

M. Zembala  
A. Pomianowski

## ADSORPCJA SPIENIACZY FLOTACYJNYCH NA POWIERZCHNI RTĘCI

### 1. Wprowadzenie

W zakładzie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni prowadzone są od wielu lat badania współdziałania adsorpcyjnego odczynników flotacyjnych na powierzchni rtęci oraz na swobodnej powierzchni roztworów wodnych. Badania te są wstępem do poznania analogicznych zjawisk na powierzchniach minerałów półprzewodnikowych.

W dwu przypadkach granicznych, skrajnych, współdziałanie adsorpcyjne odczynników flotacyjnych może ujawnić się albo:

- 1) wyłącznie na parametrach równowagowych, termodynamicznych układu, ilościowo ujmowanych standartowymi energiami adsorpcji, siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, kątami zwilżania itp., albo:
- 2) wyłącznie na parametrach kinetycznych układu, ilościowo opisywanych czasami indukcji, ich temperaturową zależnością, energią aktywacji procesu zlepiania itp.

W rzeczywistych układach flotacyjnych działania czynników obu wymienionych grup nakładają się, a mogą też być przeciwstawne. (W analogii do procesów chemicznych w których przy wzroście szybkości procesu równowaga może przesunąć się w niekorzystnym dla nas kierunku, - obniżeniu energii aktywacji procesu zlepiania może towarzyszyć spadek trwałości zlepiania). Prowadzący badania podstawowe procesów warunkujących flotację uciekają się często do układów modelowych [1].

Układem modelowym jest również przedstawiona w niniejszym referacie rtęć w roztworze odczynników flotacyjnych. Za cel postawiono sobie porównanie własności adsorpcyjnych kilku substancji flotacyjnie czynnych, aby zgromadzić materiał porównawczy dla ustalenia wpływu spieniacza na znane z wcześniejszych prac Zakładu zachowanie typowego kolektora - ksantogenu, na rtęci.

Z dotychczasowych doświadczeń Zakładu wynika, że najlepszą techniką badawczą, dającą precyzyjne wyniki, jest w przypadku swobodnej powierzchni roztworów pomiar zmian napięcia powierzchniowego [2] metodą ważenia kropli, natomiast w przypadku rtęci w roztworach elektrolitów (zawierających substancje powierzchniowo-aktywne) pomiar zmian pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej [3, 4]. Prace dotyczące współdziałania adsorpcyjnego oparte są na teorii rozwiniętej przez Leję i Schulmana. Przeglądowi tych zagadnień poświęcona jest osobna publikacja [5].

Dla pełniejszej charakterystyki flotacyjnej tzw. aliksantów przeprowadzono w latach 1967/68 (nie ogłoszone jeszcze) badania [6] współdziałania adsorpcyjnego. Mierzono zmiany napięcia powierzchniowego na swobodnej powierzchni roztworów oraz tensametryczne na rtęci w roztworach wodnych normalnych alkoholi alifatycznych, cytowane w dalszym ciągu tej publikacji, dane dotyczące adsorpcji alkoholi: etylowego, butylowego i heksylowego - na rtęci.

Lekki i Filipowski [7] oraz Lekki i Laskowski [8] zwrócili uwagę na przydatność porównania zachowania adsorpcyjnego  $\alpha$  - terpineolu ( $\alpha$ T) na rtęci - dla wyjaśnienia współdziałania adsorpcyjnego tego spieniacza z odczynnikami stosowanymi w realnych układach flotacyjnych. Oktawiec i Olender [9] zajęli się w swych badaniach porównaniem własności  $\alpha$  - T z własnościami alkoholu dwuacetonowego (AD).

Wydało się zatem rzeczą celową, ażeby opierając się na przytoczonych wyżej obserwacjach, przed porównaniem współdziałania ad-

sorpcyjnego alkoholi alifatycznych [9]  $\alpha$ -terpineolu i alkoholu dwuacetonowego z ksatogenianami - podać charakterystykę zachowania adsorpcyjnego AA, T i AD - z roztworów wodnych - na rtęci. Silna adsorpcja niejonowych, polarnych substancji organicznych na powierzchniach metalicznych (nie tylko na rtęci), jest od wielu lat przedmiotem rozległych badań elektrochemicznych, tak, że wyczerpujące informacje znaleźć można nawet w publikacjach książkowych [10, 11]. Biorąc pod uwagę fakt dostępności odpowiedniej literatury, ograniczymy się tu do wypunktowania najważniejszych informacji, jakie odnośnie sorpcji na elektrodach można uzyskać na drodze badania parametrów podwójnej warstwy elektrycznej.

