

Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Wyznaczono izotermy adsorpcji surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA) oraz anionowego (dodecylsulfian sodu, SDS) na powierzchni ziaren łupka miedzionośnego. Zmierzono potencjał dzeta cząstek łupka po adsorpcji surfaktantu. Zawiesiny łupka badano w aparacie skanującym próbki światłem diody na całej wysokości fiolki i z jego wykorzystaniem wyznaczono współczynnik niestabilności zawiesiny (TSI). Zaobserwowano zwiększenie niestabilności wraz ze wzrostem stężenia użytego surfaktantu kationowego DDA. W przypadku surfaktantu anionowego SDS rejestrowana zmiana TSI była niewielka. Rozmiar powstałych agregatów mierzono z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej. Użyte dane pozwoliły na obliczenie średniego wymiaru fraktalnego koagul. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego potwierdziły stopień zagregowania zawiesiny i strukturę powstałych agregatów.

WPROWADZENIE

Mianem koagulacji określa się proces łączenia pojedynczych cząstek ciała stałego w zawiesinie. Koagulantem jest najczęściej substancja nieorganiczna, która obniża potencjał dzeta cząstek. Jeśli jako koagulatu użyjemy związku powierzchniowo czynnego, również możemy doprowadzić do destabilizacji układu poprzez redukcję potencjału dzeta cząstek i osłabienie odpychających oddziaływań hydratacyjnych lub też dodatkowe hydrofobowe oddziaływania strukturalne, będące efektem adsorpcji surfaktantu na powierzchni ciała stałego (Drzymała, 2009; Hu i in., 2013). O tym, który surfaktant będzie adsorbował się na powierzchni cząstek decyduje głównie wartość potencjału dzeta powierzchni w danym pH. Adsorpcja jonowego surfaktantu na hydrofilowej powierzchni ciała stałego jest możliwa dzięki różnego rodzaju oddziaływaniom tej powierzchni z głową surfaktantu (Dobiaś, 1993). W ten sposób cząsteczki związku powierzchniowo czynnego adsorbują się z ogonami skierowanymi ku roztworowi oraz, jeśli stężenie surfaktantu jest dostatecznie duże, tworzą monowarstwę czyniąc powierzchnię cząstki hydrofobową. Tak zmodyfikowane cząstki łączą się w agregaty dzięki oddziaływaniom hydrofobowym. Nie należy jednak dalej zwiększać ilości surfaktantu, gdyż to może doprowadzić do restabilizacji układu (Drzymała, 2009).

W wyniku adsorpcji jonowego surfaktantu na powierzchni mineralnej mogą tworzyć się tzw. hemimicelle oraz admicelle (Atkin i in., 2000). W hemimicellach cząsteczki surfaktantu adsorbują się głowami na powierzchni cząstek, a ich ogony skierowane są w kierunku roztworu. Z kolei admicelle tworzą się na skutek hydrofobowych oddziaływań powstałej monowarstwy surfaktantu z ogonami cząsteczek z roztworu. W ten sposób zewnętrzna powierzchnia admicel jest jonowa (Garcia-Prieto i in., 2006). Co ciekawe z praktycznego punktu widzenia, hemimicelle zmieniają charakter powierzchni cząstek na hydrofobowy ale admicelle nie zmieniają jej na hydrofilową. Jeśli dodatkowe cząsteczki adsorbują się na

hemicelach powstałych na powierzchni cząstki, cząsteczki surfaktantu zaczęły tworzyć drugą warstwę. Zmienia to znak potencjału dzeta przez zmianę ładunku powierzchniowego (Ji, 2007). Hemimicele mogą powstawać już przy stężeniu surfaktantu około 10 razy mniejszym niż CMC (Fuerstenau i in., 1985). Z kolei amicele mogą się formować przy stężeniu około 60% CMC (Garcia-Prieto i in., 2006).

