

Douglas W. FUERSTENAU
PRADIP
Department of Materials Science
and Mineral Engineering
University of California, Berkeley, USA

ZJAWISKA ELEKTROKINETYCZNE W UKŁADACH FLOTACYJNYCH

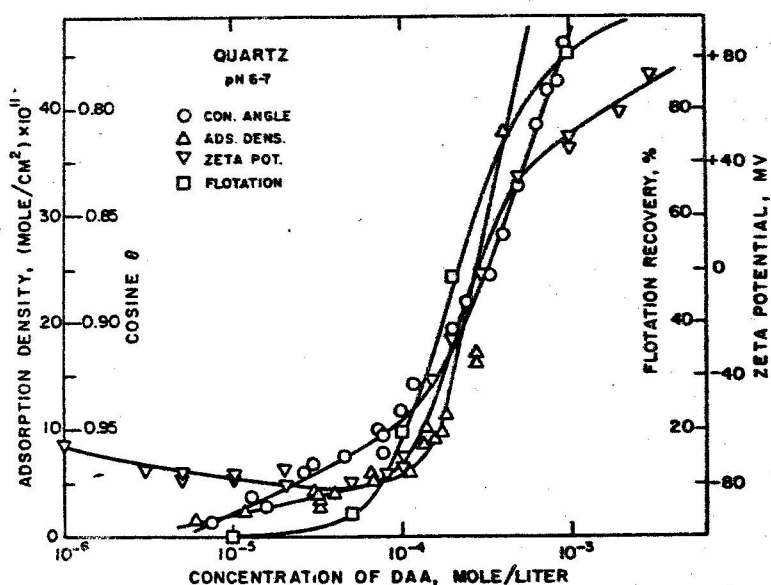
Wprowadzenie

Jedną z najstarszych technik pomiarowych używanych w badaniu zjawisk powierzchniowych we flotacji był pomiar kąta zwilżania i określanie czynników które wpływają na ten kąt. Technika ta była używana przez Warka i współpracowników [1]. Ponieważ flotacja oparta jest na selektywnej adsorpcji kolektorów na granicy faz minerał/woda, bezpośrednie pomiary ilości zaadsorbowanego reagenta pozwalają na fizyko-chemiczną analizę zjawiska adsorpcji, które korelowane jest ze zwilżalnością. Gaudin i współpracownicy [2] określili izotermy adsorpcji dla szeregu kolektorów na wielu minerałach. Dalszym krokiem miłowym w badaniu chemii fizycznej układów flotacyjnych było rozwinięcie koncepcji elektrycznej warstwy podwójnej (e.w.p.) dla interpretacji zjawisk flotacyjnych [3]. Rysunek 1 pokazuje, że kąt zwilżania, adsorpcja i potencjał dzeta są skorelowane z flotacją kwarcu przy użyciu octanu dodecylloaminy (DDA) jako kolektora [4].

Znaczny postęp w badaniu fizykochemii flotacji dokonał się w ostatnim trzystoletniu dzięki wykorzystaniu wielu technik eksperymentalnych, np. tych, które zastosowano dla otrzymywania wyników pokazanych na rysunku 1. Jeżeli ma nastąpić dalszy rozwój wiedzy o procesie flotacji wymagane jest podejście eksperymentalno-teoretyczne, i co najważniejsze, badania te powinny być przeprowadzone na materiałach, które są bardzo dobrze scharakteryzowane.

Artykuł ten dotyczy badań elektrycznej warstwy podwójnej w układach flotacyjnych, a przede wszystkim badań elektrokinetycznych dla opisu zjawisk związanych z istnieniem e.w.p.

Celem tego artykułu jest dokonanie przeglądu prac dotyczących natury potencjału elektrokinetycznego, pomiaru tego potencjału w różnych układach oraz jego zastosowanie w mineralurgii.



Rys. 1. Zależność pomiędzy kątem zwilżania, adsorpcją, flotacją i potencjałem dzeta kwarcu w funkcji stężenia octanu dodecyloaminy przy pH 6-7 (Według [54]).

Potencjał elektrokinetyczny

Zjawiska elektrokinetyczne, które są odzwierciedleniem zależności pomiędzy mechanicznymi i elektrycznymi efektami na granicy przesuwających się względem siebie faz, znalazły szerokie zastosowanie w chemii koloidów i fizykochemii powierzchni. Potencjał występujący w płaszczyźnie poślizgu tj. w płaszczyźnie gdzie zachodzi względny ruch faz zwykle nazwany jest potencjałem dzeta (ζ). Zachodzi pytanie, co reprezentuje potencjał dzeta w elektrycznej warstwie podwójnej (e.w.p.)? W dyfuzyjnej części warstwy podwójnej potencjał maleje z odległością zgodnie z równaniem [5]:

$$\Psi(x) = \Psi_\delta \exp(-kx),$$

gdzie x jest odległością. Zatem czym płaszczyzna poślizgu, będzie znajdowała się bliżej płaszczyzny Sterna, tym $\Psi(x)$ (w tym przypadku potencjał dzeta) będzie lepiej przybliżał Ψ_δ . Zwykle przy stosowaniu pomiarów elektrokinetycznych przyjmuje się $\zeta = \Psi_\delta$. Przybliżenie to jest dopuszczalne ponieważ różnica potencjałów pomiędzy płaszczyzną δ i płasz-

