

Andrzej POMIANOWSKI

Maria ZEMBALA

Grażyna PARA

Instytut Katalizy i Fizykochemii
Powierzchni PAN, Kraków

WYKORZYSTANIE POMIARÓW PARAMETRÓW p.w.e. DO OPISU WSPÓLSORPCJI ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH

Badania sorpcji na powierzchni ciał stałych, a w szczególności pomiary współsorpcji kilku substancji stwarzają z reguły trudne problemy. Z jednej strony badanie nieznaczących nieraz zmian stężeń w rozcieńczonych roztworach wieloskładnikowych wymaga zastosowania odpowiednio czułych i precyzyjnych metod analitycznych, z drugiej strony często nie dysponujemy wiarogodnymi metodami określania prawdziwej wielkości powierzchni próbki, na której przebiega sorpcja.

W prowadzonych przez nas badaniach fizykochemicznych podstaw flotowalności od szeregu lat stosujemy kropelki rtęci jako modelowy materiał poddawany flotacji.

W przypadku kropelek rtęci nie ma trudności w wyznaczaniu wielkości powierzchni, natomiast do określenia stopnia adsorpcyjnego pokrycia powierzchni można posłużyć się metodami elektrochemicznymi.

Związki pomiędzy zmianami parametrów opisujących strukturę p.w.e. a sorpcją, omówiliśmy we wcześniejszych pracach [1, 2] referowanych na I i VIII Seminarium "Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin". Tutaj zwrócimy uwagę tylko na dwa najistotniejsze problemy dotyczące zastosowania rtęci w modelowych badaniach flotacyjnych.

I) Prace Frumkina dowiodły, że te same podstawy teoretyczne elektrokapilarności wiążą sorpcję, napięcia międzyfazowe i zwilżalność na elektrodzie rtęciowej oraz na przewodzących, półprzewodzących i nieprzewodzących ciałach stałych, jeśli tylko w danym układzie potrafimy zdefiniować strukturę p.w.e.

II) Prace szkoły holenderskiej, (Overbeck, Lyklema), otworzyły przez intensyfikację badań metodą miareczkowań potencjometrycznych w drobnych zawiesinach ciał stałych możliwości coraz lepszego poznawania zjawisk elektrokapilarnych na "elektrodach" niemetalicznych (w szczególności jodkach i tlenkach metali ciężkich).

Osiągnięcie sukcesu w powiązaniu flotowalności z charakterystyką elektrokapilarną układu typu I jest wstępnym etapem dla uzyskania powodzenia w opisie podobnego związku w układach typu II. Umożliwi to nam dokonanie kolejnego kroku w kierunku układów bliższych praktyce.

Jak pomiar parametrów określonych strukturą p.w.e. może nas informować o wielkości adsorpcji na rtęci? Przypomnijmy tu tylko ważniejsze z już referowanych [1, 2, 3] związki.

Podstawowe równania elektrokapilarności wiążą ze sobą potencjał chemiczny (μ_1) (a więc stężenie) substancji powierzchniowo aktywnej w roztworze, napięcie międzyfazowe rtęć-roztwór (γ), gęstość ładunku elektrycznego powierzchni rtęci (q), potencjał elektrody rtęciowej (E), pojemność właściwą - różniczkową p.w.e. na tej elektrodzie (C) oraz względną nadwyżkę powierzchniową zaadsorbowanej substancji ($\Gamma_{i,0}$), a zatem także stopień pokrycia adsorpcyjnego powierzchni $\theta = \frac{\Gamma_{i,0}}{\Gamma_{i,0}^{\max}}$

($\Gamma_{i,0}^{\max}$ oznacza maksymalną nadwyżkę, odpowiadającą pełnemu pokryciu adsorpcyjnego powierzchni). Komplet odpowiednich, podstawowych zależności matematycznych to:

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right|_{T, p, \mu_1} = -q$$

$$\frac{d^2 \gamma}{dE^2} = C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\mu} = \underbrace{\left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\Gamma}}_{\text{pojemność p.w.e.}} + \underbrace{\left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma} \right)_E \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{\mu}}_{\text{pseudopojemność procesu sorpcji}}$$

$$\Gamma_{i,0} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{T, p, E, \mu_j \neq \mu_i}$$