Celem pracy było zbadanie wpływu adsorpcji jonowych surfaktantów na zachowanie drobnych cząstek łupka miedzionośnego w zawieszynie wodnej. Aby zrealizować zamierzony cel, wykonano badania stabilności zawiesiny łupka z użyciem aparatu analizującego światło przechodzące i wstecznie odbite od cząstek i wyznaczono współczynnik stabilności TSI. Następnie zmierzono rozkład wielkości cząstek w aparacie dyfrakcji laserowej i policzono wymiar fraktalny agregatów w zawieszynie. Wyznaczono również izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy DDA i dodecylosiarczanu sodu SDS na powierzchni łupka i zmierzono potencjał dzeta cząstek po adsorpcji surfaktantów. Pod mikroskopem optycznym zrobiono zdjęcia agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji surfaktantów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto oddzielonej na mokro, a następnie wysuszonej frakcji $-40\mu\text{m}$ łupka miedzionośnego z rejonu LGOM. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła $16,5\mu\text{m}$, a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio $3,2$ i $45,5\mu\text{m}$. Do badań użyto surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA, Alfa Aesar) oraz anionowego (dodecylosiarczan sodu, SDS, Alfa Aesar), charakteryzujących się taką samą długością łańcucha węglowodorowego (C12).

W pierwszej kolejności wyznaczono izotermę adsorpcji DDA i SDS na powierzchni łupka miedzionośnego. Izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy wyznaczono metodą miareczkowania kationowego związku powierzchniowo czynnego w środowisku składającym się z dwu faz: wodnej i chloroformowej. Miareczkowanie prowadzono dwufazowo roztworem SDS w obecności wskaźnika mieszanego, składającego się z mieszaniny wskaźnika kationowego (bromek dimidiowy) oraz wskaźnika anionowego (błękit disulfonowy). Substancja kationowo czynna tworzy ze wskaźnikiem kationowym rozpuszczalną w chloroformie sól, która nadaje tej fazie niebieskie zabarwienie. W czasie miareczkowania anion, znajdujący się w roztworze miareczkującym wypiera z soli bromek dimidiowy, w związku z czym w miarę przechodzenia wskaźnika do fazy wodnej, z warstwy chloroformowej ustępuje niebieskie zabarwienie. Nadmiar roztworu miareczkującego tworzy ze wskaźnikiem kationowym rozpuszczalną w warstwie chloroformowej sól, która barwi ją na różowo. Procedura jest zgodna z polską normą PN-C-04818:1987. Z kolei izotermę adsorpcji dodecylosiarczanu sodu wyznaczono poprzez pomiar stężenia surfaktantu w roztworze po adsorpcji zgodnie z normą PN-C-04821:1987. W tej metodzie również używa się wskaźnika mieszanego, a dwufazowe miareczkowanie anionowego związku powierzchniowo czynnego prowadzono mianowanym roztworem Hyaminy 1662 (związek kationowoczynny). Tym razem obserwowano zmianę barwy fazy chloroformowej z różowej na niebieską.

Bezpośrednio w szklanych celkach pomiarowych z zakrętką, w których następnie można było określić stabilność zawiesin z wykorzystaniem aparatu TurbiscanLAB (Formulation), przygotowano zawiesiny $0,4\text{ g}$ wysuszonego łupka w 20 cm^3 wodnego roztworu surfaktantu (DDA lub SDS). Zasadę działania aparatu oraz sposób obliczania współczynnika stabilności TSI i kinetyki destabilizacji omówiono w pracy Polowczyk (2016a).

Rozkład wielkości cząstek wcześniej przygotowanych zawiesin z surfaktantami wyznaczono z wykorzystaniem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern), którego zasadę działania

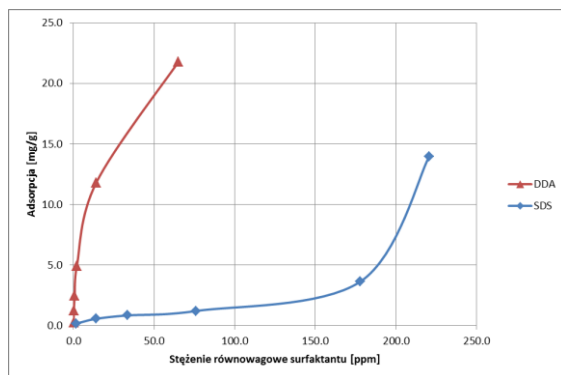
oraz sposób wykonania pomiaru przedstawiono w pracy Polowczyk (2016b). W pracy tej opisano również sposób wyznaczania wymiaru fraktalnego.

