

Wiesław DŁUGOSZ
Maria CZERWIŃSKA

Instytut Przeróbki i Wykorzystania
Surowców Mineralnych AGH

ZALEŻNOŚĆ POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO KWARCU OD STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA SUROWCA

Wstęp

Prowadzone prace nad technologią przeróbki krajowych surowców krzemionkowych [1, 2] w celu otrzymania mielwa kwarcowego najwyższej jakości, wywołały konieczność rozszerzenia informacji poznawczych o właściwościach powierzchniowych kwarców w różnym stopniu zanieczyszczonych lub zmienionych w czasie przeróbki. Na przykład, dla potrzeb flotacji kwarcu aminami lub koagulacji istotna jest znajomość zmian wielkości potencjału elektrokinetycznego. Potencjały dzeta kwarcu określone przez różnych badaczy w podobnych warunkach mieszczą się w dość szerokich granicach. Sugeruje się, że przyczyną jest różna jakość badanego minerału. Sądząc ze wstępnego rozeznania makroskopowego oraz z analiz chemicznych wykonanych w różnych placówkach naukowych i prac własnych, wartość potencjału dzeta kwarców oznaczona w stałych warunkach zależy będzie od ilości pierwiastków izomorficznych, sposobu przeróbki i stopnia zanieczyszczenia powierzchni kryształów. Uznaliśmy, że zależność między potencjałem dzeta a wymienionymi cechami charakterystycznymi będzie można ująć w związki funkcyjne.

1.1. Metodyka pomiaru

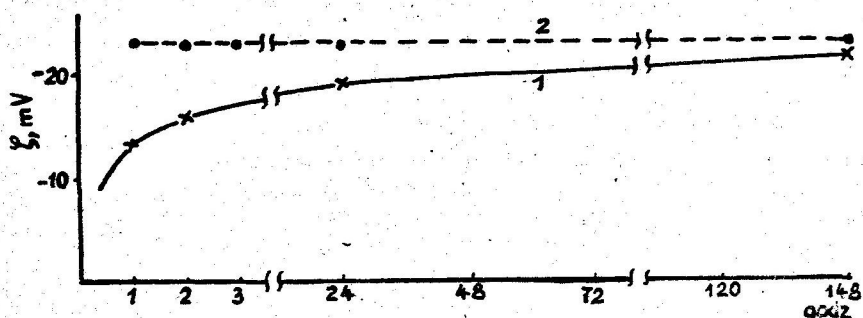
Pomiary potencjału elektrokinetycznego kwarców i piasków szklarskich z różnych złóż krajowych i zagranicznych wykonano na urządzeniu skonstruowanym w Instytucie Podstawowych Problemów Elektrotechniki i Energoelektroniki Politechniki Śląskiej.

Zasada pomiaru polega na wykorzystaniu zjawiska elektroforezy. Pomiary wykonane były przed i po poszczególnych etapach wzbogacania w 0,01M roztworze chlorku potasu. Temperatura roztworu była równa 18-20°C.

Rostwór przygotowany był na wodzie podwójnie destylowanej. 200 mg minerału utartego w moździerzu agatowym mieszano w 100 ml roztworu przez 10 min. Zawiesinę sedymentowano 2 min. i frakcję drobnoziarnistą wprowadzono do celki pomiarowej. W przypadku konieczności rozdrabniania dekrepitacyjnego brył kwarcu, podgrzewany był do temperatury 900°C . Produkty końcowe, a więc klasa 0,1 - 0,5 mm, trawione były w 8 % HCl w temperaturze około 95°C przez 2 godziny.

1.2. Określenie czasu stabilizacji potencjału dzeta kwarcu

Do prób użyto kwarcu brazylijskiego "Gojana" surowego i prażonego. Pomiaru ruchliwości elektroforetycznej wykonano w wodzie podwójnie destylowanej o stężeniu 0,01 M KCl.



