

Určenie izoelektrického bodu magnezitu a mastenca s využitím ELS techniky

Miroslava Ďurove¹ a Stanislav Kmeť¹

Determination of the PZC of magnesite and talc by the ELS technique

The paper presents the results of zeta potential measurements of magnesite and talc by the laser - Doppler electrophoretic light scattering (ELS) technique. The PZC of magnesite is located at pH 7,2 , while that of talc at pH 2,7.

Key words: measurements, magnesite, talc, laser.

Úvod

Povrchový náboj minerálnych častíc, dispergovaných vo vodnom prostredí, je kompenzovaný opačným nábojom okolitého prostredia. Na rozhraní minerálna častica - vodný roztok tak vzniká elektrická dvojvrstva. Na charakterizovanie dejov, odohrávajúcich sa v elektrickej dvojvrstve, je vhodným parametrom elektrokinetický potenciál (zeta potenciál - ζ), ktorý je mierou polarizácie povrchu (Kmeť, 1992). V systéme minerál - voda je dôležité zistiť polohu izoelektrického bodu t.j.hodnotu pH, pri ktorej sa náboj povrchu minerálu rovná nule ($\zeta = 0$), keďže poloha izoelektrického bodu má dôležitú úlohu pri voľbe druhu aniónaktívneho, resp. kationaktívneho zberača pre príslušný minerál, a teda pre jeho celkovú flotáciu.

Cieľom experimentov bolo stanovenie polohy izoelektrického bodu v systéme magnezit (MgCO_3) - voda a mastenec ($3 \text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - voda.

Experimentálna časť

Vzorky mastenca a magnezitu (z ložiska Mútnik) boli pripravené rozdrvením väčších kusov minerálov v porcelánovej miske a následným mletím v achátovom mlyne. Pomleté vzorky boli presitované na site okatosti $40 \mu\text{m}$. Na experimenty bola využitá frakcia $0-40 \mu\text{m}$, ktorej merný povrch bol $0,4778 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pre magnezit a $0,2865 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pre mastenec. Na určenie veľkosti merného povrchu bol použitý prístroj Seishin micron photosizer. Minerálne suspenzie boli pripravené dispergovaním konštantného množstva vzorky magnezitu, resp.mastenca (100 mg) s 50 ml destilovanej a deionizovanej vody v laboratórnych bankách. Nastavenie rôznych počiatočných hodnôt pH bolo urobené roztokmi HCl a NaOH. Meranie zeta potenciálov mastencových suspenzií pri nastavených hodnotách pH prostredia sa uskutočnilo po 30 minútach. Laboratórne banky s magnezitovými suspenziami boli ponechané v kľude. Po piatich dňoch sa najskôr odmerali konečné hodnoty pH a potom hodnoty ζ potenciálov pri týchto konečných hodnotách pH prostredia.

Meranie všetkých hodnôt pH a zeta potenciálov bolo uskutočnené na prístroji Zeta-Plus apparatus (Brookhaven Instruments Corporation), využívajúcom elektroforetický rozptyl svetla (ELS technika) s vlnovou dĺžkou svetla 670nm , pri modulačnej frekvencii 250Hz , pri konštantnej teplote 25°C .

Výsledky a diskusia

Systém magnezit - voda

¹ Ing.Miroslava Ďurove a Prof.Ing. Stanislav Kmeť, CSc. Katedra mineralurgie a enviromentálnych technológií, Fakulty BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19
(Recenzovali: Doc.Ing. Vojtech Dirner, CSc. a Doc.Ing. Jozef Lukáč, CSc. Revidovaná verzia doručená 23.12.1998)

Zmeny pH magnezitových suspenzií sú uvedené v tab.1. Z týchto hodnôt je zrejmé, že rozdiely medzi počiatočnými (nastavenými) a konečnými hodnotami pH sú výrazné. Kým v kyslej oblasti badať značné zvýšenie hodnôt pH, v oblasti zásaditej sa prejavuje čiastočné zníženie. Keďže magnezit patrí k čiastočne rozpustným minerálom, minerálne častice magnezitu v styku s vodným prostredím podliehajú hydratácii a rozpúšťajú sa. Rozpustnosť magnezitu (ako aj iných karbonátov) je výrazne ovplyvnená pH prostredím. Systém magnezit-voda-CO₂ má snahu dosiahnuť rovnovážnu polohu. Experimentálne bolo dokázané, že ustáľovanie rovnováhy v tomto systéme trvá niekoľko dní (Prédali, 1973). Kinetika ustáľovania rovnováhy v systéme magnezit-voda-CO₂ sa dá opísať prostredníctvom jedenástich rovníc rovnováhy. Na základe týchto rovníc a im zodpovedajúcich rovnovážnych konštánt, bola zistená rovnovážna poloha pri pH 8,45 (Prédali, 1973). Zrejma je teda snaha všetkých vzoriek magnezitových suspenzií priblížiť sa k tejto rovnovážnej hodnote. Experiment teda potvrdil vysokú rozpustnosť magnezitu v kyslej oblasti, čo sa prejavilo výrazným nárastom hodnôt pH v tejto oblasti.