Potencjał dzeta cząstek zawiesiny łupka zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Niewielką ilość zawiesiny rozcieńczano wodą dejonizowaną, aby był możliwy pomiar potencjału dzeta. Zasada działania urządzenia i sposób wykonania pomiaru opisano w pracy Polowczyk (2016a)

Zdjęcia próbek zawiesin łupka wykonano w świetle przechodzącym pod mikroskopem optycznym AxioImager.M1 (Zeiss), a sposób wykonania zdjęć opisano w pracy Polowczyk (2016b).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1. przedstawiono izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy oraz dodecylosiarczanu sodu na powierzchni łupka miedzionośnego ($-40\ \mu\text{m}$). Izotermę adsorpcji wskazują, że surfaktant kationowy adsorbuje się w zdecydowanie większej ilości niż surfaktant anionowy. Jest to uzasadnione, ze względu na fakt, że w badanym zakresie pH cząstki łupka wykazują ujemny wypadkowy potencjał dzeta (Peng i Drzymała, 2014; Polowczyk, 2016a).



Rysunek 1.
Izotermę adsorpcji DDA i SDS na powierzchni łupka miedzionośnego

Warto podkreślić, że łupkę miedzionośną jest skałą polimineralną i w swoim składzie ma głównie glinokrzemiany, węglany i krzemionkę oraz minerały miedzi (Bakalarz, 2012). Adsorpcja jonowego surfaktantu na powierzchni mineralnej może następować w wyniku oddziaływań elektrycznych i specyficznych, wśród których można wymienić wymianę jonową, tworzenie par jonowych, adsorpcja przez pomosty, wiązania kowalencyjne, kompleks powierzchniowy, wytrącanie osadu na powierzchni, wiązania wodorowe czy oddziaływania van der Waalsa (Dobiaś, 1993). Wymienione mechanizmy nie wykluczają się nawzajem i najczęściej mamy do czynienia z ich kombinacją.

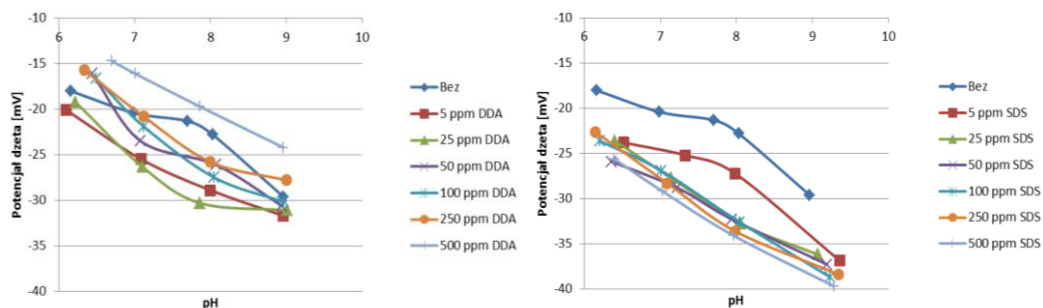
Adsorpcja dodecyloaminy na powierzchni węglanu może odbywać się przez wiązanie azotu z jonami dwuwartościowymi w niejonowych formach RNH_2 , oraz wiązania wodorowe pomiędzy wodorami w grupach $-\text{NH}_2$, oraz tlenem z powierzchni. Dodatkowo, kationowe formy RNH_3^+ adsorbują się na powierzchniowych grupach CO_3^{2-} przez elektrostatyczne przyciąganie i wiązania wodorowe. W innym proponowanym mechanizmie w adsorpcji uczestniczą grupy anionowe (HCO_3^- i CO_3^{2-}) uwalniane przez powierzchnię mineralną. Kationowe formy RNH_3^+ mogą reagować więc z tymi grupami wytrącając się i adsorbując na

powierzchni dzięki oddziaływaniom fizycznym, zwiększając hydrofobowość powierzchni (Gao i in., 2015).