Ażeby uzyskać dane o adsorpcji należy zatem wykonać szereg pomiarów albo napięcia powierzchniowego elektrody rtęciowej, albo też pojemności p.w.e. tej elektrody przy różnych polaryzacjach, w roztworach o różnych stężeniach substancji powierzchniowo aktywnej. Z kompletu takich danych uzyskuje się zależność stopnia pokrycia elektrody od stężenia sorbatu, a więc izotermę. W naszych badaniach [3, 4, 5], do analitycznego, ilościowego opisu wyników sorpcji, bardzo przydatna okazała się izoterma adsorpcji Frumkina, opisująca związek stopnia pokrycia powierzchni ze stężeniem rozcieńczonych roztworów substancji powierzchniowo aktywnych

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

charakteryzująca się dwiema stałymi: B i a. Stała B jest stałą równowagi uzależnioną od wartości standardowej zmiany energii swobodnej w procesie adsorpcji $= \Delta G_0$. Stała a charakteryzuje niedoskonałość układu, obecność sił oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami, co powoduje zmienność energii swobodnej adsorpcji ze zmianą stopnia pokrycia elektrody).

W praktyce, w granicach błędów doświadczalnych, stosunkowo prosty pomiar efektów polarograficznych związanych ze zmianą pojemności p.w.e. (np. zmiana sygnału prądowego w polarografii przemiennoprądowej) daje nam dobrą informację o zmianach pokrycia adsorpcyjnego na rtęci - ze stężeniem adsorbatu. Ażeby tak uzyskane informacje o sorpcji skorelować z flotowalnością rtęci, należy zadbać o spełnienie następujących dwu warunków:

1) Dane adsorpcyjne uzyskane z pomiarów typu polarograficznego (nazywamy je tensammetrycznymi) należy gromadzić dla potencjałów niezbyt odległych od punktu zerowego ładunku, gdyż taki potencjał osiąga ją kropelki rtęci swobodnie kapiące w aparacie flotacyjnym.

2) Wielkość kropelek i czas ich przebywania w aparacie flotacyjnym muszą być zbliżone do czasów życia kropli rtęci w roztworach - w których badamy adsorpcję.

Ostatnim zagadnieniem, które jest zasadniczym dla tej publikacji, jest określenie sposobu wyciągania wniosków na temat współsorpcji w oparciu o wielkość mierzonych efektów elektrochemicznych.

Opracowana w naszym Instytucie koncepcja formalnego opisu współsorpcji i synergizmu [6] opiera się na założeniach, które tu podamy jedynie schematycznie.

Izotermę Langmuira uznaliśmy dla sorpcji pojedynczej substancji z roztworu rozcieńczonego za równanie opisujące zachowanie układu idealnego. Równanie Langmuira dopasowuje się do danych doświadczalnych, tak aby otrzymać dwa parametry: jeden charakteryzujący standardową zmianę energii adsorpcji, drugi - powierzchnię zajmowaną w stanie granicznego upakowania przez jedną cząsteczkę. Jeśli układ pozostaje idealnym także przy współsorpcji dwu substancji powierzchniowo aktywnych (a więc w braku synergizmu), mierzone eksperymentalnie efekty muszą być w granicy błędów doświadczenia równe efektom wyliczanym ze znajomości parametrów opisujących zachowanie adsorpcyjne oddzielnych składników.

Pojawienie się odstępstw wielkości zmierzonych doświadczalnie od obliczonych dla mieszaniny, świadczy o pojawieniu się nieidealności,

której wielkość można wyrazić zachowując w obliczeniach adsorpcji matematyczną postać równania Langmuira i wprowadzając współczynniki aktywności powierzchniowej. W przypadku nieidealnej sorpcji pojedynczych składników można wybrać np. dwie następujące drogi postępowania:

1) Można pozostać przy prostych wzorach izoterm Langmuira i wyznaczyć zmiany współczynników aktywności powierzchniowej ze stężeniem, dla każdej z dwu substancji oddzielnie, a następnie sprawdzić, czy efekty mierzone doświadczalnie dla mieszaniny nie różnią się od przewidywanych, wyliczonych przy uwzględnieniu wyznaczonych wcześniej współczynników aktywności. Wystąpienie różnic między wyliczeniem i doświadczeniem traktować należy jako wynik dodatkowych oddziaływań, a zatem antagonizmu lub synergizmu.

