

Stanisław CHIBOWSKI

Zakład Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów
Instytut Chemii UMCS w Lublinie

ODDZIAŁYWANIE CZĄSTECZEK POLIMERU I SURFAKTANTA
NA POWIERZCHNI WĘGLANU WAPNIOWEGO, A FLOTACYJNE
WŁAŚCIWOŚCI TYCH UKŁADÓW

Wstęp

Wprowadzenie do roztworu substancji powierzchniowo czynnej, związku wielkocząsteczkowego o określonych grupach funkcyjnych, powoduje występowanie odpowiednich oddziaływań w wyniku których tworzą się kompleksy typu polimer-surfaktant¹⁻⁷). Większość dotychczas przeprowadzonych badań potwierdza fakt, że charakter tych oddziaływań zależy od chemicznych własności współdziałających ze sobą cząstek, a tworzące się kompleksy są porównywalne z micellami odpowiedniego związku powierzchniowo aktywnego. Mając na uwadze powyższe stwierdzenie, interesujące jest zagadnienie, czy takie oddziaływania będą występowały także na powierzchni ciała stałego. Badania takie mają również bardzo istotne znaczenie z praktycznego punktu widzenia.

Ostatnio bowiem, coraz częściej dla uzyskania dobrych rezultatów procesów wzbogacania minerałów, stosuje się łączne metody, takie jak np. flokulacja, a następnie flotacja lub odwrotnie. Nawet jeżeli proces prowadzony jest w kolejnych etapach, w roztworze i na powierzchni minerałów mamy do czynienia z obecnością cząsteczek surfaktanta i polimeru. Substancje te mogą oddziaływać ze sobą, zmieniając zarówno proces flokulacji jak i rzutując na flotacyjne zachowanie się wzbogaconych minerałów. Realizacja takich procesów wymaga znajomości mechanizmu współdziałania tych cząsteczek zarówno w roztworze jak i na powierzchni minerału. Dlatego też w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące mechanizmu wzajemnych oddziaływań w układzie minerał - cząsteczka polimeru - cząsteczka surfaktantu, a także określono flotacyjne zachowanie się w tych warunkach węglanu wapniowego.