Nie jest wykluczone, że zmniejszenie ilości SDS przy największym stężeniu początkowym w roztworze po adsorpcji jest związane z wytrącaniem się jego nierozpuszczalnych soli jonów dwuwartościowych, które to jony pojawiają się w następstwie rozpuszczania węglanów w środowisku wodnym. Zjawisko to obserwowano między innymi dla oleinianu sodu oraz dodecylosiarczanu sodu w zawieszinie kalcytu i barytu (Sadowski, 1993, 1994).

Izotermy adsorpcji DDA i SDS wykazują dwa obszary, które mogą odpowiadać adsorpcji pojedynczych cząsteczek surfaktantu oraz hemimicelom. Skutkiem powstania hemimicel jest hydrofobizacja powierzchni cząstek łupka i ich agregacja (Ji i in., 2007).

Zmianę potencjału dzeta w zależności od pH badanego łupka po adsorpcji surfaktantu kationowego i anionowego pokazano na rys. 2. Ilość zaadsorbowanej DDA przeważająca nad ilością SDS ma swoje odbicie w wartości potencjału dzeta. Przy mniejszych stężeniach DDA obserwowany jest wzrost wartości potencjału dzeta. Zmniejszenie ujemnej wartości potencjału łupka następuje dopiero powyżej pewnego stężenia DDA. W przypadku SDS nawet niewielka ilość zaadsorbowanego surfaktantu powoduje wzrost ujemnej wartości dzeta potencjału.

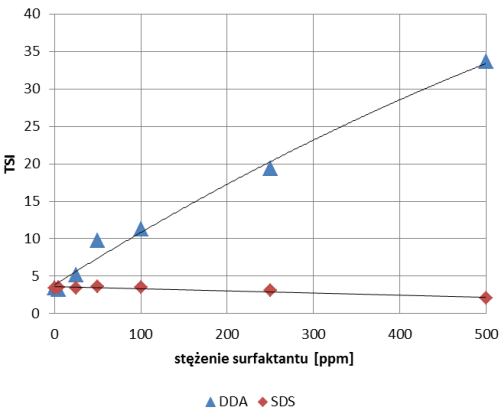


Rysunek 2.
Zmiana potencjału dzeta łupka miedzionośnego po adsorpcji surfaktantów

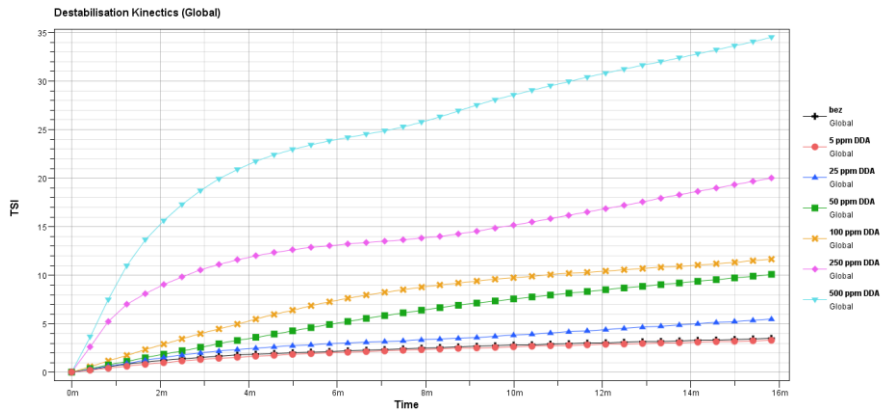
Po adsorpcji surfaktantów na powierzchni łupka zbadano stabilność tak zmodyfikowanych zawiesin. Na rysunku 3. pokazano wyniki analizy stabilności zawiesin łupka miedzionośnego po adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu. Na rysunku 4. pokazano dodatkowo kinetykę destabilizacji zawiesiny łupka w obecności chlorowodoru dodecyloaminy.