czyzną ζ jest mała w porównaniu z całkowitą różnicą potencjałów w e.w.p. W przypadku micel Stigter [6] wykazał, że płaszczyzna poślizgu może wystąpić w odległości od $1A^0$ od członu polarnego jonu tworzącego micelę. Lyklema i Overbeek [7] zasugerowali stopniowe przejście pomiędzy ruchomą i nieruchomą częścią e.w.p. dla układów mineralnych. Należy zauważyć, że stwierdzono niezależność potencjału ζ od liczby Reynoldsa dla laminarnego i turbulentnego przepływu [8]. Smith [9] zaprezentował interesującą analizę w której wykazał, że dla jodku srebra płaszczyzna δ i płaszczyzna poślizgu pokrywają się. Wreszcie nie ma wątpliwości, że gdy $\Psi_0 = 0$ to i ζ musi być zero.

Sama znajomość potencjału dzeta posiada często ograniczoną wartość, ale zmiana potencjału dzeta ze zmianą warunków w roztworze stanowi zawsze ważną informację. Ze zmian tych może być określony sposób adsorpcji różnych jonów, jeżeli poczyni się założenie, że $\zeta = \Psi_0$.

Wartość i znak potencjału dzeta zależy od stężenia i składu roztworu oraz procesów zachodzących na granicy faz ciało-stałe-roztwór. Miejsce na skali jonów potencjałotwórczych (PD jony), w których następuje zmiana znaku potencjału dzeta, nazwane jest punktem izo-elektrycznym IEP. Jeżeli podczas pomiaru potencjału dzeta jako funkcji aktywności jonów potencjałotwórczych dla różnych stężeń elektrolitu obojętnego wszystkie krzywe potencjału będą przecinać się w jednym punkcie to punkt ten jest punktem zerowego ładunku PZC tj. punktem reprezentującym warunki w roztworze, w których ładunek powierzchniowy badanego materiału wynosi zero i jest determinowany przez ściśle określone stężenie jonu potencjałotwórczego. W tym przypadku tj. przy nieobecności specyficznej adsorpcji IEP = PZC. Wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu potencjał dzeta posiada coraz niższe absolutne wartości z powodu kompresji e.w.p., a potencjał elektrycznej warstwy podwójnej Ψ_0 również maleje. W przypadku AgI nachylenie tej krzywej wynosi 59 mV, tak jak to wynika z równania Nernsta. Wartość ζ_0 jest zawsze mniejsza od Ψ_0 ale w roztworach rozcieńczonych przyjmuje wartości bliskie Ψ_0 .

Dodatek elektrolitu do zawiesiny wpływa na potencjał dzeta w dwójaki sposób: (I) powoduje kompresję e.w.p. i stąd są redukowane wartości Ψ_0 oraz (II) powoduje specyficzną adsorpcję jonów, która wpływa bezpośrednio na ζ z powodu adsorpcji w płaszczyźnie Sterna. PD jony zmieniają Ψ_0 oraz Ψ_0 . Fuerstenau [10] obliczył teoretyczne ζ dla różnego typu elektrolitów na podstawie prostej teorii e.w.p. Obliczył on, że dla krzemionki nachylenie krzywej $\zeta = f(\log C)$ wynosi 29 mV w obecności jednowartościowych elektrolitów (w porównaniu do 59 mV co stanowi nachylenie nernstowskie). Teoretycznie krzywe nie są zgodne z krzywymi eksperymentalnymi przy niskich stężeniach elektrolitu obojętnego. Teoretyczne krzywe mogą pokrywać się z eksperymentalnymi, jeżeli użyje się inne

wartości Ψ_0 . Ostatnie badania wykazały, że dla tlenków wartości Ψ_0 obliczone z równania Nernsta są zawyżone. Sugeruje to, że prosta teoria e.w.p. może wyjaśnić zależności $\zeta = f(\log C)$, jeżeli użyje się poprawnych wartości Ψ_0 . Hunter i Wright [11] opublikował również szczegółową analizę zależności potencjału dzeta wielu tlenków od stężenia elektrolitu obojętnego przy stałym pH. Biorąc pod uwagę poprawki Sterna-Granama do równania e.w.p. wykazali oni, że odchylenia od teoretycznych wartości są większe dla 1-1 elektrolitu t.j. tam gdzie należy przewidywać dużą zgodność teorii z eksperymentem. Przyjęcie, że ζ jest mniejsze niż Ψ_0 , ponieważ płaszczyzna poślizgu leży na zewnątrz zewnętrznej płaszczyzny Sterna nie powoduje lepszej zgodności. Żaden z teoretycznych parametrów jak pojemność czy potencjał specyficznej absorpcji nie będzie zgodny z eksperymentalnymi, dopóki efektywny potencjał powierzchniowy nie zostanie zredukowany poniżej wartości wskazywanych przez równanie Nernsta. Do podobnych konkluzji doszedł Wiese i współpracownicy [12]. Sugeruje się, że najnowszy "site bonding model" najlepiej opisuje parametry e.w.p. [13].