Vzorka	pH počiatočné	pH konečné
1	3,58	7,85
2	5,10	7,54
3	6,22	8,45
4	8,08	9,04
5	9,01	8,99
6	10,04	9,33

Tab.1. Počiatočné a konečné hodnoty pH magnezitových suspenzií.

Výsledkom elektrokinetických meraní je grafická závislosť $\zeta = f(\text{pH})$, na obr.1. Hľadaný izoelektrický bod má hodnotu pH = 7,2. Je zrejmé, že v oblasti konečných hodnôt pH (zásaditá oblasť) sú všetky hodnoty zeta potenciálov záporné, hodnotu PZC bolo teda nutné stanoviť extrapoláčne.

Minerálne častice magnezitu, dispergované vo vodnom prostredí, ihneď hydratujú, ióny z povrchu kryštálovej mriežky prechádzajú do roztoku, tvoria sa iónové komplexy, ktoré sa adsorbujú na povrch minerálnych častíček v závislosti od pH prostredia (Prédali, 1973; Valdivieso, 1987). Kým pri nízkych hodnotách pH prevažujú Mg²⁺, MgOH⁺, MgHCO₃⁺, povrch magnezitu je nabitý kladne. Naopak, pri vysokých hodnotách pH je povrch záporný (prevažujú HCO₃⁻ a CO₃²⁻), čo sa prejavuje zápornými hodnotami elektrokinetických potenciálov.

Predchádzajúce experimenty v oblasti elektrokinetiky ukázali, že hodnota PZC je rôzna pre rôzne typy vzoriek magnezitu (Gence, 1995; Matis, 1989; Prédali, 1973; Škvarla, 1996; Valdivieso, 1987).

Prédali (1973) skúmal vplyv pH na elektrokinetický potenciál magnezitu v rovnovážnom stave metódou prúdového potenciálu, pričom rovnováha v magnezitových suspenziách sa ustávala desať dní. Za takýchto podmienok autor zistil, že v oblasti pH = 6,0 - 11,0 bol ζ potenciál záporný. Poloha izoelektrického bodu bola zistená extrapoláciou krivky $\zeta = f(\text{pH})$ pri pH 5,2.

Pri štúdiu selektívnej flotácie magnezitu od dolomitu (Matis, 1989) bola využitá elektroforetická metóda. Kvôli vysokej rozpustnosti magnezitu v kyslej oblasti autor realizoval meranie ζ potenciálov magnezitu len v zásaditej oblasti. Extrapoláciou krivky $\zeta = f(\text{pH})$ bola zistená hodnota izoelektrického bodu pri pH 6,0 - 6,5.

Elektroforetická metóda bola použitá aj pri štúdiu selektívnej flotácie magnezitu a serpentinitu (Gence, 1995). Merania ζ potenciálov magnezitu boli realizované v kyslej aj zásaditej oblasti. Experiment preukázal, že izoelektrický bod magnezitu bol pri pH 5,8. V kyslej oblasti bol povrch magnezitu nabitý kladne a naopak, v oblasti zásaditej dosahovali ζ potenciály zápornú hodnotu.

Doteraz uvádzané príklady udávajú polohu izoelektrického bodu v oblasti slabo kyslej (5,2- 6,5). Niektorí autori však experimentálne zistili že izoelektrický bod môže ležať aj v oblasti neutrálnej - pri pH 7,2 (Valdivieso, 1987), alebo v oblasti zásaditej - pri pH 9,3 (Škvarla, 1996).

Systém mastenec - voda

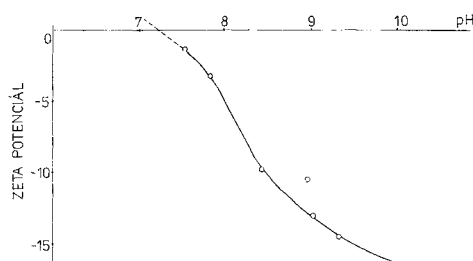
Mastenec patrí k minerálom s dvoj-dimenzionálnou štruktúrou. Keďže povrchy takýchto minerálov sú stabilné a majú vo svojej štruktúre prakticky nerozpustné katióny (Lidstrom, 1968), zmena pH hodnôt mastencových suspenzií sa neočakávala a elektrokinetické merania boli vykonané prakticky po vytvorení týchto suspenzií.