Wzrost wartości TSI, a więc niestabilności zawiesiny, obserwowano jedynie w przypadku użycia surfaktantu kationowego. Dodanie SDS nie zmieniało praktycznie stabilności układu, a wręcz obserwowano nieznaczne zmniejszenie TSI, czyli wzrost stabilności. Może być to związane z dużo mniejszą adsorpcją surfaktantu anionowego na powierzchni. Analizując zmiany wartości potencjału dzeta łupka po adsorpcji SDS, można zauważyć wzrost ujemnej wartości potencjału, a więc i wzrost stabilności zawiesiny. Niewielka zmiana TSI sugeruje również brak agregacji cząstek w zawieszynie w efekcie obecności surfaktantu anionowego.

Aby potwierdzić wpływ adsorpcji surfaktantów na agregację cząstek łupka miedzionośnego, wykonano pomiary rozkładu wielkości cząstek w aparacie dyfrakcji laserowej. W tabeli 1. zebrano wartości średnic oraz wymiaru fraktalnego agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS.



Rysunek 3.
Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS

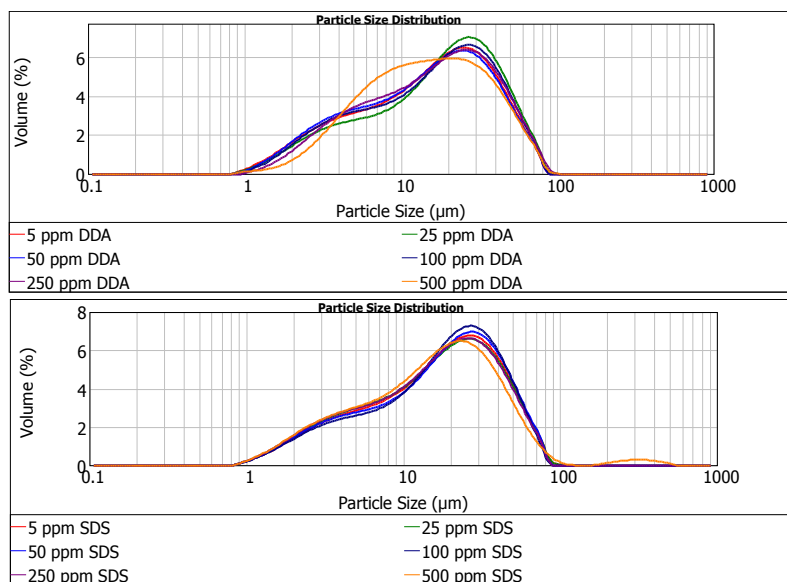


Rysunek 4.
Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od stężenia DDA

Tabela 1.
Średnice i wymiar fraktalny DF agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS

Stężenie surfaktantu	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$	DF
5 ppm DDA	3.1	16.0	44.6	1.45
25 ppm DDA	3.4	18.4	47.5	1.49
50 ppm DDA	3.1	15.5	44.3	1.45
100 ppm DDA	3.3	16.9	46.0	1.44
250 ppm DDA	3.7	16.5	46.6	2.05
500 ppm DDA	4.2	14.6	43.9	2.13
5 ppm SDS	3.4	17.6	47.0	1.50
25 ppm SDS	3.3	17.1	46.7	1.48
50 ppm SDS	3.3	18.2	47.2	1.49
100 ppm SDS	3.4	18.6	46.3	1.52
250 ppm SDS	3.2	16.8	45.7	1.47
500 ppm SDS	3.2	16.0	45.5	1.47