Zastosowanie pomiarów potencjału elektrokinetycznego do opisu mechanizmów adsorpcji kolektorów flotacyjnych

Adsorpcja związków powierzchniowo-czynnych (kolektorów) na granicy faz minerał-woda stanowi jedno z najważniejszych aspektów chemii flotacji. Dwoista natura jonu organicznego posiada istotny wpływ na adsorpcję. Natura polarnej grupy cząsteczki lub jonu kontroluje czy będą zachodziły chemiczne oddziaływania z minerałem podczas gdy struktura łańcucha węglowodorowego określa zasięg i wielkość oddziaływań z rozpuszczalnikiem.

Standardowa swobodna energia adsorpcji jonu organicznego na granicy faz minerał/woda dana jest równaniem:

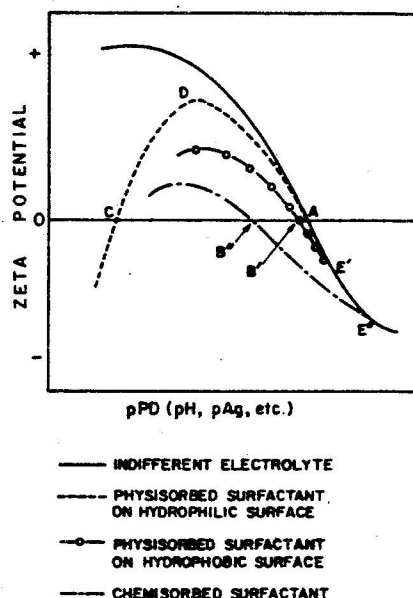
$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta G_{\text{elect}}^0 + \Delta G_{\text{hydroph}}^0 + \Delta G_{\text{chem}}^0 + \dots \quad (2)$$

gdzie: $\Delta G_{\text{elect}}^0 = zF\Psi_0$, $\Delta G_{\text{hydroph}}^0$ reprezentuje wzajemne oddziaływania łańcuchów węglowodorowych adsorbowanych przy powierzchni, ΔG_{chem}^0 jest swobodną energią tworzenia wiązań chemicznych z powierzchnią.

W tym miejscu warto byłoby dokonać dyskusji terminologii dotyczącej mechanizmu adsorpcji jonów organicznych na granicy faz ciało stałe-roztwór. Jeżeli jony te są adsorbowane dzięki siłom elektrostatycznego przyciągania i wiązania hydrofobowego (oddziaływania van der Waalsa pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi), taki proces powinno

nazywać się adsorpcją fizyczną. Jeżeli surfaktant tworzy chemiczne wiązanie z atomem metalu na powierzchni, wtedy proces ten powinien być nazywany chemisorpcją. Przykładami adsorpcji fizycznej w układzie minerał - woda są alkiloamonowe jony na kwarcu oraz alkilosulfoniany na korundzie. Przykładami chemisorpcji są układy olejan-fluoryt i olejan-hematyt. Badania spektroskopowe w podczerwieni wykazały istnienie olejanu wapnia oraz olejanu żelazowego na tych minerałach. Jak dotąd, większość badań nad adsorpcją surfaktantów na granicy faz minerał-woda dotyczyła fizycznej adsorpcji w układach jony alkiloamionowe-kwarc oraz alkilo-sulfoniany- Al_2O_3 . Izoterma adsorpcji i właściwości elektrokinetyczne układu jony alkiloamionowe-kwarc sugerują, że przy niskich stężeniach jony surfaktanta są adsorbowane jako indywidualne przeciwjony. Przy wyższych stężeniach ulegają one asocjacji dzięki oddziaływaniom pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi jonów adsorbowanych w warstwie Sterna. Asocjacja zaadsorbowanych jonów w dwuwymiarowe agregaty przy powierzchni została nazwana hemimicelami (pół-micelami) [14]. Ostre załamanie do góry krzywej izotermy adsorpcji pokazanego na rys.1, obrazuje tworzenie się hemimicel. Należy zauważyć, że hemimicelle tworzą się przy powierzchni mineralnej przy stężeniu około 10^{-4} M DAA w roztworze. Stężenie to jest około 1/100 krytycznego stężenia micelnego dla DAA. Rys. 1 jasno pokazuje, że ostra zmiana nachylenia potencjału dzeta kwarcu występuje jak tylko zaczynają się tworzyć hemimicelle. Obserwuje się również znaczną zmianę zwilżalności, jako na to wskazuje zwilżanie i flotacyjne własności kwarcu.

