrofobizacja jego powierzchni. Zatem w pracy chodziło również o wyjaśnienie w jakim stopniu pomiary potencjału ξ mogą być pomocne w badaniu mechanizmu działania odczynników flotacyjnych.

2. Aparatura i substancje służące do pomiarów potencjału ξ .

W niniejszej pracy pomiary potencjału ξ przeprowadzono w oparciu o metodę potencjału przepływu. W tym przypadku dogodnym przyrządem pomiarowym jest zmodyfikowana aparatura zbudowana przez Fuerstenau [3]. Nadaje się ona szczególnie do pomiarów potencjału ξ zeta na sproszkowanych minerałach nieprzewodzących. Tę właśnie aparaturę postanowiono skonstruować i zastosować do powyższych badań.

Przy doborze substancji stałych do sporządzenia przegród porowatych kierowano się względami tak teoretycznymi, jak i praktycznymi. Poza tym miano na uwadze to, aby materiał był nieprzewodzący jak również praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Za praktycznym aspektem przemawiał fakt wykazania ewentualnej zależności flotowalności fazy stałej od obserwowanych na niej zmian wartości potencjału ξ . Powyższym warunkom odpowiada wiele substancji tak nieorganicznych,

jak i organicznych wzbogaconych metodą flotacji. Spośród nich wybrano krzemian cyrkonu, który wystarczająco spełniał powyższe warunki. W celu otrzymania czystego krzemianu cyrkonu poddano piaski morskie pochodzące z Jugosławii wielokrotnemu wzbogacaniu grawitacyjnemu i magnetycznemu [6].

Minerał cyrkon, który służył do pomiarów, miał uziarnienie 0,2 do 0,25 mm. Tę klasę ziarnową otrzymano z rozsiania produktu wzbogacania. Klasę o uziarnieniu 0,2 do 0,25 mm poddano przemyciu rozcieńczonym kwasem solnym i wielokrotnie płukano wodą redestylowaną, aż do czasu ustalenia się wartości potencjału ξ .

Aby wyjaśnić mechanizm działania różnych związków, a w szczególności zbieraczy, na powierzchnię cyrkonu, konieczne jest omówienie własności fizycznych i elektrochemicznych pierwiastków, z których zbudowana jest siatka krystaliczna krzemianu cyrkonu. Poznanie własności krystalograficznych i rozmieszczenia jonów w warstwach powierzchniowych niewątpliwie przyczyni się do naświetlenia wpływu działania zbieraczy i innych związków na powierzchnie mineralne.

Cyrkon o wzorze Zr/SiO_4 ma budowę jonową, przy czym składniki jednostkowe czworoscianów $/SiO_4/^{4-}$ występują w postaci oddzielnych grup anionowych [7]. Charakter wiązań jonów tlenu z krzemem wewnątrz czworoscianów $/SiO_4/$ jest kowalencyjny. Krzem połączony jest jednym całkowitym wiązaniem tlenu w odległości $(Si \rightarrow O)$ 1,62 Å. Pierwiastek cyrkon natomiast połączony jest połową wiązania tlenu w postaci jonowej o odległości $(Zr^{4+} \rightarrow O)$ 2,05 Å [7].

Kation Zr^{4+} ma duży potencjał jonowy i w związku z tym w pewnym stopniu rozluźnia grupę $/SiO_4/$. Jeśli sobie wyobraźmy, że kryształ cyrkonu zostaje w jakiś sposób przełamany, to na wytworzonych powierzchniach pojawiają się zarówno jony Zr^{4+} jak i $/SiO_4/^{4-}$ powodując występowanie nadmiaru ładunków dodatnich i ujemnych. Jako substancji mających tworzyć fazę cięklą zastosowano roztwory oleinianu sodu $/R-COONa/$ o różnych stężeniach. Woda służąca do sporządzania elektrolitów miała przewodnictwo właściwe rzędu 0,88 do 1 10^{-6} $[58] \text{ cm}^{-1}$.