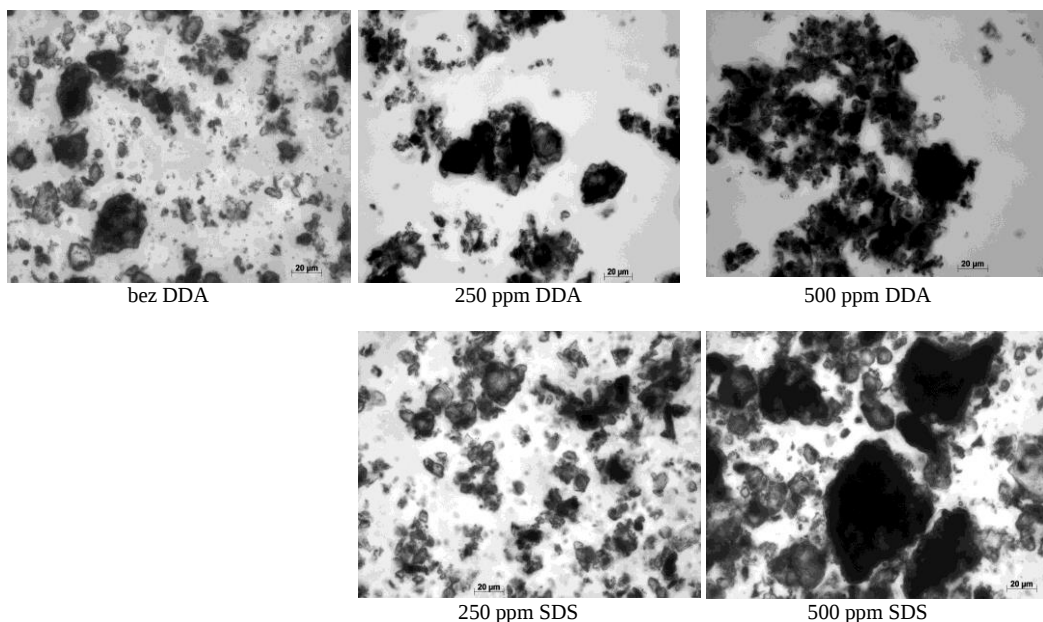
Na rysunku 5. przedstawiono rozkłady wielkości cząstek łupka miedzionośnego w obecności DDA i SDS. Otrzymane rozkłady wielkości cząstek pokazują wyraźne zwiększenie udziału frakcji średniej (w zakresie 5-20 μm) kosztem cząstek drobnych dla stężeń DDA 250 i 500 ppm, oraz niewielki udział dużych agregatów dla 500 ppm SDS. Duży wymiar fraktalny DF agregatów łupka potwierdzający ich bardziej złożoną strukturę i większą zwartość, otrzymano dla dużych stężeń DDA. Zmienione rozkłady wielkości cząstek w obecności DDA tylko w pewnym stopniu potwierdzają zmiany stabilności zawiesiny łupka. Prawdopodobnie pewien udział w destabilizacji zawiesiny ma również odwracalna agregacja cząstek na skutek adsorpcji surfaktantu, która nie została zaobserwowana w badaniach rozkładu wielkości na skutek nietrwałości powstających agregatów oraz faktu, że pomiar w aparacie dyfrakcji laserowej odbywa się w rozcieńczeniu oraz w przepływie. Jedynie średniej wielkości agregaty okazały się trwałe w przypadku DDA, lecz dla SDS również większe agregaty zostały zaobserwowane.



Rysunek 5.

Rozkłady wielkości cząstek i agregatów łupka miedzionośnego po zastosowaniu DDA i SDS

Przykładowe zdjęcia mikroskopowe łupka miedzionośnego bez modyfikacji i po adsorpcji DDA oraz SDS pokazano na rys. 6. Zdjęcia potwierdzają powstanie dużych agregatów łupka w obecności większego stężenia DDA na skutek koagulacji hydrofobowej. Otrzymane agregaty są bardziej rozbudowane niż te powstałe z SDS, co potwierdzają otrzymane większe wartości wymiaru fraktalnego. Warto zauważyć, że na zdjęciach agregaty są większe niż wskazywałyby na to rozkłady wielkości cząstek. Prawdopodobnie agregacja wynikająca z obecności surfaktantu jest częściowo odwracalna i tylko pewne fragmenty agregatów, bardziej trwale łączące pierwotne cząstki łupka, oparły się rozcieńczeniu i siłom ścinającym w aparacie Mastersizer 2000, pomimo że obroty mieszadła i pompy wynosiły tylko 1500 rpm. Bardziej trwałe agregaty łupka otrzymano w procesie flokulacji z flokulantami magnafloc® (Polowczyk, 2016b).