Pomiary zmian (w funkcji potencjału elektrody), pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, zależnych od: stężenia substancji powierzchniowo-aktywnej, częstości sygnału pomiarowego i temperatury, uzupełnione ewentualnie znajomością zależności punktu zerowego ładunku od stężenia badanych odczynników, pozwalają wyznaczyć:

- 1) kształt izotermy adsorpcji (zależność stopnia pokrycia powierzchni rtęci od stężenia),
- 2) zależność zakresu potencjałów (względnie ładunków powierzchni), w którym możliwa jest adsorpcja - od stężenia,
- 3) rodzaj procesu limitującego szybkość adsorpcji - desorpcji, a nawet jego szybkość,
- 4) energię swobodną adsorpcji oraz jej podział na składowe: entropową i entalpową,
- 5) fakt występowania oddziaływań między zaadsorbowanymi cząsteczkami, siły tych oddziaływań, a także ich zależność od potencjału elektrody.

Szczególne, dotyczące sposobów otrzymywania wyżej wymienionych informacji, zebrane są w cytowanej już książce [11].

## 2. Część doświadczalna

Prace Jehringa [12, 13] dowodzą, że dla roztworów substancji nie ulegających odwracalnym reakcjom elektrochemicznym w zakresie stosowanych potencjałów polaryzacji, można z bardzo dobrym skutkiem posługiwać się do wyznaczania zmian pojemności podwójnej warstwy elektrycznej elektrody rtęciowej metodą tensametrii [14]. W niniejszej pracy posłużono się do pomiarów tensametrycznych polarografem Radiometer PO 4, z przystawką Srzednickiego - Kowalskiego [15].

Wszystkie substancje powierzchniowo-aktywne (tj. trzy AA,  $\alpha$ -T, i AD) badane w temperaturze około 20°C w roztworach wodnych, zawierających jako elektrolit nośny 1n KCl. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową (SCE), czas życia kropli rtęci w roztworze regulowano przy pomocy urządzenia skonstruowanego przez Samodzielną Pracownię Elektroniki IChF PAN. Najczęściej ustalano go na około 8 sek. Ze znanych charakterystyk kapilar przeliczono czas życia na wielkość powierzchni kropli rtęci stosując do rozważań otrzymane stąd pojemności właściwe podwójnej warstwy elektrycznej. (Przebiegi doświadczalnych krzywych C- $\phi$ , dla elektrolitu podstawowego, porównywano z wykresami podanymi przez Grahame'a). Pomiary przeprowadzono dla każdego roztworu przy dwu wartościach częstości sygnału pomiarowego: 20 Hz i 200 Hz. Typowe przebiegi krzywych zależności różniczkowej pojemności właściwej C w ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) od potencjału  $\phi$  w (V) względem SCE dla wybranych stężeń: etanolu, AD i  $\alpha$ T - odpowiadających pokryciu powierzchni około 50% - przedstawiono na rysunku 1.

Obliczeń stopnia pokrycia  $\Theta$  dokonywano albo przy stałym potencjale dla wszystkich stężeń danej substancji, albo dla potencjałów odpowiadających maksymalnym obniżeniom mierzonej pojemności - dla każdego ze stężeń. Korzystano z prostej zależności:

$$\Theta = \Delta C / \Delta C_{\text{max}}$$

$\Delta C$  - obniżenie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej mierzone dla każdego stężenia,