2) Można dopasować do wyników pomiarowych dla roztworów pojedynczych substancji izotermę uwzględniającą nieidealność, np. izotermę Frumkina. Znając parametry izoterm Frumkina obu substancji, możemy wyliczyć jakie efekty winniśmy otrzymać dla roztworów mieszaniny dwu substancji, gdyby parametry indywidualne nie ulegały zmianie. Rozbieżność pomiędzy efektem przewidywanym przy założeniu addytywności adsorpcji i efektem rzeczywiście zmierzonym, potraktować można formalnie jako objaw współdziałania antagonizmu lub synergizmu.

W szczególnym przypadku współsorpcja na rtęci kolektora flotacyjnego, ksantogenu i dowolnej substancji pieniącej, sprawa ulega pewnej komplikacji. Z naszych wcześniejszych badań wynika, że w zależności od stężenia ksantogenu w roztworze i od czasu jego sorpcji, możliwe są na kropli rtęci warunki (określone jej potencjałem elektrycznym), w którym mamy do czynienia albo tylko z sorpcją, albo z sorpcją, której towarzyszy wiązanie chemiczne. Wynika stąd, że stosując w badaniach substancje pieniące, które na rtęci ulegają wyłącznie sorpcji fizycznej, możemy do określenia ich współsorpcji z ksantogenem wykorzystywać zarówno efekty polarograficzne związane ze zmianami pojemności p.w.e. wywoływanych adsorpcją, jak też innymi procesami powierzchniowymi. Zależać to będzie od zakresu zastosowanych stężeń odczynników, czasu życia kropli, jak też od potencjałów elektrycznych rtęci.

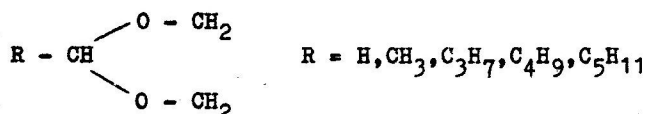
Należy tu wspomnieć, że substancje organiczne adsorbujące się wyłącznie fizycznie na rtęci mogą albo nie wpływać na przebiegające na niej reakcje elektrodowe (np. na redukcję jakiegoś kationu), albo mogą zmieniać prąd reakcji czy to przez efekt "blokowania" części powierzchni, czy to poprzez wpływ na parametry kinetyczne rozładowania jonu, a więc poprzez zmianę struktury p.w.e. w obrębie której reakcja elektrodowa zachodzi. Efekty blokowania i zmiany kinetyki mogą zachodzić też łącznie.

Trzeba tutaj podkreślić, że teoretycznie ilościowe opisy współsorpcji dwu substancji, a także opisy synergicznego wpływu sorpcji na kinetykę procesów powierzchniowych - nie są do chwili obecnej kompletne.

Dla interesującego nas układu ksantogenu-spieniacz, badanie efektów synergetycznych w obszarze czystej sorpcji fizycznej obu składników jest szczególnie trudne. Podstawowa trudność leży w opisie sorpcji samego ksantogenu. Normalnie stosowane warunki doświadczeń elektrochemicznych, zbliżone zresztą do warunków doświadczeń flotacyjnych, nie odpowiadają warunkom charakterystycznym dla stanu równowagi adsorpcyjnej jonu ksantogenu, stąd nie dysponujemy parametrami izotermy dla tego związku. Dlatego do badania efektów oddziaływań wykorzystujemy inne procesy powierzchniowe ksantogenu, które bardzo silnie zależą od jego ilości i orientacji w warstwie adsorpcyjnej.