Rysunek 6.
Zdjęcia mikroskopowe zawiesiny łupka przed i po adsorpcji DDA i SDS

WNIOSKI

Surfaktant kationowy (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA) adsorbował się na powierzchni łupka miedzionośnego w dużo większej ilości, niż surfaktant anionowy (dodecylsiarczan sodu, SDS).

Wyniki badania stabilności zawiesiny wykazały, że adsorpcja DDA wywołała niestabilność zawiesiny łupka miedzionośnego, a w największym stężeniu była to duża zmiana. Obecność SDS praktycznie nie zmieniła stanu zawiesiny, a przy dużym stężeniu surfaktantu zwiększyła się stabilność zawiesiny. Zauważalny wzrost ujemnej wartości potencjału dzeta łupka po adsorpcji SDS może tłumaczyć wzrost stabilności zawiesiny.

Otrzymane rozkłady wielkości cząstek wskazują na zwiększenie udziału frakcji średniej wielkości (w zakresie 5-20 μm) oraz zmniejszenie udziału cząstek drobnych dla stężenia DDA 250 i 500 ppm. Dla tych próbek otrzymano duży wymiar fraktalny potwierdzający ich bardziej rozbudowaną strukturę i większą zwartość agregatów.

Zmiany w rozkładach wielkości cząstek łupka w obecności DDA tylko w pewnym stopniu potwierdzają zmiany stabilności zawiesiny łupka. Destabilizacja zawiesiny odbywa się również w wyniku odwracalnej agregacji cząstek będącej następstwem adsorpcji surfaktantu. Agregacja odwracalna nie została oczywiście zaobserwowana w badaniach rozkładu wielkości na skutek nietrwałości powstających agregatów oraz faktu, że pomiar w aparacie dyfrakcji laserowej odbywa się w rozcieńczonym zawiesinie i w przepływie.

Zdjęcia mikroskopowe potwierdzają powstanie agregatów łupka w obecności dużego stężenia DDA na skutek koagulacji hydrofobowej. Otrzymane agregaty są bardziej rozbudowane i zbite niż te powstałe z SDS, co potwierdza otrzymane większe wartości wymiaru fraktalnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- ATKIN R., CRAIG V. S. J., BIGGS S., 2000. *Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces*. Langmuir 16, 9374-9380.
- BAKALARZ A., 2012. *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji minerałów siarczowych*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- DOBIAŚ B., 1993. *Coagulation and flocculation*. Marcel Dekker, New York, 1993, 552-621.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 434-437.
- FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D., KUHN, M.C., 1985. *Chemistry of flotation*. Society of Mining Engineers, New York.
- GAO Z., SUN W., HU Y., 2015. *New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model*. Miner. Eng. 79, 54-61.
- GARCIA-PRIETO A., LUNAR L., RUBIO S., PEREZ-BENDITO D., 2006. *Hemimicelle-based solid-phase extraction of estrogens from environmental water samples*. Analyst 131, 407-414.
- JI Y.-Q., BLACK L., KÖSTER R., JANEK M., 2007. *Hydrophobic coagulation and aggregation of hematite particles with sodium dodecylsulfate*. Colloid Surface A 298, 235-244.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. W Łupek miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60.
- POŁOWCZYK I., 2016a. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.
- POŁOWCZYK I., 2016b. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- PN-C-04818:1987. *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie zawartości substancji kationowo czynnej metodą miareczkowania dwufazowego*, PKN.
- PN-C-04821:1987. *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie zawartości związków anionowo czynnych zawierających grupę sulfonową i siarczanową*, PKN.
- SADOWSKI Z., 1993. *The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant*. Colloid Surf. A 80, 147-152.
- SADOWSKI Z., 1994. *A study of hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspensions*. Powder Technol. 80, 93-98.
- YANG H., LINGYUN L., FANFEI M., MINGXU Z., SHAOXIAN S., 2013. *Hydrophobic agglomeration of colloidal kaolinite in aqueous suspensions with dodecylamine*. Colloid Surf. A 434, 281-286.