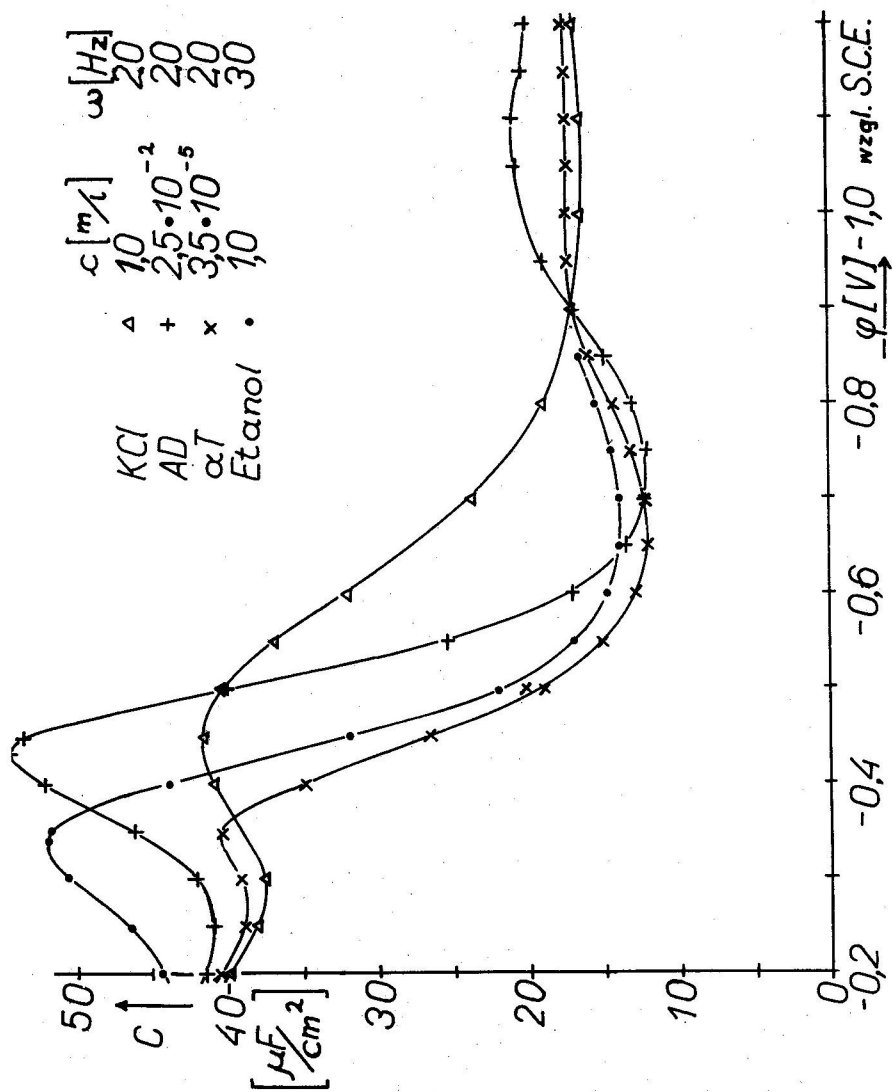
$\Delta C_{\max}$  - maksymalne obniżenie, ekstrapolowane dla stężeń, które nie powodują już dalszego obniżania pojemności podwójnej warstwy elektrycznej.

Rys. 2 przedstawia izotermy adsorpcji na rtęci z wodnych roztworów 1n KCl, uzyskane dla etanolu, butanolu i heksanolu.