Rys. 1. Zależność potencjału dzeta kwarcu brazylijskiego od czasu kontaktu z 0,01 M KCl. 1 - kwarc surowy, 2 - kwarc prażony

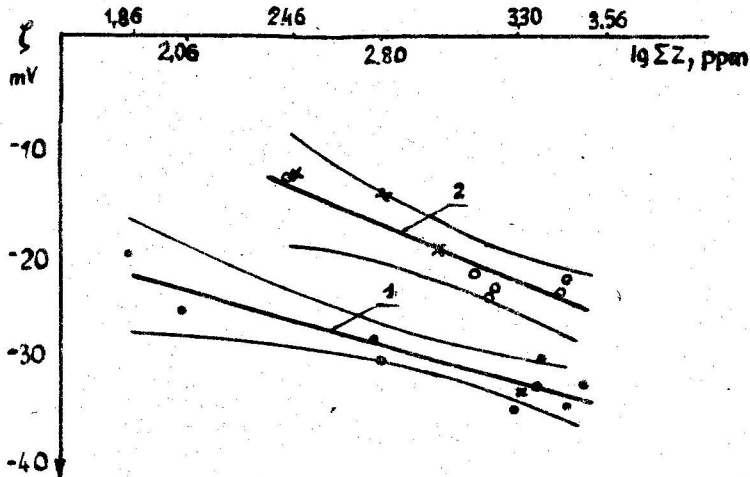
Kwarc prażony już po jednej godzinie kontaktu z roztworem stabilizuje potencjał dzeta i nie zmienia się on w ciągu 148 godzin (rys. 1). Inny przebieg zmian potencjału dzeta obserwuje się dla kwarcu nieprażonego. Wartość ustala się powoli i dopiero po 148 godzinach wielkość potencjałów obu próbek zrównuje się. Te początkowe różnice wielkości potencjałów występują u kwarców z 13-tu złóż, jakie były wzbogacane lub analizowane. Zależą w dużej mierze od stanu powierzchni kwarcu po prażeniu, ilości grup siloksanowych i silanolowych. Zagadnienia te przedstawione będą w oddzielnej pracy na tle rozważań D. Barby [3] i J. Lekkiego [4] oraz innych. We wszystkich następnych doświadczeniach przyjęto czas kontaktu z roztworem 2 godziny.

1.3. Wpływ zanieczyszczeń na potencjał dzeta kwarcu

Kwarcie żyłowe cechuje duża zmienność składu mineralnego, obecność pierwiastków izomorficznych i różnej zawartości mikronowej średnicy inkluzji fazy stałej, gazowej i ciekłej, występujących oddzielnie lub razem [5]. Poza tym procesy wtórne wywołały w wielu złożach zanieczyszczenie powierzchni ziarn kwarcu substancjami żelazistymi i glinokrzemianami. Po wzbogaceniu surowca, odpowiednio do jego jakości dobranymi metodami przeróbki, otrzymujemy klasę ziarnową od 0,1 do 0,5 mm. Jest to materiał monomineralny. Niektóre ziarna kwarcu zanieczyszczone są tylko powierzchniowo tlenkami żelaza. Wszystkie zaś inkluzjami i pierwiastkami izomorficznymi. Materiał ten był poddany analizie chemicznej i pomierzono ruchliwość elektroforetyczną. Podobnie postąpiono z piaskami szklarskimi z Osiecznicy i Białej Góry.

Wyniki zestawiono są w tabelicy 1.

Wyraźne różnice między potencjałami dzeta kwarców są przed i po obróbce 8 % kwasem solnym. Widoczne są znaczne różnice potencjałów między kwarcem bardzo czystym, jak Olszanej Podgórskiej i brazylijskim a piaskami szklarskimi, kwarcem żyłowym z Rębiszowa i Kamienicy.



Rys. 2. Zależność potencjału dzeta kwarców od sumy zawartości tlenków
1 - kwarc nie trawiony, 2 - kwarc trawiony w HCL

Korzystając z programu na maszynie cyfrową, opracowanego przez dra R. Nipla, dokonano próby znalezienia korelacji pomiędzy potencjałem dzeta a sumą zawartości tlenków metali w kwarcach wzbogaconych po ich wykwaszeniu. Zależności te opisują równania;