3. Wyniki pomiarów

W celu stwierdzenia wpływu stężenia jonów wodorowych na potencjał cyrkonu do badań zastosowano roztwory HCl i NaOH. Wyniki przedstawiono wykreślić na rys. 1 jako funkcję potencjału ξ od roztworów. Z rys. 1 widać, że kształt krzywej ilustrującej zależność jest zbliżony do linii prostej, przecinającej oś odciętych o dodatnim współczynniku kierunkowym. Powierzchnia cyrkonu przy stosowaniu roztworów o pH wynoszącym 4,8 nie ma ładunku, jest to tak zwany punkt izoelektryczny.

Dalsze podwyższenie kwasowości poniżej 4,8 prowadzi do przeładowania podwójnej warstwy elektrycznej i cyrkon ładuje się dodatnio w stosunku do środowiska. Roztwory o $pH > 4,8$ wywołują ujemne wartości potencjału ξ . Na podstawie zależności potencjału $\xi(pH)$ oraz budowy i własności krystalograficznych krzemianu cyrkonu można wysunąć wniosek, że kationy Zr^{4+} przyjmują jony hydroksylowe OH^- , natomiast aniony $/SiO_4/^{4-}$ przyciągają jony wodorowe /protony/ z roztworu. Powyższe przypuszczenia potwierdzają zależności $\xi(pH)$ na rys. 1. Należy nadmienić, że krzemian cyrkonu w stosunku do czystej wody ładuje się ujemnie i ma wartość potencjału ξ równą - 40,6 mV.

Spośród zbieraczy anionowych najszersze zastosowanie w procesach flotacji znalazły kwasy tłuszczowe, a w szczególności ich sole. W związku z powyższym do pomiarów potencjału ξ cyrkonu użyto oleinianu sodu. Tego rodzaju sól ulega w wodzie hydrolizie. Wobec tego wiel-

kość stężenia anionów $C_{17}H_{33}COO^-$ zależy od pH roztworów i stałej hydrolizy K_h [8]. Z tego wynika, że im wyższą wartość ma dany roztwór, w którym ulega rozprowadzeniu oleinian sodu, tym wyższą zawiera on koncentrację anionów $C_{17}H_{33}COO^-$. Biorąc powyższe pod uwagę, postanowiono zbadać wpływ stężeń oleinianu sodu przy różnym pH roztworów na zjawiska elektrokinetyczne minerału cyrkonu.

Na rys. 2 przedstawiono wyniki doświadczalne wpływu stężeń roztworów oleinianu sodu przy pH wynoszącym 4, 8,1 i 9,8 na zmiany potencjału ξ cyrkonu. Z wykresów widać, że tak dla roztworów kwaśnych jak i dla zasadowych do stężeń 10^{-5} oleinianu sodu zachodzą nieznaczne zmiany potencjału ξ . Wyrażna zmiana uwiadcza się dopiero przy dalszym wzroście stężeń, począwszy od 10^{-5} m, zwłaszcza przy pH 4 i 8,1 i to w takim stopniu, że dla roztworów o wartości pH równym 4 zachodzi zmiana znaku ładunku dodatniego na ładunek ujemny.

Po przeładowaniu warstwy podwójnej wzrost wartości potencjału jest bardzo duży przy stężeniu około 10^{-3} m osiąga maksimum wynoszące - 123 mV. Podobnie działają na zmiany potencjału ξ roztwory oleinianu sodu o pH 8,1. W tym przypadku również dla stężeń ok. 10^{-3} m występuje maksimum ξ , lecz o nieco wyższej ujemnej wartości - 155 mV. Roztwory oleinianu sodu / $RCOONa$ / o stężeniach około 10^{-3} m tworzą micelle w formie płatków [8]. Takie duże micelle o ładunku ujemnym w trakcie ich adsorpcji na powierzchni wywołują gwałtowne zmiany potencjału ξ . Tworzenie się micell stwierdzono podczas pomiarów przewodnictwa roztworów. Przebieg krzywej $\xi(C)$ dla roztworów o pH 9,8 jest o wiele łagodniejszy co wskazywałoby na nieznaczne adsorbowanie się oleinianu sodu na powierzchni cyrkonu. Widoczny wzrost ujemnych wartości potencjału ξ notuje się dopiero dla stężeń 10^{-3} m, przy których funkcja $\xi(C)$ osiąga znikome lokalne maksimum. Należy jeszcze dodatkowo zaznaczyć, że po przekroczeniu stężeń 10^{-3} m obserwuje się dla poszczególnych roztworów o pH 4, 8,1 i 9,8 w większym lub mniejszym stopniu spadek potencjału ξ .