Natura krzywych potencjału dzeta jako funkcji aktywności jonów potencjałotwórczych może być użyta do rozróżnienia mechanizmu adsorpcji. Zależność $\zeta = f(pPD)$ w obecności elektrolitu inertnego oraz w obecności surfaktanta dostarcza wizualnego dowodu mechanizmu adsorpcji. Rys. 2 przedstawia schematyczną ilustrację efektów różnych oddziaływań na potencjał dzeta dowolnego ciała stałego. Jeżeli w układach, gdzie ciało stałe



Rys. 2. Wpływ związków powierzchniowych na potencjał dzeta różnych ciał stałych w zależności od stężenia jonów potencjałotwórczych. (Wed. [55]).

jest hydrofilne a adsorpcja następuje wyłącznie dzięki hydrofobowym oddziaływaniom pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi, wtedy w PZC (punkt A) krzywa potencjału dzeta = $f(pPD)$ powinna pokrywać krzywą otrzymaną w obecności tylko inertnego elektrolitu. Jest to typowa adsorpcja fizyczna.

Jak już wspomniano, przy niskich stężeniach surfaktanta lub przy niskich potencjałach powierzchniowych, jony surfaktanta są adsorbowane indywidualnie, a adsorpcja jest wynikiem głównie działania sił elektrostatycznych pomiędzy jonami surfaktanta oraz powierzchnią ciała stałego. Gdy pPD maleje, wzrasta ładunek powierzchniowy i konsekwentnie wzrasta adsorpcja surfaktanta, co dzięki oddziaływaniom łańcuch-łańcuch prowadzi do tworzenia się hemimicel. Powoduje to wzrost energii adsorpcji tak, że w pewnym punkcie (powiedzmy D na rys. 2) zmienia się nachylenie krzywej potencjału dzeta i w końcu zmienia się jego znak w punkcie C, a IEP nie jest wartością PZC. Przy wyższych stężeniach surfaktanta punkt D przesuwają się do wyższych pPD wartości. Przykładem tego typu zachowania się adsorpcji jest układ Al_2O_3 -dodecylosulfonian sodu.

W przeciwieństwie do układu Al_2O_3 -sulfonian, dla ciał hydrofobowych przy wystarczająco mocnych oddziaływaniach łańcuch-ciało stałe, zmiana znaku potencjału dzeta następuje w punkcie B, przed ostatecznym nałożeniem się na krzywą bez surfaktanta przy E'. W układach, w których chemisorpcja gra ważną rolę (np. adsorpcja dodecylosulfonianu sodu na hematycie), krzywe dzeta potencjał przecinają się z osią pH w punkcie B'' i nakładają się na krzywą bez surfaktanta dopiero przy wartości pH powiedzmy E'' t.j. powyżej PZC.

Przy IEP, swobodna energia adsorpcji może być obliczona, lub oszacowana w podany niżej sposób. Dla prostoty, przyjmijmy, że zewnętrzna i wewnętrzna płaszczyzny Sterna nakładają się i występują w płaszczyźnie σ . Gęstość adsorpcji w warstwie Sterna jest dana równaniem:

$$\Gamma_s = 2rc \exp(-\Delta G_{ads}^0/RT) \quad (3)$$

W IEP (takim jak punkt C na rysunku 2) $\zeta = \Psi_0 = 0$, tak, że $\Delta G_{el}^0 = 0$. Dlatego e.w.p. może być rozpatrywana jako kondensator molekularny gdzie $\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{spec}^0$. W tych warunkach zależność Sterna-Grahame może być wyrażona jako:

$$\Psi_0 K_m = \sigma_0 = -2rc_0 zF(\exp - \Delta G_{sp}^0/RT) \quad (4)$$

gdzie ψ_0 jest potencjałem s.w.p., K_m jest pojemnością kondensatora molekularnego, q_0 ładunkiem w warstwie Sterna, r jest efektywnym promieniem jonowej "głowy" adsorbowanego jonu, c_0 jest stężeniem w molach/cm³, gdy $\zeta = 0$, z - ładunkiem adsorbowanego jonu, a F stałą Faradaya. Dla danej aktywności jonów PD, ψ_0 może być otrzymane z równania Nersta odniesionego do IEP. Jeżeli K_m jest przyjęte jako stała (15 ufaradów/cm²) wtedy można oszacować ΔG_{spec}^0 .

Ponieważ w punkcie F (na rys. 2) nie występuje specyficzna adsorpcja w warstwie Sterna, zatem potencjał specyficznej adsorpcji musi wynosić tyle co udział elektrostatyczny:

$$\Delta G_{\text{el}}^0 = \Delta G_{\text{spec}}^0 = zF\psi_0 \quad (5)$$

W przypadku chemisorpcji, zależność ta pozwala oszacować ΔG_{chem}^0 .