Skład chemiczny kwarców 1

Nr	Złoże	Stan SiO ₂ przed pomiarem potencjału dzeta	Potencjał dzeta mV	Σ ppm
1.	Oleszna Podgórska 1/	Klasa 0,4-0,15 po wzbogacaniu	-20,0 -20,6	73
2.	Oleszna Podg. Kwarto brasył. 2/	czyste surowiec przed wzbogacaniem kawałki czyste	-28,4 -25,5	593 114,1
W-10	Wądroże Wielkie	po dwukrotnym wzbogac. ręcznym i prażeniu	-30,7	634,8
R-10	Rębiszów	- " -	-35,0	2018,1
1.10	Piasek szklar. Osiecznica	po wzbogacaniu na stole koncent. i flotacji	-30,0	2506,1
1.6	Piasek szklarski	po wzbogac. na stole kono. i flot. w innych warunkach	-32,9	2503,2
1	Piasek-Osiecznica	po wzbogac. na stole koncentracyjnym	-34,7	2916,4
K-10	Kamienica	po dwukrotnym wzbogac. ręcz. i prażeniu	-32,5	3629,0
Potencjał dzeta kwarców po				
W-15	Wądroże Wielkie Biała Góra	produkt końcowy 0,1-0,43 mm po wzbogac. flot. i chemicznym kl. 0,1-0,43 mm po sep. na stole kono. i wzb. flot. oraz trawieniu	-13,05 -22,2	286,1 1449
R-15	Rębiszów	prod. końcowy 0,1-0,43 mm po wzbogac. flot. i chem. prób.	-24,65	1632,1
1.61.	Osiecznica	prób. 1.6 po trawieniu	-23,6	1738,6
1.1.	Piasek Szkl. Osiecznica	- prób. 1 wykwasz.	-24,0	2908,9
K-15	Kamienica	prod. końc. kl. 01-0,43mm po wzbog. flot. i chem.	-22,6	3169,6

1/ wzbogacony wg. technologii Ożarowa

2/ używany w Ożarowie.

Tablica 1

ich potencjały dzeta

Skład chemiczny próbek SiO ₂ , ppm							
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	CaO	MgO
20	4	3	26	11	1,0	6	2
200	~ 150	~ 10	78	~ 60	1,0	53,	40
60	10	2	24	7	0,1	10	< 1
264,6	42,6	< 16,7	188,7	33,7	12,9	12,6	63,
1228,5	90,1	< 16,7	202,2	367,4	27,1	19,6	66,3
1946,7	121,5	173,5	44,5	200	6,5	8,4	5
1720	154,4	173	87,6	302	5,2	56	5
1871	131,5	326,9	124	371	1,3	84	6,6
2494,8	78,65	< 16,7	323,5	554,15	29,7	33,6	97,8
wykwaszeniu w HCl 8 %							
102	5,72	< 16,7	102,4	19,27	10,33	< 9,8	19,9
850	190	130	81,0	120	30	10	38
1058,4	52,54	< 16,7	134,8	289,1	19,36	< 9,8	51,4
931	120,7	134,4	122,8	378	6,5	42	3,2
2098	135,8	400	91,6	250,6	5,2	8,4	8,3
1965,6	71,5	< 16,7	431,3	542,1	23,24	< 9,8	109,43

dla materiału wzbogacanego

$$\xi = -6,91 \lg \sum_{n=1}^8 Z - 9,525 \quad (1)$$

gdzie; Z - zanieczyszczenie wyrażone w p pm.

i po wykwaszeniu

$$\xi = -10,348 \lg \sum_{n=1}^8 Z + 11,173 \quad (2)$$

W przypadku rozpatrywania zależności pomiędzy potencjałem dzeta a zawartością Al_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 w kwarcach nie wykwaszonych uzyskano równanie

$$\xi = -5 \lg Z_{Al_2O_3} - 2,528 \lg Z_{Fe_2O_3} + 1,08 \lg Z_{TiO_2} - 13,68 \quad (3)$$

Dla równań 1 i 2 przedstawionych na rys. 1 tj. dla $\xi = f(\lg \sum_{n=1}^8 Z)$ (potencjał dzeta jako funkcja \lg sumy zawartości zanieczyszczeń przed i po wykwaszeniu), policzone zostały granice przedziału ufności o poziomie 95 % prawdziwej wartości oczekiwanej.

Granice te zostały określone w sposób następujący:

$$\hat{Y}_k \pm T(n-2 \cdot 0,05) \text{ est. } D(\hat{Y}_k)$$

i wyznaczone są przez dwie krzywe obok linii regresji. Pokazują one jak zmieniają się te granice przy zmianach wartości X_k . Krzywe te są hiperbolami. W przedziale ufności naniesiono kilka dodatkowych punktów (x) z późniejszych doświadczeń, nie ujętych w analizie statystycznej.