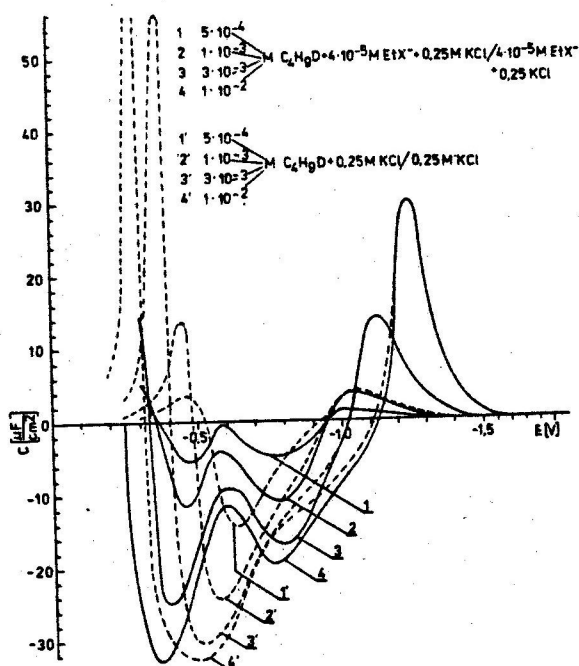
Badania współsorpcji związków typu kolektor-spieniacz prowadziśmy już dla układów: etylowy ksantogen-potasowy-bromek dodecylotrójmetylamonowy, alkohol butylowy, α -terpineol, alkohol dwuacetonowy i tlenek mezytylu. W interpretacji wykorzystaliśmy wyniki wcześniejszych badań A. Pomianowskiego [7], o mechanizmie procesów powierzchniowych, jakim ulega ksantogen na rtęci, w funkcji stężenia i potencjału polaryzacji. Podsumowaniem badań współsorpcji było wykazanie istnienia dodatniego efektu współdziałania dla trzech pierwszych z wymienionych układów. Analizę występowania efektu synergetycznego prześledzimy na przykładzie badanego przez nas obecnie układu 2 butylo-1,3 dioksolan-etylowy ksantogen-potasowy.

2 butylo-1,3 dioksolan jest jedną z pięciu przebadanych przez nas pochodnych szeregu homologicznego 2 alkilo-1,3 dioksolanów o ogólnym wzorze:



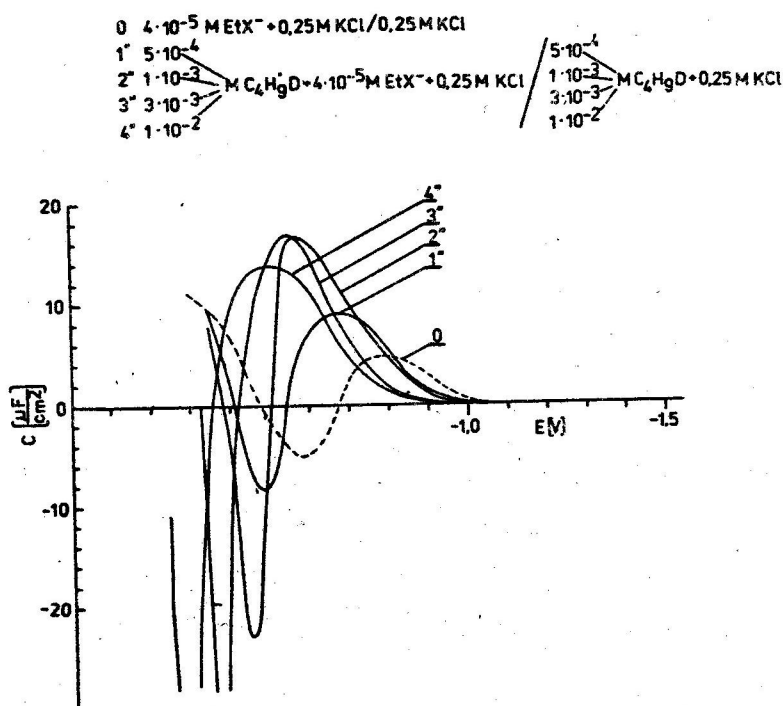
Współsorpcję dioksolanu i ksantogenu badano metodą tensammetryczną. Na rys. 1 przedstawiono różnice pojemności właściwych wyznaczone dla roztworów mieszanin i ksantogenu o stężeniu 4×10^{-5} M, a zatem zilustrowano wpływ ksantogenu na przebieg sorpcji dioksolanu na powierzchni rtęci (krzywe 1, 2, 3, 4). Różnice te porównano z krzywymi dla czystego spieniacza po odjęciu pojemności dla elektrolitu podstawowego (krzywe 1', 2', 3', 4'). W okolicy potencjału $-0,55$ względem 0,1 N elektrody kalomelowej^{*}, obserwujemy dla roztworów mieszanin powstawanie wyraźnego maksimum w stosunku do przebiegów dla odpowie-

^{*} Wszystkie potencjały w tej pracy podane są względem tej samej elektrody porównawczej.