Porównanie adsorpcji fizycznej i chemicznej

Prawdopodobnie najlepszą ilustracją adsorpcji fizycznej jest układ Al₂O₃-dedycolosulfonian sodu. Rysunek 3 prezentuje dzeta potencjał Al₂O₃ jako funkcji pH przy różnych stężeniach dodecylosulfonianu sodu i stałej sile jonowej (2 x 10⁻³ M NaCl). Rysunek ten pokazuje, że potencjał dzeta nie zależy od stężenia detergenta powyżej pH 9 (PZC Al₂O₃), co świadczy o braku adsorpcji jonów sulfonianowych na Al₂O₃ powyżej pH 9. Wraz z obniżaniem pH ζ rośnie aż do osiągnięcia maksimum. Ta wartość pH jest miejscem tworzenia się hemimicel. Przykładowo przy pH 7 stężenie tworzenia się hemimicel dodecylosulfonianu wynosi 10⁻⁴ podczas gdy przy pH 6 jest ono redukowane do około 10⁻⁵ M. Po zmianie znaku potencjału dzeta na ujemny obserwuje się zdecydowane różnice w nachyleniu krzywej $\zeta = f(\text{pH})$, która wynika z monowarstwowej adsorpcji jonów detergenta. Dalsze zmniejszanie pH powoduje zmianę ruchliwości cząsteczek głównie dzięki wzrostowi σ bez specjalnego wpływu na Γ_0 .

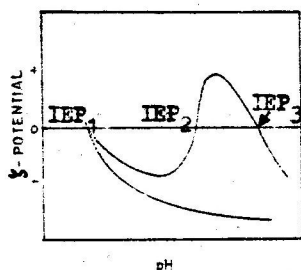
Stosując badania spektroskopowe w poczerwieni, Peck i współl. [15] stwierdzili, że jony olejanowe adsorbują się chemicznie na Fe₂O₃. Wykazali oni, że powierzchnia jest początkowo pokryta filmem niezdyso-cjowanych cząsteczek kwasu olejowego, który reaguje z ciałem stałym tworząc powierzchniowe wiązania olejan-żelazo przez podstawienie powierzchniowych grup hydroksylowych i fizycznie adsorbowanych cząsteczek wody.

Ostatnio Shergol i Mellgren [16] zaprezentowali wyniki badań adsorpcji dodecylosiarczanu sodu na hematycie. Użyty do badań naturalny

gdzie $C = C_0$ przy $\Psi_0 = 0$. Jeżeli stosunek gęstości adsorpcji przy $\Psi_0 = 0$, do $2r$ jest względnie niezależny od długości łańcucha, wtedy $\ln C_0$ przy $\Psi_0 = 0$ powinien być liniowy o nachyleniu $-1/2,3 RT$. Z rys. 5 wynika, że dla adsorpcji jonów alkiloamonowych na kwarcu Φ wynosi $-1 RT$ (około $-2,5 \text{ kJ/mol}$) grup CH_2 , co jest zgodne z wartościami otrzymanymi z danych rozpuszczalności i tworzenia się micel.

Potencjał elektrokinetyczny w obecności hydrolizujących jonów metali

Adsorpcja z roztworów jonów metali na granicy faz minerał-woda jest przedmiotem stałej uwagi badaczy [19-24]. Obecność tych jonów w roztworze kontroluje w dużym stopniu flotacyjne właściwości wielu minerałów. Flotacja niektórych minerałów może być aktywowana przez użycie jonów metali [25-28]. Badania sugerują, że adsorpcja i zjawiska związane z adsorpcją takie jak flotacja [25] koagulacja [26] i elektrokinetyka [22] są nierozzerwalnie związane z hydrolizą jonów metali w roztworze lub tworzeniem się produktów hydrolizy przy powierzchni mineralnej. Badanie elektrokinetyczne dążą do wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji jonów metali i aktywacji we flotacji. James i Healy [27] przeprowadzili interesujące badania adsorpcji jonów Co^{2+} na powierzchni SiO_2 i TiO_2 .

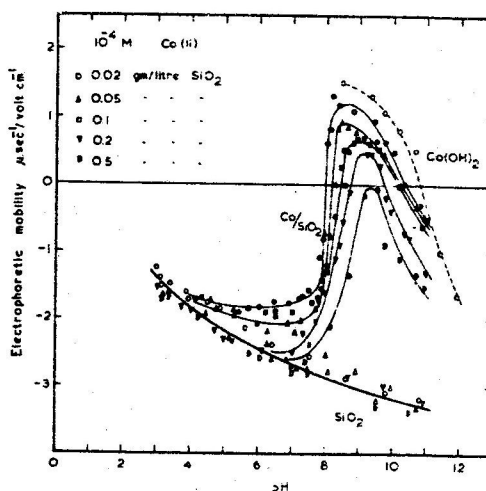


Rys. 6. Wpływ jonów hydrolizujących metali i pH na potencjał dzeta (według [27]).