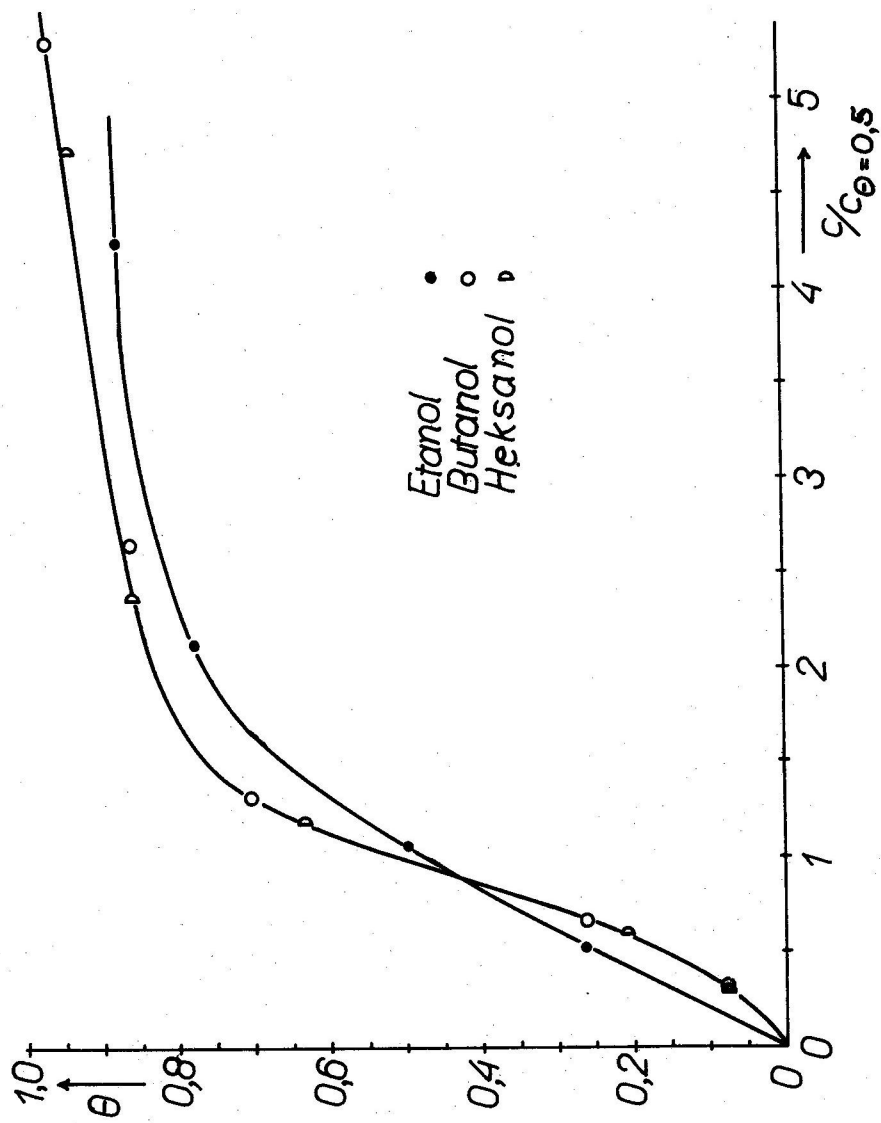
Na rys. 3 przedstawiono natomiast przebiegi izoterm uzyskane dla  $\alpha$ -T i AD - w porównaniu z powtórzoną z rys. 2 izotermą dla etanolu. Ponieważ wymienione substancje bardzo silnie różnią się aktywnością powierzchniową - trudno byłoby porównywać kształty ich izoterm, posługując się zwykłą skalą stężeń (np. mole/l). Zdecydowano się zatem na zastosowanie skali zredukowanej stężenia, w której za jednostkę uważa się to stężenie (dla każdej substancji na ogół różne), przy którym ułamek obsadzenia powierzchni  $\Theta = 1/2$ . Przy zastosowaniu tej skali widać, że izotermy dla butanolu i heksanolu mają kształt bardzo podobny, a tylko etanol wykazuje izotermę o słabiej zaznaczonej formie S. AD i  $\alpha$ -T wykazują izotermy o przebiegach zbliżonych przy pokryciach niższych, przy pokryciach wyższych izoterma  $\alpha$ -T ma przebieg bardziej stromy. Ponieważ wszystkie izotermy wykazywały punkt przegięcia w pobliżu  $\Theta = 1/2$  postanowiono sprawdzić, czy dadzą się one opisać równaniem izoterm mającym tę własność, mianowicie tzw. równaniem Frumkina [16]

$$B \cdot c = \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{-2a\Theta}$$