Aby uwiadczyć zależność adsorpcji oleinianu sodu od stężenia jonów wodorowych, a zatem zachodzące zmiany potencjału ξ cyrkonu, wykreślono na rys. 3 potencjał ξ jako funkcję pH roztworów o ustalonych dodatkach $RCOONa$.

Na rys. 3 wykreślono również funkcję $\xi(pH)$ cyrkonu bez dodatku $RCOONa$. Z wykresu zaobserwować można, że w przypadku użycia stężeń 10^{-5} m $RCOONa$ o zmiennych stężeniach jonów wodorowych w roztworach, zachodzą znikome zmiany potencjału ξ . Przebieg krzywej o tej zależności jest prawie równoległy do krzywej pokazującej zmiany $\xi(pH)$ bez dodatku $RCOONa$. W tym przypadku zachodzi tylko przesunięcie punktu izoelektrycznego w kierunku mniej kwaśnych roztworów do wartości pH około 5, 3. Odmienną zależność funkcyjną powyższego zjawiska obserwuje się przy stosowaniu stężeń 10^{-5} m roztworów $RCOONa$ o zmiennych wartościach pH.

Dla tego rodzaju układów potencjał ξ przyjmuje maksymalną wartość ujemną przy pH około 8. Natomiast krzywa ukazująca zmiany potencjału ξ przypomina kształtem parabolę zwróconą wypukłością w kierunku ujemnych wartości potencjału. Podobne zmiany potencjału ξ zachodzą dla stężeń 10^{-3} m roztworu oleinianu sodu o zmiennych wartościach pH. Różnica polega tylko na tym, że dla tych układów cyrkonu bardziej ujemne wartości potencjału ξ . Dla układów o stężeniach 10^{-4} m $RCOONa$ zmiany potencjału ξ przybierają również charakterystyczny kształt w postaci krzywej parabolicznej podobnej do poprzednio opisanej. Analizując przebieg krzywej można zauważyć, że maksymalna wartość potencjału ξ jest również osiągana dla stężeń o pH około 8.

Na podstawie powyższych badań można przyjąć, że napewno zachodzi adsorpcja jonów $C_{17}H_{33}COO^-$ na kationach Zr^{4+} powierzchni cyrkonu.

Przyjęcie takiego mechanizmu hydrofobizacji powierzchni wydaje się uzasadnione własnościami fizycznymi i elektrochemicznymi pierwiastków, z których jest zbudowana siatka krystaliczna krzemianu cyrkonu.

4. Wpływ potencjału ξ na flotowalność cyrkonu

W celu stwierdzenia ewentualnej zależności flotowalności od obserwowanych zmian potencjału ξ przeprowadzono próby flotacji czystego krzemianu cyrkonu w roztworach oleinianu sodu. Trzeba zaznaczyć, że minerał cyrkon miał tę samą klasę czystości i uziarnienie / 0,2 do 0,25 mm / co cyrkon użyty do pomiarów potencjału elektrokinetycznego. Próby flotacji przeprowadzono w maszynie laboratoryjnej o pojemności 250 ml. Cyrkon flotowano w roztworach o zmieniających wartościach pH, ale o ustalonych stężeniach oleinianu sodu wynoszących 10^{-5} m . Flotację przeprowadzono dlatego w roztworach o stężeniu 10^{-5} m , ponieważ cyrkon przy tych stężeniach oleinianu sodu wykazuje najbardziej ujemne wartości potencjału ξ rys. 2 i 3 /.