Charakterystyczne krzywe ruchliwości elektroforetycznej jako funkcji pH dla minerałów w obecności jonów hydrolizujących metali są pokazane na rysunku 6. Pierwszy punkt zmiany znaku potencjału dzeta IEP_1 na rys. 6 jest $\text{PZC} = \text{IEP}$ tlenku, ponieważ jony H^+ i OH^- są jonami potencjałotwórczymi. IEP_3 obserwowany w obecności jonów hydrolizujących odpowiada pokrywaniu się powierzchni wodorotlenkiem metalu. Jeżeli wystarczająca liczba jonów obecna jest aby całkowicie pokryć powierzchnię wodorotlenku metalu, wtedy IEP_3 będzie pokrywał się z PZC wodorotlenku metalu. Z powodu niekompletnego pokrycia, przy niższych

stężeniach jonów metali IEP_3 może wystąpić przy wartościach pH poniżej PZC wodorotlenku metalu. Najbardziej interesującym jest IEP_2 t.j. punkt zmiany znaku potencjału dzeta pomiędzy PZC podłoża, a PZC pokrywającego wodorotlenku. Sugerowano, że IEP_2 wskazuje adsorpcję specyficzną [20, 24] lub powierzchniowe strącania [3]. James i Healy [27] twierdzą, że precypitacja powierzchniowa występuje przy niższych stężeniach niż precypitacja w roztworze z powodu wysokich pól elektrycznych przy powierzchni. Autorzy ci, biorąc pod uwagę energie hydratacji adsorbowanych jonów ilościowo opisali adsorpcję $Fe(III)$, $Cr(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$ na SiO_2 .

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki pomiarów ruchliwości elektroforetycznej SiO_2 w obecności 10^{-4} M $Co(II)$.



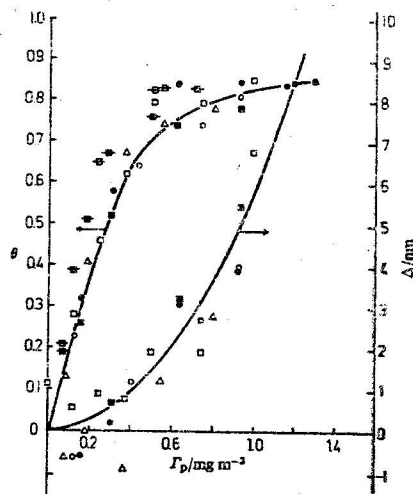
Rys. 7. Ruchliwość elektroforetyczna koloidalnego SiO_2 w roztworach 10^{-3} M HNO_3 - KOH i 10^{-4} M $Co(NO_3)_2$ jako funkcji pH. Zagęszczenie SiO_2 zmienne od 0,2 do 0,5 g/dm³ (Według [27]).

Elektrokinetyka siarczków metali

Zainteresowanie pomiarami potencjału elektrokinetycznego siarczków metali wzrosły ogromnie w ostatnich latach a Healy i Moignard [29] dokonali przeglądu prac na ten temat. Szczegółowe badania wykonane przez tych badaczy [30] wykazały istotny wpływ zagęszczenia, czasu agitacji oraz pH na dzeta potencjał zarówno syntetycznego i naturalnego sfalerytu (rys. 8). Np. IEP ZnS przesuwa się od pH 4 do 8,5 ze wzrostem zagęszczenia ciała stałego z 0,1 do 2%. IEP ZnS przesuwa się od pH 5 do 8,5 kiedy pH roztworu w którym przebywały próbki dla osiągnięcia stanu równowagi zmienia się od pH 3 do 9,8. Autorzy wyjaśniają to zjawisko utlenianiem i pokrywaniem się produktami hydrolizy powierzchni ZnS .

Rys. 9. Stopień pokrycia powierzchni segmentami polimeru (Θ) w warstwie Sterna i elektroforetyczna grubość tej warstwy Δ dla różnych próbek alkoholu poliwinilowego (PVA) adsorbowanego na AgJ.

▲ - PVA 3-98, ○ - PVA 13/98, □ - PVA 48-98, ● - PVA 13-88, ■ - PVA 40-88. Punkty pomiarowe z poziomą kreską reprezentują (Θ) otrzymane z miareczkowania potencjometrycznego. Krzywe oparte są na pomiarach elektroforetycznych.

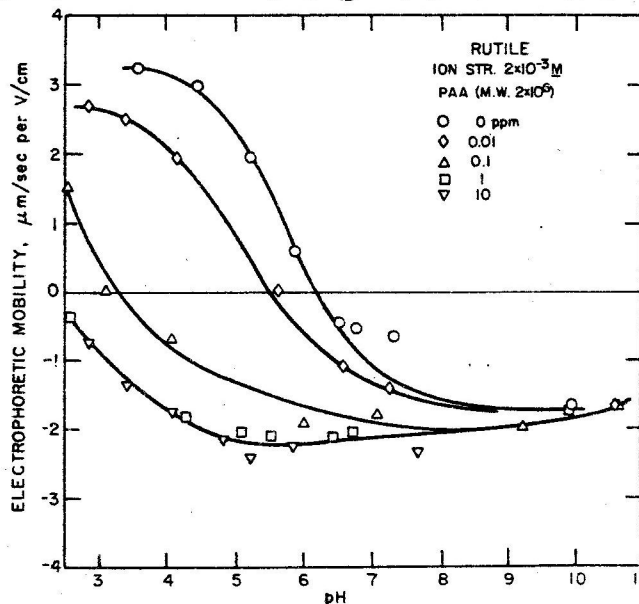


płaszczyzny poślizgu (Δ) z gęstością adsorpcji. Rysunek 9 pokazuje, że przesunięcie to jest niezależne od ciężaru cząsteczkowego polimeru i jego stopnia hydrolizy.