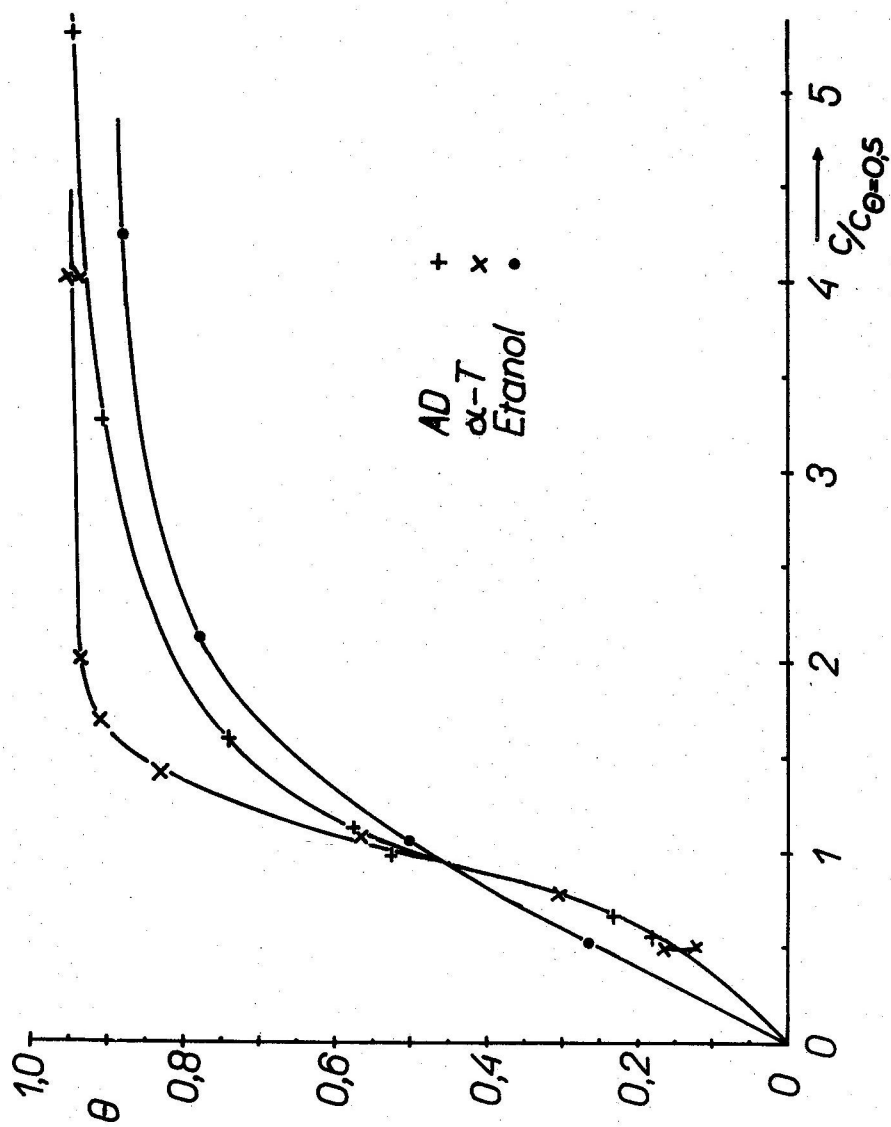
W równaniu tym B jest stałą równowagi adsorpcyjnej uwzględniającą oddziaływania pomiędzy substancją rozpuszczoną, rozpuszczalnikiem i powierzchnią, natomiast parametr  $a$  reprezentuje oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji zaadsorbowanej na powierzchni. (W zasadzie zarówno parametr B jak i  $a$  są jeszcze funkcjami tempe-



Rys. 1. Krzywe różniczkowej pojemności właściwej dla elektrolitu podstawowego - 1nKCl ( $\Delta$ ), AD (+),  $\alpha$ -T ( $\times$ ) i etanolu ( $\bullet$ ) o stężeniach odpowiadających pokryciu powierzchni rtęci około 50%.