Metodyka badań

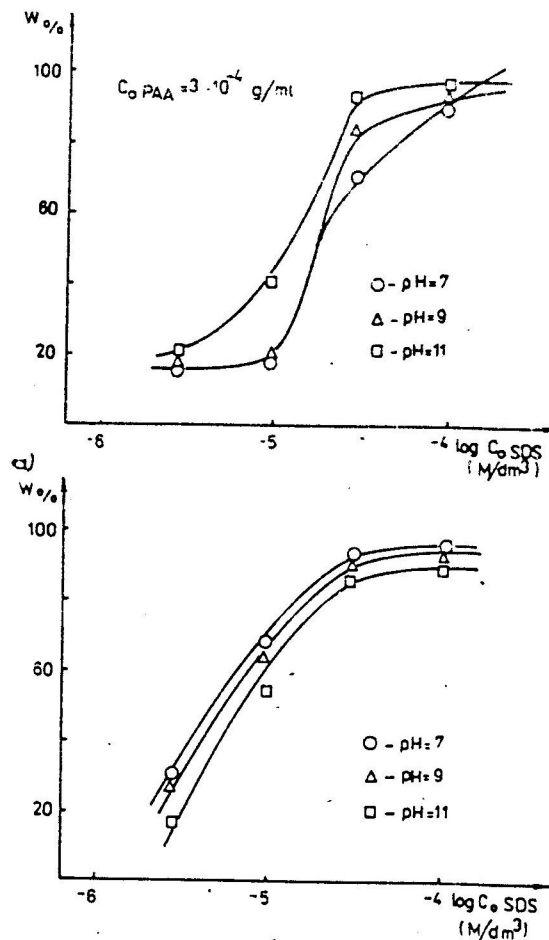
Celem określenia oddziaływań cząsteczek polimeru i surfaktanta na powierzchni ciała stałego, zastosowano pomiary adsorpcyjne. Badania adsorpcji surfaktanta prowadzono na sflokulowanym i niesflokulowanym osadzie węglanu wapniowego otrzymanego przez zmieszanie równoważnych ilości CaCl_2 i Na_2CO_3 . Wytrażony osad posiadał strukturę kalcytu, oraz średnią wielkość kryształów 3-5 μm . Powierzchnia właściwa osadu oznaczona metodą wymiany izotopowej⁸⁾, przy zastosowaniu Ca^{45} i C^{14} jako wskaźników, wynosiła 0,8894 m^2/g . Jako flokulanta używano poliakryloamidu (PAA), otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej akryloamidu, stosując metodę rozpuszczalnikową⁹⁾. Inicjatorem był układ redoksowy $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i Na_2SO_3 . PAA oczyszczono poprzez filtrację z zastosowaniem sączków membranowych XM 300 f-my Amicon. Średni ciężar wiśkozymetryczny tak otrzymanego poliakryloamidu wynosił 350 000. Pomiary adsorpcji surfaktanta na czystym osadzie CaCO_3 i z wcześniej zaadsorbowanym PAA dokonywano z wodnych roztworów odpowiedniego surfaktanta, znaczonego izotopem promieniotwórczym. Badania te prowadzono metodą statyczną. Wielkość sorpcji oznaczano poprzez pomiar zmian aktywności roztworu przed i po adsorpcji. Źródła promieniotwórcze sporządzano w scyntylatorze ciekłym. Pomiary ich aktywności dokonywano za pomocą automatycznego licznika scyntylacyjnego typu ISOCAP Nuclear Chicago. Zawartość polimeru pozostałego w roztworze oznaczono metodą nefelometryczną¹⁰⁾. Testy flotacyjne prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej. Maszynka ta stanowi w istocie, modyfikację laboratoryjnej maszyny opisanej przez Patridge'a i Smitha¹¹⁾, która pozwala na flotację drobnych frakcji ziarn mineralnych. Pomiary flotacji dokonywano w następujący sposób; odważkę 3 g osadu CaCO_3 wytrząsano ze 150 ml roztworu o odpowiednim stężeniu kolektora i pH w czasie potrzebnym do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. Następnie suspensję przenoszono do maszyny flotacyjnej, uruchamiano mieszadło (100 obr./min.) i podawano azot, przy ustalonym przepływie, przez spiek G-5. Flotację prowadzono przez 5 min. (Czas ustalono na podstawie pomiarów wyniesienia flotacyjnego w funkcji czasu). Poprawkę na wyniesienie mechaniczne wyznaczono prowadząc flotację w wyżej opisanych warunkach, z taką samą próbką CaCO_3 lecz bez dodatku kolektora. Wyniesienie mechaniczne oszacowano na 5 %.

Podobnie prowadzono flotację sflokulowanego osadu CaCO_3 . Stosowane stężenie PAA wynosiło $3 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

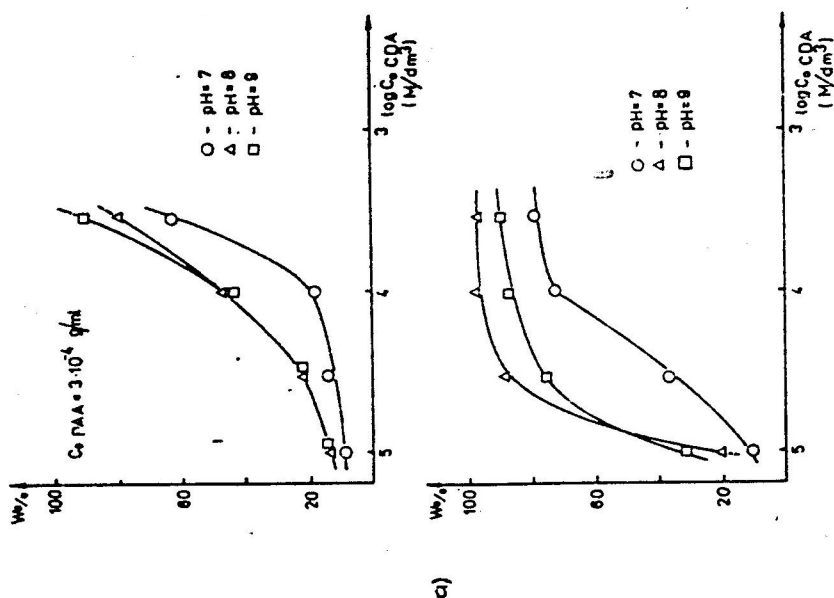
Jako zbieraczy użyto; dodecylowego siarczanu sodowego (SDS), laurynianu sodu (LAS) i chlorowodorku dodecyloaminy (CDA).