Na rys. 4 przedstawiono wykres uzysku cyrkonu w zależności od wartości pH roztworów oleinianu sodu. Wykreślono również potencjał ξ jako funkcję pH roztworów z dodatkiem i bez dodatku oleinianu sodu.

Z powyższych danych można zauważyć ciekawe zależności między uzyskiem $\xi(\text{pH})$ a zmianą potencjału ξ cyrkonu. Kształt krzywej uzysku $\xi(\text{pH})$ jest wypukły przypominający prawie parabolę symetryczną. Podobną postać, o czym już poprzednio dość szeroko dyskutowano, przyjmuje krzywa ilustrująca zmiany potencjału ξ w zależności od pH roztworów o stężeniu 10^{-3} m oleinianu sodu. Analiza wyników prowadzi do wniosku, że maksymalny uzysk cyrkonu otrzymuje się wtedy gdy cyrkon wykazuje maksymalną ujemną wartość potencjału ξ . Zależność ta zachodzi w tym przypadku gdy roztwory oleinianu sodu, w których przebiega proces, mają wartość pH około 8.

W silnie zasadowych, jak i również w bardzo kwaśnych, roztworach oleinianu sodu cyrkon nie flotuje. Ogólnie można powiedzieć, że krzemian cyrkonu flotuje w roztworach oleinianu sodu w zakresie pH 5 do 9.5. Po przekroczeniu tego przedziału, tak w kierunku zasadowych, jak i w kierunku bardzo kwaśnych, roztworów, uzysk cyrkonu gwałtownie spada.

5. Wnioski

W świetle przeprowadzonych badań nad zmianami potencjału ξ dla układów cyrkon - wodne roztwory oleinianu sodu można wysunąć następujące wnioski :

- W czystej wodzie cyrkon wykazuje ujemny - potencjał ξ o wartości - 40,6 mV.

- Na podstawie zmian potencjału ξ wywołanych stężeniem fonów wodorowych oraz budowy i własności krystalograficznych krzemianu cyrkonu można sądzić, że kationy Zr^{4+} przyjmują jony OH^- , natomiast aniony SiO_4^{4-} przyciągają jony H^+ /protony/ z roztworu. Powyższe przypuszczenie zostało potwierdzone zależnością $\xi(\text{pH})$ pokazaną na rys.1.

Stwierdzono, że powierzchnia cyrkonu ma punkt izoelektryczny wtedy, gdy roztwór wykazuje wartość pH około 4,8. W roztworach o pH $< 4,8$ powierzchnia cyrkonu ładuje się dodatnio, natomiast przy pH $> 4,8$ ładuje się ujemnie w stosunku do środowiska. Należy jeszcze nadmienić, że kształt krzywej ilustrującej zależność $\xi(\text{pH})$ jest zbliżony do linii prostej przecinającej oś odciętych o dodatnim współczynniku kierunkowym.

- Zamiary potencjału ξ dla stężeń 10^{-3} m przy zmiennych wartościach pH roztworów oleinianu sodu przybierają charakterystyczny kształt paraboli zwróconej wypukłością w kierunku bardziej ujemnej wartości ξ . Podobne zmiany obserwuje się dla stężeń 10^{-4} m .

- Najbardziej ujemne wartości potencjału ξ cyrkonu obserwuje się dla stężeń 10^{-3} m roztworów oleinianu sodu przy pH około 8.