Obr.2, predstavuje grafickú závislosť ζ potenciálov mastenca na pH prostredia. Každá hodnota zeta potenciálu (pri danej hodnote pH) predstavuje aritmetický priemer z troch meraní (tak isto ako aj pri magnezite).

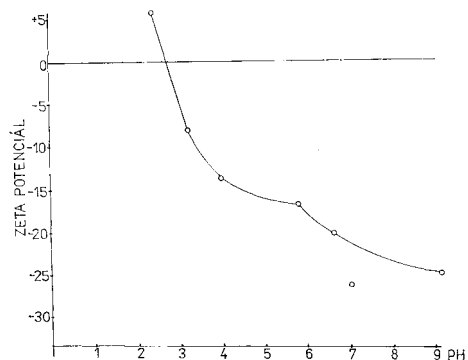
Merania preukázali, že hľadaný izoelektrický bod mastenca leží v kyslej oblasti (pH = 2,7), pričom v oblasti nad izoelektrickým bodom je povrch mastenca výrazne záporný. Keďže podobné experimenty s mastencom boli realizované v nedávnej minulosti (Fuerstenau, 1988; Ney, 1973), tvar

krivky $\zeta = f(\text{pH})$ aj poloha izoelektrického bodu boli očakávané (Fuerstenau, 1988). Fuerstenau meral závislosť $\zeta = f(\text{pH})$ pri koncentrácii mastencovej suspenzie 100 mg.l^{-1} . Experiment preukázal polohu izoelektrického bodu pri pH 3,0. Podobnú hodnotu izoelektrického bodu zistil aj ďalší autor (Ney, 1973), keď meraním potvrdil existenciu izoelektrického bodu v kyslej oblasti (pH 2,5).

Na základe doterajších meraní je teda možné povedať, že izoelektrický bod mastenca leží vo veľmi kyslej oblasti (pH < 3,0), v oblasti nad izoelektrickým bodom je povrch mastenca nositeľom záporného náboja. Ióny H^+ a OH^- sú pre mastenec (ako aj pre magnezit) potenciál určujúcimi.



Obr.1. Grafická závislosť ζ potenciálov magnezitu na pH prostredia.



Obr.2. Grafická závislosť ζ potenciálov mastenca na pH prostredia.

Záver

1. Na základe elektrokinetických meraní boli zistené hodnoty PZC pre magnezit (pH 7,2) a mastenec (pH 2,7).
2. U systému magnezit - voda bola preukázaná snaha tohoto systému dosiahnuť po čase rovnovážny stav.

Literatúra

- Fuerstenau, M.C., Lopez-Valdivieso, A. and Fuerstenau, D.W.: Role of Hydrolyzed Cations in the Natural Hydrophobicity of Talc. *International Journal of Mineral Processing*, 23, 1988, p. 161-170.
- Gence, N. and Ozdag, H.: Surface properties of magnesite and Surfactant adsorption mechanism. *International Journal of Mineral Processing*, 43, 1995, p. 37- 47.
- Kmeť, S.: Flotácia. *Alfa Bratislava*, 1992.
- Lidstrom, L.: Surface and bond-forming properties of quartz and silicate minerals and their application in mineral processing techniques. In: *Acta Polytechnica Scandinavica*, No.66, Stockholm, 1967.
- Matis, K.A., Gallios, G.P., Stalidis, G.A. and Hollick, C.T.: Flotation of magnesite and dolomite by fatty acids. *Trans. Int. Min. Metall. (Sect.C: Mineral Process. Extr.Metall)*, 98, 1989, p. 99-105.
- Ney, P.: Zeta - Potentiale und Flotierbarkeit. *Springer-Verlag, Wien*, 1973.
- Prédali, J.J. and Cases, J.M.: Zeta potential of Magnesian Carbonates in Inorganic Electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45 (3), 1973, p. 449-458.
- Škvarla, J. and Kmeť, S.: Non-equilibrium electrokinetic properties of magnesite and dolomite determined by the laser-Doppler electrophoretic light scattering (ELS) technique. A solids concentration effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer. Aspects*, 111, 1996, p. 153-157.
- Valdivieso, A.L., Kmeť, S. and Fuerstenau, D.W.: Magnesia - importancia industrial, punto de carga cero y flotacion. *Geomimet*, 22, 1987.