Wyniki pomiarów i ich dyskusja

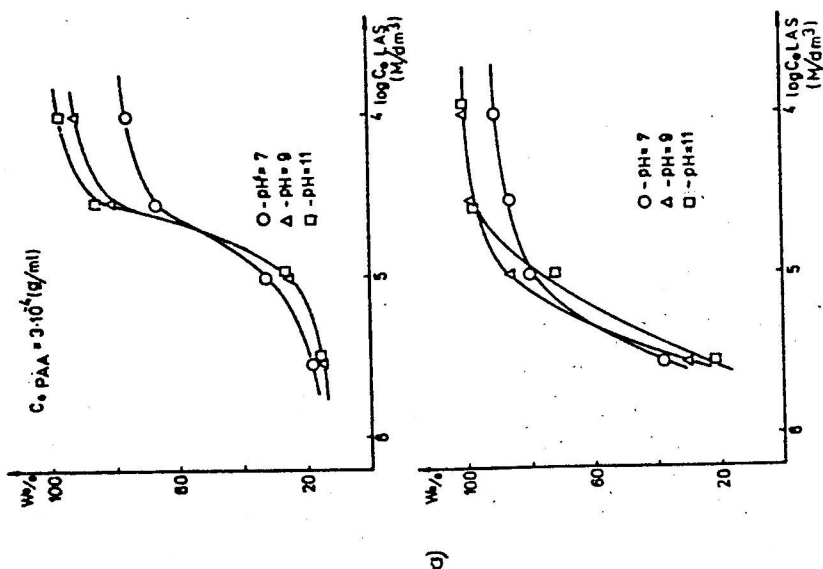
Na rysunkach 1-3 i 1a-3a przedstawiono wyniki prób flotacji, czystego i sflokulowanego poliakryloamidem węglanu wapnia, w funkcji stężenia kolektora, wobec różnych wartości pH. Istotny wpływ na zachowanie się takich układów wywiera wzajemna obecność zarówno cząsteczek kolektora jak i cząsteczek polimeru na powierzchni minerału. Cząsteczki tych związków oddziaływując ze sobą zmieniać mogą w sposób wyraźny przebieg procesu wzbogacania. Znaczne zmniejszenie flotacyjnego wyniesienia sflokulowanego osadu, w zakresie niskich stężeń surfaktanta, można wyjaśnić biorąc za punkt wyjścia wyniki pomiarów adsorpcyjnych. Pomiaru te prowadzono na czystym CaCO_3 jak i na osadzie z wcześniej zaadsorbowanym polimerem. Odpowiednie dane przykładowe dla układu CaCO_3 - PAA - SDS przedstawione są na rysunku 4 - 5. Z otrzymanych zależności widać, że począwszy od stężenia równowagowego $1 \cdot 10^{-5}$ M/dm^3 ilość wiązanego do decylowego siarczanu sodowego na sflokulowanym węglanie wapniowym jest znacznie większa niż w przypadku czystego osadu. Różnice te wynikają z odmiennych mechanizmów wiązania SDS do powierzchni osadu¹²⁾.



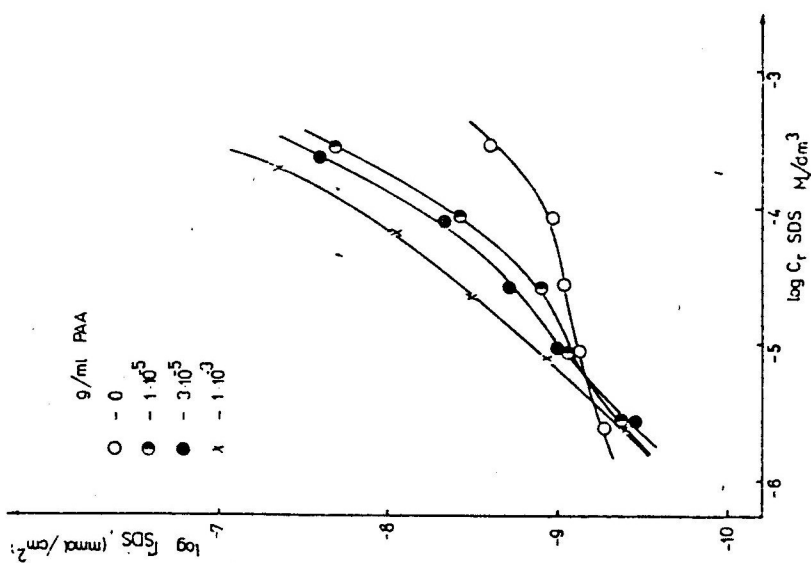
Rys. 1 i 1a. Wyniesienie flotacyjne sflokulowanego i niesflokulowanego CaCO_3 , w funkcji stężenia SDS przy różnych wartościach pH. Stężenie początkowe PAA = $3 \cdot 10^{-4}$ g/ml