Badania Brooksa i współpracowników [37] wykazały możliwość przesunięcia płaszczyzny poślizgu od powierzchni do głębi roztworu bez zmian wartości potencjału dzeta. Sugerują oni poszerzenie e.w.p. przez adsorbujący się polimer i stąd wzrost potencjału powierzchniowego leżące pod polimerem cząsteczki mineralnej. Rozwinęli oni model adsorpcji polimerów oparty na teorii polimerów Flory-Hugginsa.

Rysunek 10 pokazuje wyniki Gebhardta [38] adsorpcji kwasu polia-

Rys. 10. Ruchliwość elektroforetyczna TiO_2 jako funkcji pH przy 2×10^{-3} M $NaClO_4$ z dodatkiem kwasu poliakrylowego (PAA) o masie cząsteczkowej 2×10^6 . (Według [38]).



krylowego (PAA) na TiO_2 . Dodatek PAA redukuje ruchliwość elektroforetyczną cząstek tlenku i przesuwa IEP w kierunku niższych wartości pH. Inną interesującą obserwacją wynikającą z tej pracy jest, że ruchliwość jest niezależna od stężenia polimeru i jego ciężaru cząsteczkowego przy wyższych stężeniach polimeru tzn. kiedy osiąga się adsorpcję nasycenia (plateau). Sugeruje to, że pokryta polimerem cząsteczka TiO_2 zachowuje się jak sam polimer (PAA).

Elektrokinetyka pęcherzyków powietrza

Określenie ładunku powierzchniowego pęcherzyka powietrza jest niezmiernie ważne dla badań w dziedzinie flotacji. Liczne procesy cząstkowe takie jak połączenie pęcherzyk-ziarno oraz zmniejszanie się cienkich filmów jest kontrolowane przez ładunek powierzchniowy pęcherzyka. Pomiar elektroforetyczne granicy pęcherzyk-woda i ciecz-gaz nie spotykały się z należyтым zainteresowaniem, przede wszystkim z powodu trudności eksperymentalnych występujących podczas pomiarów.

Już w latach dwudziestych Mac Taggart [39] i Alty [40] dokonali prób pomiaru ładunku powierzchniowego pęcherzyków zatrzymanych w wodzie w centrum horyzontalnie usytuowanego cylindra zamkniętego z obydwu końców elektrodami. W czasach obecnych Cichos [41] próbował metody MacTaggarta, zaś Dibbs i współpracownicy [42] oraz Sirois i Millar [43] użyli techniki, w której pęcherzyki generowane pojedynczo lub jako roje, zmuszane były do poruszania się między elektrodami. Z powodu prądów konwekcyjnych wewnątrz celki Sirois i Millar [43] uznali tę metodę jako użyteczną ale tylko jakościową. Collons i współpracownicy [44] wykonali pomiary ładunku pęcherzyków powietrza używając aparatu firmy Rank Brothers do mikroelektroferazy cząstek z modyfikowaną celką kwarcową. W celce tej pęcherzyki przemieszczają się w nieruchomej warstewce (stationary level) celki. Autorzy ci stwierdzili, że mobilność pęcherzyków w roztworze cetylotrzymetylo-bromku amonowego była tego samego rzędu i znaku co cząsteczki lateksu w podobnych warunkach bez i w obecności siarczanu sodu. Wskazuje to, że związki powierzchniowo czynne adsorbują się na pęcherzykach powietrza i dlatego powierzchnia ich naładowana jest dodatnio. Ponadto siarczan sodu redukuje potencjał dzeta powierzchni być może z powodu wzrostu siły jonowej roztworu.

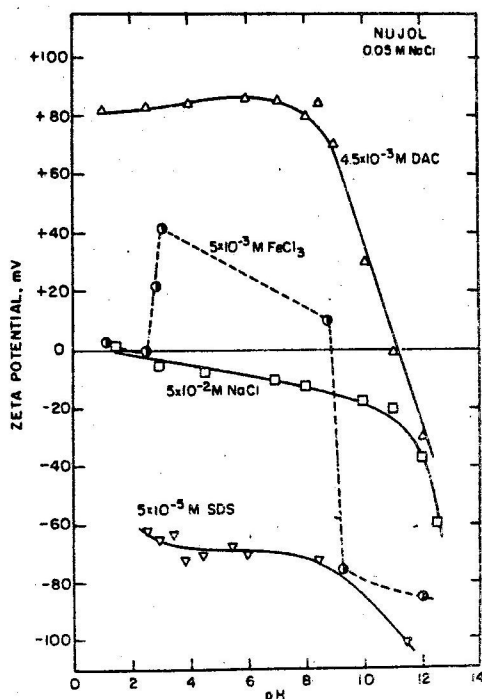
Ostatnio Usui i Sasaki [45] mierzyli potencjał dzeta pęcherzyków w wodnych roztworach związków powierzchniowo-czynnych metodą potencjału sedimentacji. Potencjał dzeta pęcherzyków argonu o wymiarach 0,2-1,0 mm w wodzie destylowanej wynosił od -9 do -24 mV ze średnią -15 mV. Wartości mierzone przez McTaggarta były -55 mV. Ujemny potencjał

dzeta pęcherzyków w wodzie przypisywany jest uprzywilejowanej adsorpcji jonów hydroksylowych jak sugeruje Davies i Rideal [46].