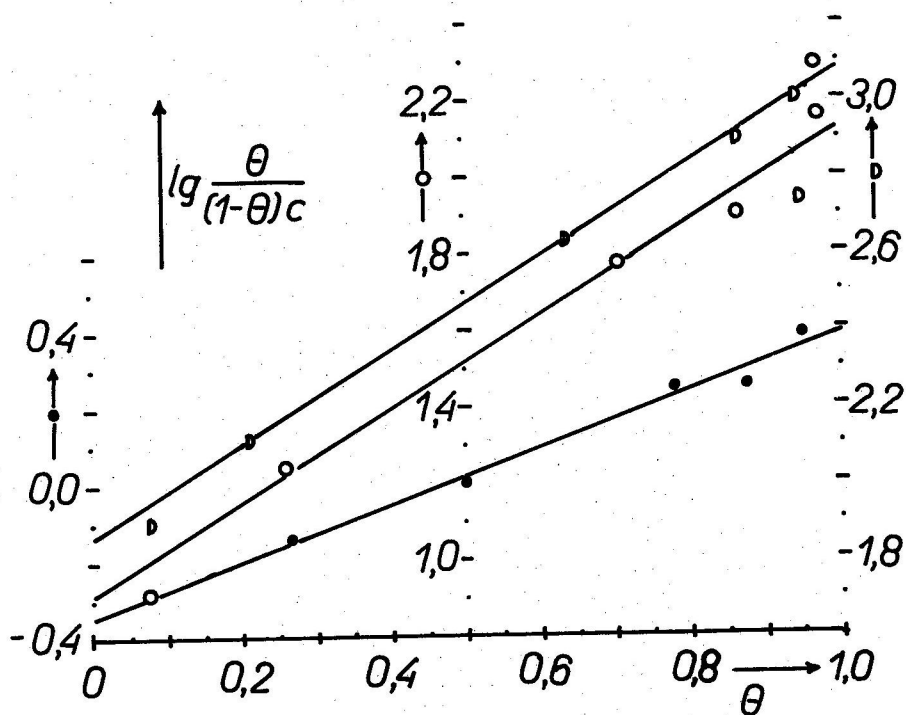


Rys. 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji dla etanolu (•), butanolu (○) i heksanolu (△)

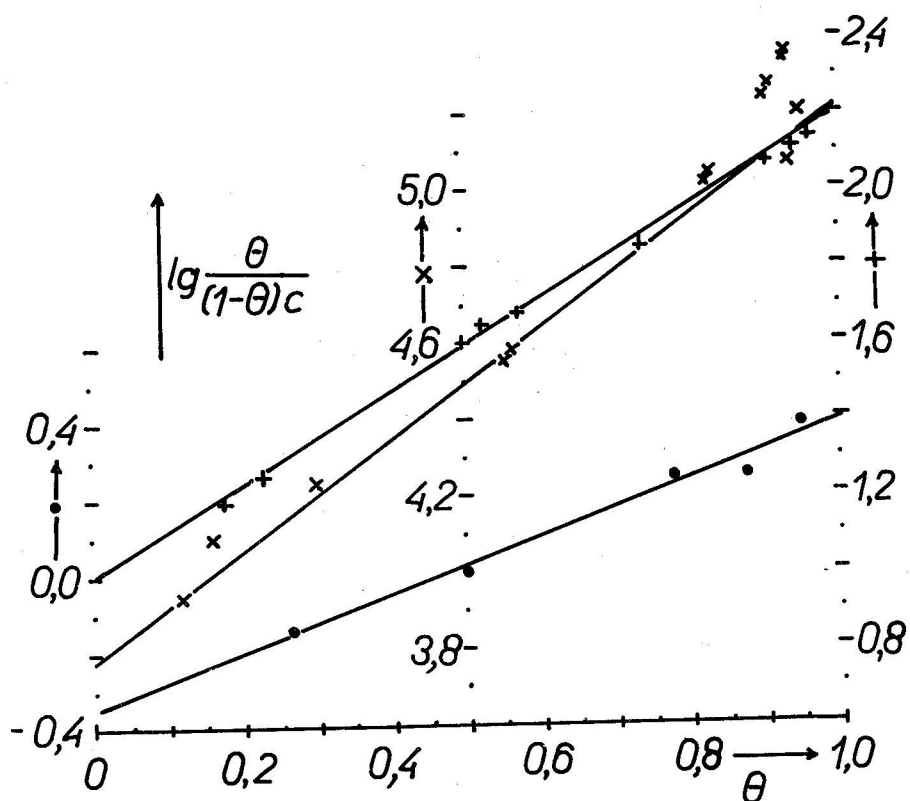


Rys. 3. Doświadczalne izotermy adsorpcji dla AD (+),  $\alpha$ -T (x), i etanolu (•)





Rys. 4. Dopasowanie równania izotermy Frumkina do wyników doświadczalnych dla etanolu (●), butanolu (○), heksanolu (◻)