1.4. Analiza wyników doświadczeń

Otrzymane równanie 1 i 2 ważne jest w przedziale sumy zanieczyszczeń w kwarcach od 100 do 4000 ppm. Współczynniki korelacji równe są około 0,91 a wartość $F_{obl} \gg F_k$. Odpowiednie interpretowanie tych zależności poza wskazanymi granicami nie jest wskazane, bowiem w przypadku zdążania sumy zanieczyszczeń do zera wartość potencjału kwarców nie wykwaszonych zbliżałaby się do około -9,5 mV, co jest nie do przyjęcia w świetle aktualnie ugruntowanych pojęć o stanie powierzchni krzemionki. Podobnie jest z równaniem 2, z którego wynika, że dla czystego kwarcu po trawieniu potencjał dzeta równy byłby +11,1 mV. Główną przyczyną tych

znacznych rozbieżności są zapewne mało dokładne oznaczenia 8 pierwiastków i mała ilość pomiarów do określenia parametrów równania 2. Istotny jest natomiast fakt, że kwarcze trawione w HCl w każdym przypadku mają wartości potencjałów dzeta mniejsze od nie trawionych.

Zależność potencjału dzeta od trzech pierwiastków Al^{3+} , Fe^{3+} i Ti^{4+} (równanie 3) dostarcza więcej i pewniejszych informacji.

Współczynnik korelacji równy jest 0,92 zaś wartość $F_{obl} = 9,13$ a $F_k = 5,59$. Wynika stąd, że przy zmierzaniu zawartości tych pierwiastków do zera, że wartość potencjału dąży do $-13,7$ mV. Głównym czynnikiem kształtującym wartość potencjału dla kwarców żyłowych jest glin. Glin i żelazo wg. Z. Walenczka [5] może podstawić Si^{4+} , wtedy kompensującymi są pierwiastki jednowartościowe. Oczywiście pierwiastki te mogą występować w kwarcu lub na powierzchni jako oddzielne fazy tlenkowe. Częściowo usuwane są w czasie trwania, co powoduje zmniejszanie się bezwzględnej wartości potencjału (tabl. 1).

Uwzględnianie w równaniu 3 tylko trzech pierwiastków, jest istotne z punktu widzenia wytopu szkła kwarcowego, one decydują o jego jakości.

Potencjały dzeta kryształu górskiego, wybranych czystych kawałków kwarcu żyłowego lub wzbogaconego piasku kwarcowego dają pierwszą istotną wskazówkę o jakości kwarcu, jego przydatności i możliwości wzbogacania surowca.

LITERATURA

- [1] Długosz W., Ociepa Z., Uszlachetnianie mielniwa z kwarcu żyłowego metodą flotacji. Szkło i Cer. 12. 1978.
- [2] Długosz W., Ociepa Z., Sposób oczyszczania mielniwa kwarcowego. Pat. tymczasowy P-197666, 20.3. 1979.
- [3] Barby D., rozdz. 8. Silices, w książce "Characterization of Powder Surfaces, ed. Parfitt G.D., Sing K.S. Acad. Press, London 1976.
- [4] Lekki J. Model powierzchni SiO_2 w roztworach wodnych. Fiz. chem. probl. mineralurgii. Z. 12. 87-100. 1980. Wrocław.
- [5] Walenczak Z., Geochemia pierwiastków rozproszonych w kwarcach. Arch. Miner. PAN. T. 28. z. 2. 1969.

THE DEPENDENCE OF THE QUARTZ ZETA POTENTIAL ON THE LEVEL OF THE RAW MATERIAL POLLUTION

As a result of the research work on the technology of the quartz for production of silica glasses there has been made the analysis of correlation between zeta potential and the quality and quantity of

quartz pollution.

The electrokinetic measurements have been made for raw quartz coming from different deposits and for products in subsequent stages of the enrichment. Significant differences of zeta potential were visible for the same material before and after leaching in 8 % HCl.

The application of statistical analysis gives correlation in the following form:

$$\xi = -k \cdot \lg \sum_{n=1}^8 Z - \xi.$$

where: Z is the pollution sum.

There results from the data analysis that the value of zeta potential of quartz can be a parameter of quality and suitability of quartz raw material.