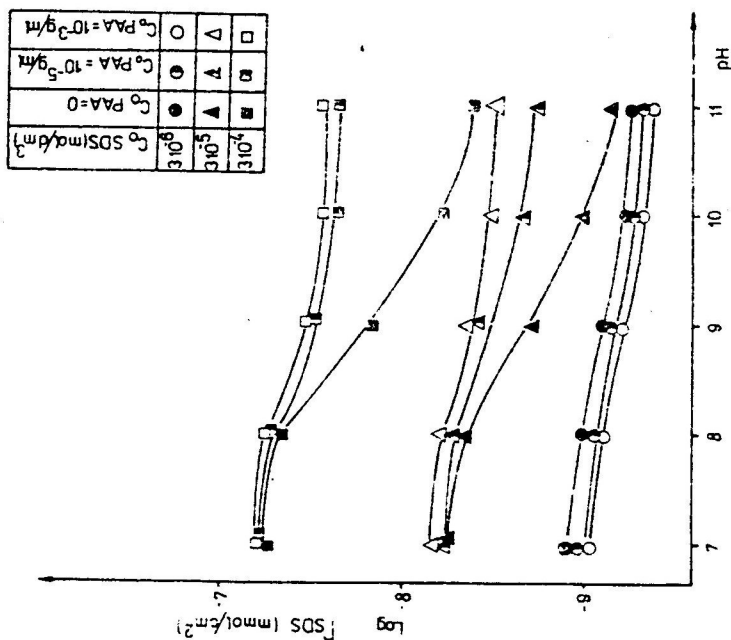
Rys. 3 i 3a. Wyniesienie flotacyjne sflokulowanego i niesflokulowanego CaCO₃ w funkcji stężenia CDA przy różnych wartościach pH. Stężenie początkowe PAA = $3 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$.



Rys. 2 i 2a. Wyniesienie flotacyjne sflokulowanego i niesflokulowanego CaCO₃ w funkcji stężenia LAS przy różnych wartościach pH. Stężenie początkowe PAA = $3 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji SDS na czystym i sflokulowanym poliakrylamidem, osadzie CaCO_3 (Gr - stężenie równowagowe).



Rys. 5. Zależność adsorpcji SDS na czystym i sflokulowanym osadzie CaCO_3 w funkcji pH roztworu

W przypadku gdy osad zawiera wcześniej zaadsorbowany PAA, adsorpcja SDS w zdecydowanej większości zachodzi prawdopodobnie na molekułach poliakryloamidu, a w niewielkim tylko stopniu bezpośrednio na powierzchni węgla (np. pomiędzy pętlami polimeru). Potwierdzeniem tego przypuszczenia mogą być przeprowadzone badania adsorpcji PAA na CaCO_3 . Wykazały one, że ilość adsorbującego się polimeru wzrasta wyraźnie ze wzrostem jego stężenia¹³). Równolegle obserwowano również znaczny wzrost adsorpcji surfaktanta (rys. 4). Mając powyższe na uwadze oraz fakt, że wpływ pH na wielkość adsorpcji SDS na czystym CaCO_3 jest znacznie większy niż na osadzie sflokulowanym (rys. 5), można przyjąć, że na granicy faz sflokulowany węgiel wapniowy-roztwór SDS, mamy do czynienia z występowaniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami PAA, obecnymi na powierzchni osadu, a cząsteczkami surfaktanta. W wyniku takich oddziaływań tworzy się kompleks PAA - SDS. W przypadku kiedy równowagowe stężenie dodecylowego siarcznanu sodowego było mniejsze niż $1 \cdot 10^{-5}$ M/l, nie obserwowano wiązania cząsteczek kolektora przez makrocząsteczki obecne na powierzchni CaCO_3 . W zakresie tych stężeń adsorpcja związku powierzchniowo-aktywnego była niższa na sflokulowanym, niż na czystym osadzie.