Rys. 5. Dopasowanie równania izotermy Frumkina do wyników doświadczalnych dla AD (+),  $\alpha$ -T (x) i etanolu (•)

ratury i potencjału polaryzacji powierzchni rtęci). Gdy  $a=0$  izoterma Frumkina przechodzi w izotermę Langmuira, która zakłada brak oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami;  $a > 0$  oznacza występowanie sił przyciągania, zaś  $a < 0$  istnienie sił odpychania. Ażeby sprawdzić możliwość dopasowania równania Frumkina do otrzymanych z doświadczeń danych, przedstawia się go w formie:

$$\lg B = \lg \frac{\theta}{(1-\theta)c} - \frac{2}{2,303} a\theta.$$

Wartości  $\theta$  oraz odpowiadające im  $\lg \frac{\theta}{(1-\theta)c}$  wyliczono dla każdej substancji z obserwowanych obniżen pojemności ( $\theta = \Delta C / \Delta C_{\max}$ ) i przedstawiono na wykresach. Na osiach rzędnych naniesiono wartości  $\lg \frac{\theta}{(1-\theta)c}$ , zaś na osiach odciętych  $\theta$ . Tangensy nachylenia prostych przeprowadzonych przez otrzymane na wykresie punkty dają dla każdej substancji wartość:  $-0,87a$ . Wartość  $\lg \frac{\theta}{(1-\theta)c}$  ekstrapolowana na omawianych wykresach dla odciętej  $\theta = 0$  daje nam natomiast:  $\lg B = -\frac{\Delta G}{2,303 RT}$ .  $\Delta G$  jest standartową energią adsorpcji dla każdej z badanych substancji.

Tabela 1

Charakterystyka aktywności spieniaczy flotacyjnych na powierzchni rtęci w roztworze 1n KCl

| Substancja  | Energia swobodna - standartowa adsorpcji:<br>$\Delta G$ (kcal/mol) |                                                                                                            | Stała oddziaływania za-adsorbowanych cząstek $a$ | Zakres potencjałów V adsorpcji (wzgl. SCE) przy pokryciach:<br>ok. 25%      ok. 75% |          |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| etanol      | + 0,456                                                            | liczone dla potencjałów maksymalnych obniżen poj. dla każdego stężenia<br>-0,56 V } wzgl.<br>-0,50 V } SCE | 0,84                                             | 0,1-1,2    ( $\theta \rightarrow 1$ )                                               |          |
| butanol     | - 1,221                                                            |                                                                                                            | 1,40                                             |                                                                                     |          |
| heksanol    | - 2,495                                                            |                                                                                                            | 1,40                                             | 0,35-0,8                                                                            | 0,25-0,9 |
| AD          | - 1,341                                                            |                                                                                                            | 1,38                                             | 0,45-1,0                                                                            | 0,4-1,1  |
| $\alpha$ -T | - 5,074                                                            |                                                                                                            | 1,66                                             | 0,4-1,0                                                                             | 0,3-1,2  |

Omówione powyżej analizy danych doświadczalnych przedstawiono na rys. 4 dla alkoholi: etylowego (•), butylowego (○) i heksylowego (□); zaś na rys. 5 dla  $\alpha$ -T (X) i AD (+) oraz powtórzono dla etanolu.

Wszystkie wyniki otrzymane w opisany wyżej sposób z danych doświadczalnych, zestawiono w tabeli 1.

### Wnioski

Przeprowadzono metodą pomiaru krzywych tensametrycznych badania adsorpcji na rtęci z roztworów wodnych 1n KCl:  $\alpha$ -terpineolu, alkoholu dwuacetonowego i dla porównania trzech alkoholi szeregu alifatycznego (etanolu, butanolu i heksanolu). Zakresy potencjałów, przy których zachodzi adsorpcja wymienionych substancji silnie zależą dla wszystkich substancji od stężenia. Szerokość zakresu adsorpcji dla pokryć powierzchni ok. 25% wynosi średnio około 0,5 V. Dla pokryć wynoszących około 50% powierzchni zakres ten rozszerza się do około 0,7 V i dochodzi do 1,0 V przy pełnym pokryciu powierzchni rtęci. Zmiany potencjałów standardowych adsorpcji  $\Delta G$  silnie zmieniają się w obrębie szeregu homologicznego alkoholi, rosnąc (w grubym przybliżeniu) o około 700 cal/mol na każdą grupę  $\text{CH}_2$ .