Elektrokinetyka kropelek oleju

Elektrokinetyka kropelek oleju jest ważnym zagadnieniem w wielu dziedzinach takich jak flotacja oleju z wód odpadowych, flotacja emulsyjna, pianotwórcze i pianące właściwości olejów, emulgowanie. Ruchliwość elektroforetyczna olejów jest określana dla stabilnych emulsji w wodzie, a pomiar ruchliwości odbywa się zwykłymi metodami.

Do dnia dzisiejszego większość eksperymentalnych badań wykazuje ujemne potencjały dzeta dla kropelek oleju [47, 48]. Ginn i współpracownicy [49] podają ujemną wartość potencjału wynoszący około 70–80 mV dla kropelek Nujolu i Trioleinu. Mackenzie [50] badał oddziaływanie kropelek Nujolu z różnymi długołańcuchowymi reagentami w roztworach wodnych. Rysunek 11 pokazuje, że wzrostem pH potencjał dzeta kropelek



Rys. 11. Ruchliwość elektroforetyczna kropelek Nujolu w roztworach w 5×10^{-2} M NaCl, 5×10^{-3} M dodecylosiarczanie sodu (SDS) + 5×10^{-2} M NaCl, $4,5 \times 10^{-3}$ M chlorku dodecyloamoni (DAC) + 5×10^{-3} M NaCl 5×10^{-3} FeCl₃. (Według [50]).

34. B. V. Kavanagh, A. M. Posner and J. P. Quirk, Faraday Discussions of the Chemical Society, No. 59, p. 241 (1975).
35. L. K. Koopal and J. Lyklema, Faraday Discussions of the Chemical Society, No. 59, p. 230 (1975).
36. J. Lyklema, Pure and Applied Chem., **46**, 149 (1976)
37. D. E. Brooks, J. Colloid and Interface Sci., **43**, 687, 700, 714 (1973).
38. J. Gebhardt, M. S. Thesis, U. C. Berkeley (1979).
39. H. A. ToTaggart, Phil. Magazine, **27**, 297, 1914 ; **28**, 367 1916 ; 44, 306, (1922).
40. T. Alty, Proc. Royal Soc. Series A, 106, 315 1924 ; 112, 235 (1926).
41. C. Cichos, Freiburg Forschungs, A513, 7 (1973).
42. H. P. Dibbs, L. L. Sirois and R. Bredin, Canadian Metall. Quarterly **13**, 395 (1974)
43. L. L. Sirois and G. Millar, Canadian Metall. Quarterly, **12** 3 , 281 (1973).
44. G. L. Collins, M. Motarjemi and G. J. Jameson, J. Colloid and Interface Sci., **63** 1 , 69 (1978).
45. S. Usui and H. Sasaki, J. Colloid and Interface Sci., **65** 1 , 36 (1978).
46. J. T. Davies and E. K. Rideal, Interfacial Phenomena, Academic Press, New York (1961).
47. B.D. Powell and A. E. Alexander, Can. J. Chemistry, **30**, 1044, (1952).
48. J.C. Carruthers, Trans. Faraday Soc., **34**, 300 (1938).
49. M. E. Ginn, R. M. Anderson and J. C. Harris, J. of American Oil Chemists Society, **41**, 112 (1964).
50. J. M. W. Mackenzie, Trans. AIME, **244**, 393 1969 ; Ph. D. Thesis, University of New South Wales, Australia (1968).
51. M. P. Aronson, M. F. Petko and H. M. Princen, J. Colloid and Interface Sci., **65** 2 , 296 (1978).
52. A. J. Taylor and F. W. Wood, Trans. Faraday Soc., **53**, 523 (1957).
53. D. O. Jordan and A. J. Taylor, Trans Faraday Soc. **48**, 346, (1952).
54. D. W. Fuerstenau and T. W. Healy, in Adsorptive Bubble Separation Techniques, ed., R. Lemlich, Academic Press, New York, p. 92 (1972).
55. K. Osseo-Asare and D. W. Fuerstenau, Trans. AIME, **235**, 367 (1966).
56. D. W. Fuerstenau and T. Wakamatsu, Faraday Discussions of Chemical Society, No 59, p. 157 (1975).

Electrokinetic phenomena in flotation-related systems

Electrokinetic measurements are a useful means for studying the surface-chemical properties of the mineral/water interface, both qualitatively and quantitatively. Although as indicated in the paper, measurements of electrokinetic potentials at the solid/water and oil/water interface and the calculation of zeta potential values, can be a reasonably accurate procedure, certain problems remain in the areas of interpretation of zeta potential data. Some examples where electrokinetics can help mineral processing scientists and engineers elucidate various adsorption phenomena at interfaces have been presented. This includes evaluation of the surface characteristics of minerals, air bubbles and oil droplets, and the delineation of the specific adsorption of collectors, polymers and metal cations.