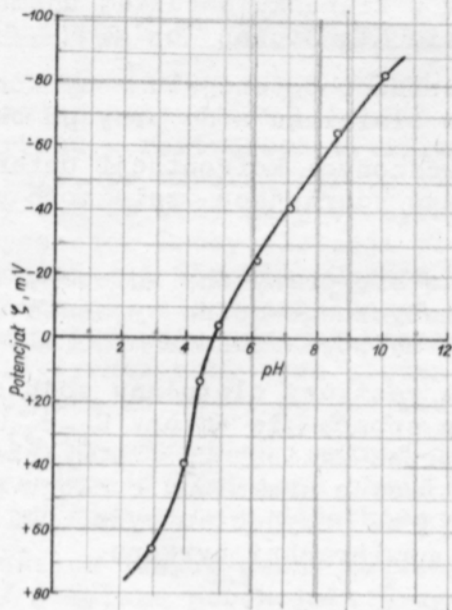
- Na podstawie przeprowadzonych kofrontacji potencjału ξ z wynikami flotacji można zauważyć uderzającą zależność potencjału od uzysku cyrkonu.

- Z wyników badań nasuwa się praktyczny wniosek, że za pomocą pomiarów potencjału elektrokinetycznego można wyjaśnić mechanizm działania odczynników flotacyjnych na powierzchnie mineralne.

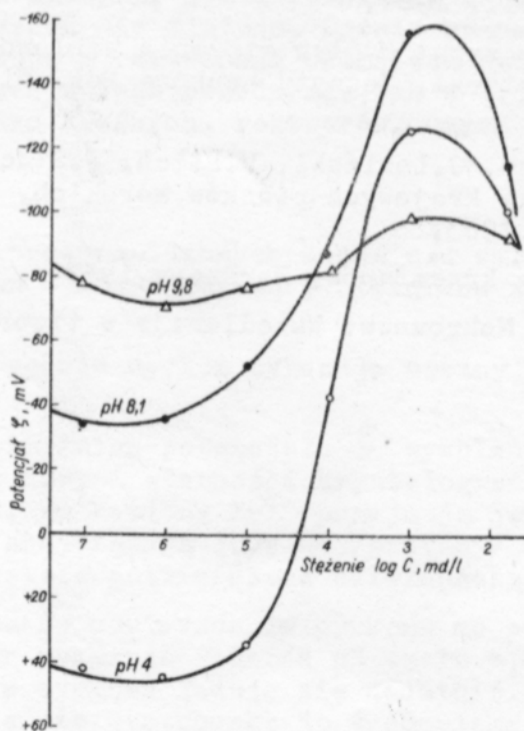
- Układy cyrkon - wodne roztwory oleinianu sodu charakteryzują się adsorpcją zachodzącą w ten sposób, że aniony $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ są przyciągane do warstwy podwójnej przez kationy Zr^{+4} powierzchni cyrkonu. Budowa i własności krystalograficzne krzemianu cyrkonu oraz wywołane zmiany potencjału ξ przemawiają za przyjęciem wyżej podanego mechanizmu zachodzenia hydrofobizacji powierzchni cyrkonu.