Alkohol dwuacetonowy wykazuje podobną energię adsorpcji do butanolu, natomiast dla  $\alpha$ -terpineolu otrzymano energię adsorpcji dwukrotnie wyższą niż dla heksanolu.

Ze wszystkich przebadanych substancji najslabsze oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami wykazuje etanol ( $a = 0,84$ ), znacznie silniejszy efekt przyciągania wykazują zaadsorbowane cząsteczki butanolu i heksanolu, tego samego rzędu co AD. Najsilniejszy efekt przyciągania stwierdzono dla  $\alpha$ -terpineolu.

Należy tu zaznaczyć, że własności adsorpcyjne szeregu alkoholi alifatycznych były już badane metodą pomiaru pojemności podwójnej warstwy elektrycznej w innych nieco warunkach częstości sygnału pomiarowego i w innym elektrolicie podstawowym. Ogłoszone dane wskazują, że usiłowano dopasować do wyników obserwacji zarówno izotermę typu Frumkina [17] jak też i inne [18] równania izoterm. Zarówno jakość preparatów (obecność śladowych ilości alkoholi wyższych w preparatach o krótszych łańcuchach) jak też wpływ rodzaju elektrolitu i błędy doświadczalne metody pomiarowej nie pozwalają jeszcze na rozstrzygnięcie pomiędzy różnymi nieco wynikami. Do celów porównawczych i uszeregowania substancji wedle wzrastającej aktywności ich adsorpcji na rtęci oraz oddziaływań międzycząsteczkowych dane te wydają się dostatecznie dobre. Wykazują one, że własności adsorpcyjne alkoholu dwuacetonowego sytuują go pomiędzy butanolem a heksanolem, natomiast  $\alpha$ -terpineol znacznie wszystkie pozostałe substancje swymi zdolnościami adsorpcyjnymi przewyższa.

#### LITERATURA

- [1] Iskra J.: Badania flotacji przy użyciu związków krzemooorganicznych. Praca doktorska, Gliwice 1969 r.
- [2] Pomianowski A., Najbar J., Kruk J.: Zeszyty Naukowe UJ, Prace Chemiczne, (13), 119, (1968).
- [3] Pomianowski A.: Abhandlungen d. Deutsch. Akad. d. Wissensch. Klasse f. Chemie, Geol. u. Biol., (6b), 642 (1966).
- [4] Pomianowski A., Pawlikowska-Czubak K.J.: Przemysł Chemiczny, 46, 481 (1967).
- [5] Pomianowski A.: Zeszyty Naukowe UJ, Prace Chem., (5), 67 (1959).
- [6] Cęckiewicz S.: "Tensametrija układu ksantogenu - alkohol" - praca magisterska 1967/68.

- [7] Lekki J., Filipski J.: Pomiar adsorpcji terpineolu, IX Seminarium Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, w druku.
- [8] Lekki J., Laskowski J.: On the dynamic effect of frother - collector cooperation in flotation, Chemeca 70, w druku.
- [9] Oktawiec M.T., Olender K.: Rudy i Metale Nieżelazne, 14, 192 (1969).
- [10] Kabanov B.N.: "Elektrochimija Miedzi i adsorbpcija", Izdat. Nauka, Moskwa 1966.
- [11] Damaskin B.B., Pietrij O.A., Batrakov V.V.: "Adsorbpcija organiczeskich sojedinenij na elektrodach", Izdat, Nauka, Moskwa 1968.
- [12] Jehring H.: Z. Phys. Chem., 226, 59 (1964).
- [13] Jehring H.: J. Electroanal. Chem., 21, 77 (1969).
- [14] Breyer B., Bauer H.H.: "Alternating Current Polarography and Tensammetry", New York 1963.
- [15] Kowalski Z., Szrednicki J.: Roczniki Chem., 36, 565 (1962).
- [16] Frumkin A.N.: Z. Phys., 35, 792 (1926).
- [17] Todoradze G.A., Arakielan R.A., Biełokołos D.D.: Elektrochimija, 2, 563 (1966).
- [18] Damaskin B.B.: Elektrochimija, 5, 771 (1969).