Podobne zależności stwierdzono również i w przypadku układów CaCO_3 - PAA - LAS oraz CaCO_3 - PAA - CDA. Stężenie kolektora (laurynian sodu) przy, którym obserwowano wyraźne pojawienie się oddziaływań, wynosiło $3 \cdot 10^{-5}$ M/dm³, natomiast dla chlorowodoru dodecyloaminy $1 \cdot 10^{-4}$ M/dm³. Najmniejsze różnice w wielkości adsorpcji na czystym i sflokulowanym osadzie CaCO_3 zaobserwowano w przypadku LAS. Wynika to z faktu wiązania jonów laurynianowych z powierzchni węgla w sposób chemiczny^{14,15}), wskutek czego adsorpcja ich jest bardzo wysoka w całym badanym zakresie pH.

Porównując otrzymane wyniki z pomiarów flotacyjnych z wynikami adsorpcyjnymi trzech wybranych kolektorów, można stwierdzić dobrą ich zgodność. Poniżej stężeń $1 \cdot 10^{-5}$ M/dm³, $3 \cdot 10^{-5}$ M/dm³ i $1 \cdot 10^{-4}$ M/dm³ odpowiednio dla SDS, LAS i CDA wyniesienie flotacyjne sflokulowanego CaCO_3 było zdecydowanie mniejsze niż niesflokulowanego węgla wapnia. W zakresie tych stężeń nie obserwowano również oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów a cząsteczkami poliakryloamidu zaadsorbowanymi na powierzchni osadu. Ziarna CaCO_3 pokryte są tu w zdecydowanej przewadze polimerem, co sprzyja procesowi ich flotacji. Przekroczenie powyżej podanych stężeń kolektorów powoduje, że ilość adsorbowanego związku powierzchniowo-aktywnego, na modulowanym polimerem CaCO_3 , zaczyna być większa niż na osadzie czystym. W wyniku zachodzących procesów adsorpcyjnych wzrasta hydrofobowość osadu. W zakresie tych stężeń następuje szybki wzrost ilości wyflotowanego, sflokulowanego minerału (rys. 1-3). Przy stężeniach zbieraczy równych $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ i $3 \cdot 10^{-4}$

M/dm³ odpowiednio dla SDS, LAS i CDA, wielkość wyniesienia flotacyjnego dla czystego i modulowanego osadu jest prawie identyczna. Świadczy to o tym, że stopień hydrofobizacji powierzchni obu osadów jest podobny. Otrzymane zależności wskazują na możliwość prowadzenia procesu flotacji, w przypadku obecności w zawieszynie flotacyjnej polimeru nawet o dość dużym stężeniu.

Wpływ pH na uzysk flotacyjny węgla wapnia z zasorbowanym PAA, wynika ze zmian konformacyjnych łańcucha polimeru¹⁶⁻¹⁹). Ponieważ w warunkach polimeryzacji istnieje możliwość hydrolizy pewnej ilości grup amidowych, z tego względu PAA jest typowym przykładem poliamfolitu. Wartość jego punktu izoelektrycznego (IEP) przypada na pH 6,6-6,7²⁰). Przy pH powyżej punktu IEP poliakryloamid będzie posiadał grupy polarne naładowane ujemnie. Prowadzi to do rozwijania się "kłębka" polimeru wskutek czego wzrasta liczba dostępnych miejsc adsorpcyjnych wzdłuż łańcucha PAA. Daje to w efekcie wzrost oddziaływań makrocząsteczka-surfaktant. Mając powyższe na uwadze należy sądzić, że jest to przyczyną nieco większego wyniesienia sflokulowanego CaCO₃ w pH 11 aniżeli w pH 7.

Problem zasygnalizowany w niniejszej pracy może mieć miejsce również w wielu innych nowoczesnych metodach wzbogacania minerałów, jak choćby np. w metodzie flokulacji wobec wysokiego gradientu prędkości cieczy (shear flocculation) a następnie flotacyjnego wzbogacania takiego²¹) układu.