L i t e r a t u r a

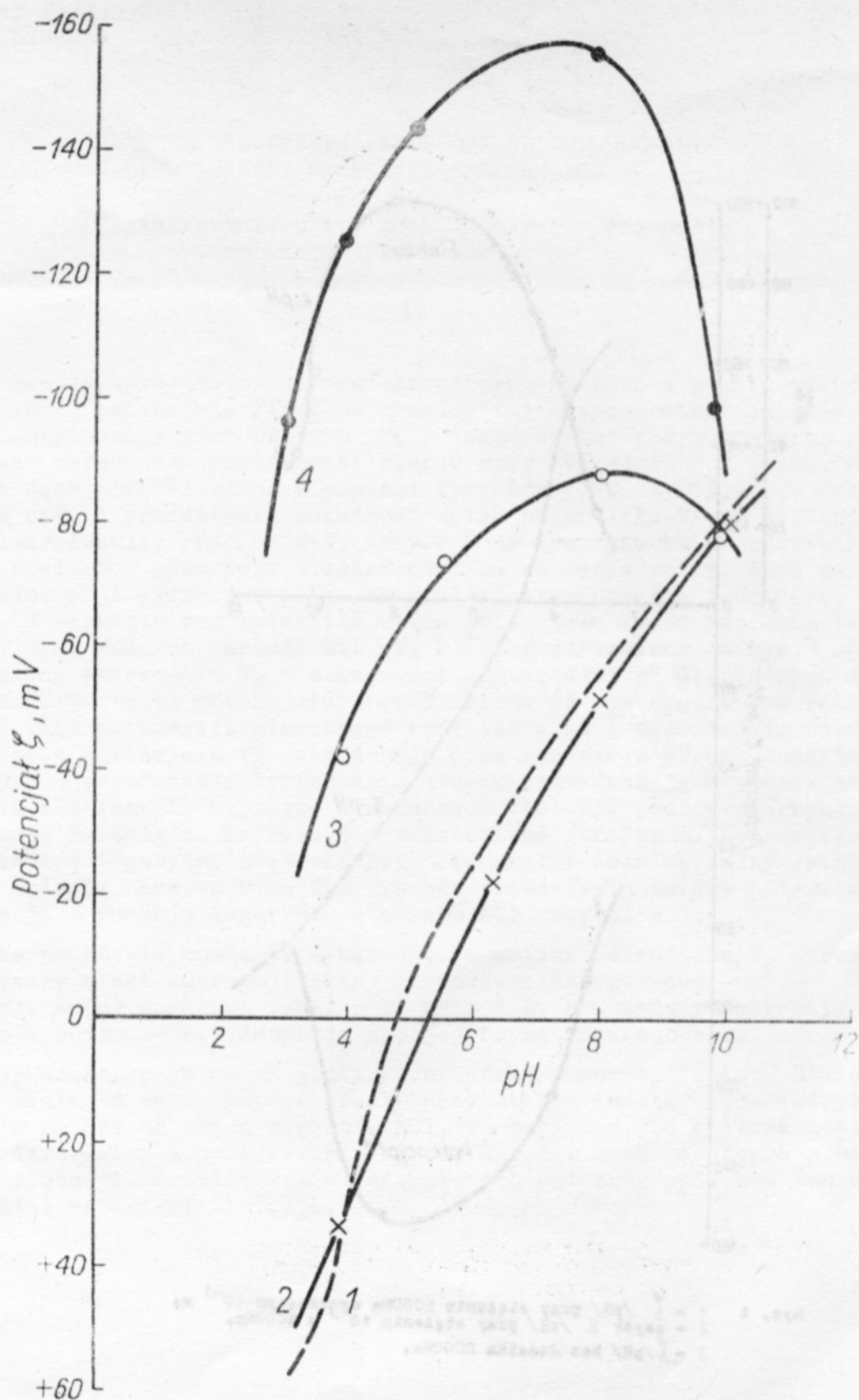
- 1 A.M.Gaudin, C.C. Sun : Mining Engineering Techn. A.I.M.E., May 1946.
- 2 A.M.Gaudin, D.W. Fuerstenau : Mining Engineering, January 1955.
- 3 D.W.Fuerstenau; Mining Engineerign, August 1956.
- 4 A.Waksmundzki, J.Szczypa: Flotacja siarki przy użyciu zemulgowanych węglowodorów o różnej długości łańcucha. Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej Górnictwo, Z.11. 1964.
- 5 A.Waksmundzki, J.Szczypa: Wpływ stężenia węglowodorów na potencjał elektrokinetyczny siarki. Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej-Górnictwo, Z.11, 1964.
- 6 J.Biernat, K.Głowacz, J.Łoziński, W.Pilch, J.Stachurski : Aktualne problemy wzbogacania krajowych piasków morskich, Zeszyty Naukowe AGH. Górnictwo Z.8, 1963.
- 7 E. Gürlich : Chemia krzemianów, Warszawa 1957 r.
- 8 W.I. Klassen, W.A. Mokrousov: Wwiedienije w teoriju flotacji, Moskwa, 1953.



Rys. 1 Zależność potencjału E cyrkonu od stężenia jonów wodorowych

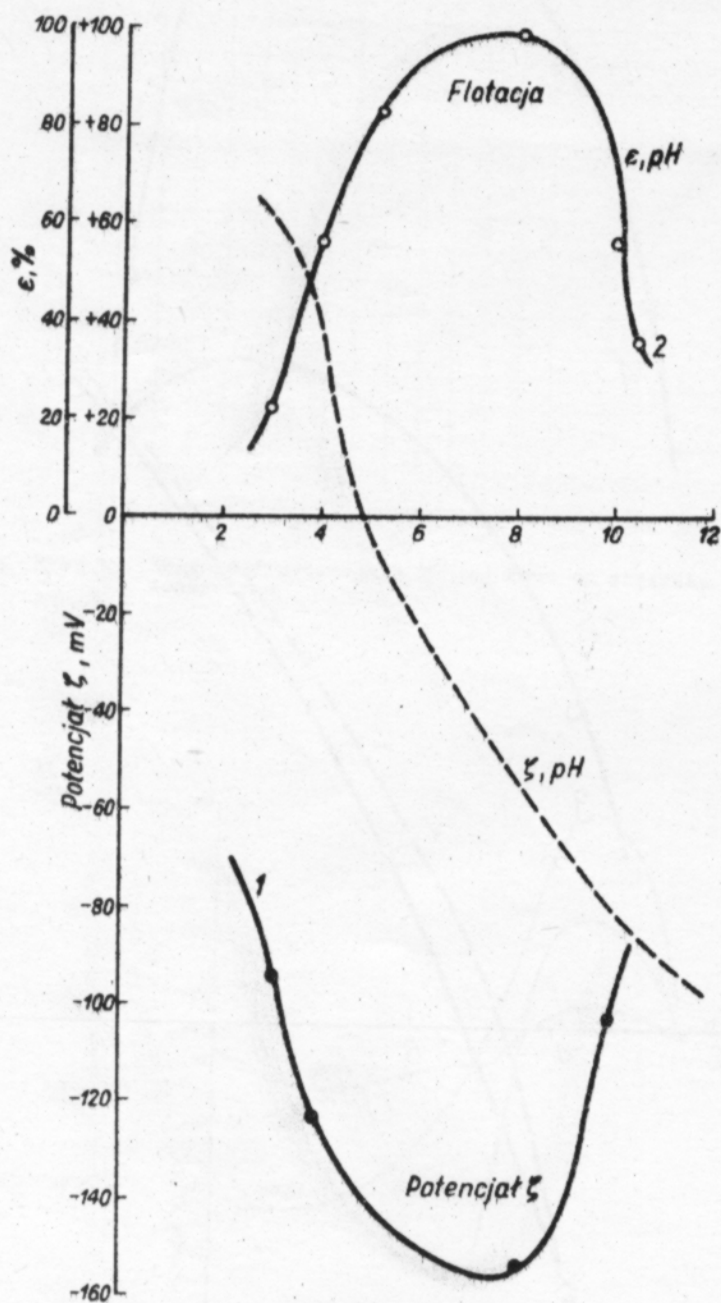


Rys. 2 Zależność potencjału E od stężenia roztworu dla układów: minerał cyrkon - roztwory wodne oleinianu sodu o różnym pH



Rys. 3 Potencjał ζ jako funkcja pH roztworów o różnych stężeniach oleinianu sodu /R COONa/

1 - ζ /pH/ bez dodatku RCOONa, 2 - ζ /pH/ przy stężeniu 10^{-5} m RCOONa, 3 - ζ /pH/ przy stężeniu 10^{-4} m RCOONa, 4 - ζ /pH/ przy stężeniu 10^{-3} m RCOONa



Rys. 4 1 - ζ /pH/ przy stężeniu RCOONa wynoszącym 10^{-3} m,
 2 - wysk ζ /pH/ przy stężeniu 10^{-3} m RCOONa,
 3 - ζ /pH/ bez dodatku RCOONa.