Podsumowanie

W pracy rozważono problem oddziaływań cząsteczek poliakryloamidu z cząsteczkami SDS, LAS, CDA na powierzchni CaCO₃ pod kątem ich wpływu na własności flotacyjne takich układów. Uzyskane rezultaty pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków;

- 1). W przypadku kiedy wcześniej na powierzchni CaCO₃ adsorbowany jest poliakryloamid, stwierdzono istnienie wyraźnych oddziaływań pomiędzy jego cząsteczkami a cząsteczkami surfaktanta. W wyniku tych oddziaływań, tworzy się kompleks PAA-surfaktant. Poliakryloamid jest tu "pomostem" poprzez który zachodzi adsorpcja surfaktanta na powierzchni CaCO₃.
- 2). Przeprowadzone testy flotacyjne potwierdziły występowanie oddziaływań cząsteczek PAA i surfaktanta na powierzchni CaCO₃. Wykazały one również, że proces flotacyjnego wzbogacania może być prowadzony nawet w przypadku dość dużych ilości substancji polimerowych w pulpie flotacyjnej.

- 3). Wpływ pH na wyniesienie flotacyjne osadu sflokulowanego związany jest przede wszystkim ze zmianami konformacyjnymi łańcucha polimeru.

LITERATURA

- [1] Breuer M.M., Robb J.D., Chem. Ind. 13, 530, 1972.
- [2] Jones M.N., J. Coll. Inter. Sci. 23, 36, 1967.
- [3] Coddard E.D., Hannan R.B., J. Coll. Inter. Sci. 55, 73, 1976.
- [4] Schrufer M.J., J. Coll. Inter. Sci. 43, 491, 1973.
- [5] Saito S., Coll. and Polymer Sci. 257, 266, 1979.
- [6] Shirahama K., J. Coll. and Polymer Sci. 252, 978, 1974.
- [7] Goddard E.D., Phillips T.S., Hannan R.B., J. Soc. Cosmet. Chem. 26, 461, 1975.
- [8] Duncan J.F., Cook G.B., Izotopy w chemii, PIW W-wa 1971, str. 58.
- [9] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L., Chemia związków wielkocząsteczkowych, WNT W-wa 1974.
- [10] Crummet W.B., Hummel R.A., J. Am. Water Works Assoc. 1, 209, 1963.
- [11] Patridge A.C., Smith G.W., Trans. Instn. Mining. Metall. 80, C 199, 1971.
- [12] Chibowski St., J. Coll. Inter. Sci. 76, 371, 1980.
- [13] Monies A., Powder Technology 27, 227, 1980.
- [14] Fuerstenau M.C., Muller J.D., Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 238, 153, 1967.
- [15] Szczypa J., Chibowski St., Kuśpit K., Trans. Instn. Min. Metall. (Sec. C) 88, C 11, 1979.
- [16] Cwietkow W.N., Eskin W.J., Frankel S.J., Struktura makrocząsteczek w roztworach, WNT W-wa 1968.
- [17] Tanford Ch., Physical Chemistry of macromolecules, Ed. John Wiley and Sons. Inc. 1963.
- [18] Garvey M.T., Tadros Th.F., Vincent B., J. Coll. Inter. Sci. 49, 57, 1974.
- [19] Silberberg A., Faraday Discuss Chem. Soc. 54, 203, 1976.
- [20] Monies A., Radioizotopowe badania nad mechanizmem flokulacji węglanu wapniowego w roztworach elektrolitów zawierających jony siarki, Rozprawa doktorska UMCS, Lublin 1976.
- [21] Koh P.T., Warren L.T., XIII Inter. Min. Proc. Congr. W-wa 1979, vol. 1. 229.

POLYMER-SURFACTANT INTERACTION ON THE SURFACE
OF CALCIUM CARBONATE AND FLOTATION PROPERTIES OF THE SYSTEM

The paper is concerned with the role of interaction of polyacrylamide molecules with some surfactants in flotation behaviour of calcium carbonate. Differences in the surfactants adsorption at the clean and the flocculated solid have been discussed to elucidate the mechanism of flotation of the flocculated and non-flocculated solid. It was found that the polyacrylamide adsorbed previously at CaCO_3 surface binds molecules of a surfactant which results in formation of appropriate complexes. It was proved by flotation tests that flotation carryover of the mineral took place even at significant concentrations of the polymer in the flotation environment. Moreover it was found that pH influence on flotation of the flocculated CaCO_3 should be related first of all to conformational changes of the polymer chain.