Rys. 1. Zestawienie różnic wartości pojemności dla mieszanin: $(C_4H_9D + EtX^-)$ i ksantogenu oraz 2 butylo 1,3-dioksolanu w 0,25 M KCl i czystego roztworu chlorku potasowego, w funkcji potencjału polaryzacji mierzonego względem 0,1 NCE $f = 39$ Hz.

dnich roztworów dioksolanu, wzrastającego ze wzrostem stężenia spieniacza, mimo ustalonego stężenia ksantogenu. Położenie tego maksimum na osi polaryzacji odpowiada położeniu fali α , która występuje w roztworach czystego ksantogenu o wyższym stężeniu. Dla przypomnienia, fala α w roztworach czystego ksantogenu jest odpowiedzialna za początkowy etap wiązania powierzchniowego jonu ksantogenowego i staje się widoczna gdy pokrycie powierzchni jonami X^- osiąga wartość większą od 20%. Ta wielkość pokrycia oraz fakt, że ze wzrostem fali α zanika pik reorientacji jonu X^- pozwala przypuszczać, że pojawienie się fali α może się wiązać z określoną orientacją zaadsorbowanych jonów EtX^- na powierzchni. Przy potencjałach bardziej dodatnich w stosunku do fali α obserwujemy dla roztworów mieszanin głębokie obniżenie pojemności, które wiążemy z adsorpcją produktów utleniania powierzchniowego ksantogenu (rodnika ksantogenianowego). Przebiegi katodowych pików pseudopojemnościowych pokrywają się dla roztworów mieszanin i czystych dioksolanów. Efekt pojemnościowy opisujący zachowanie ksantogenu na powierzchni rtęci w obecności i nieobecności ksantogenu, przedstawia rysunek 2.



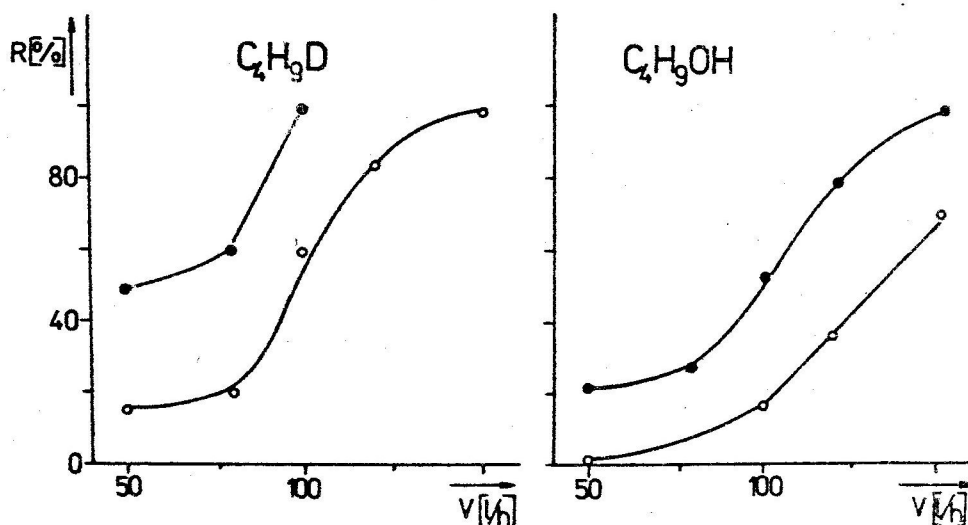
Rys. 2. Różnice wartości pojemności dla roztworów mieszanin ($\text{C}_4\text{H}_9\text{D} + \text{EtX}^-$) w 0,25 N KCl i roztworów 2 butylo 1,3-dioksolanu w 0,25 N KCl, oraz dla roztworu ksantogenu w 0,25 N KCl i czystego roztworu chlorku potasowego w funkcji potencjału polaryzacji vs 0,1NCE. $f=39 \text{ Hz}$.

W szeregu homologicznym dioksolanów 2 butylo 1,3-dioksolan stanowi pierwszą pochodną wykazującą oddziaływanie synergetyczne z ksantogenu. Analiza podobnych krzywych dla niższych pochodnych wykazuje brak lub nawet inhibicyjne działanie dioksolanu względem ksantogenu, charakteryzujące się obniżeniem maksimum desorpcyjnego EtX^- , a przy wyższych stężeniach kolektora, tłumieniem wysokości fali α w mieszaninie, w stosunku do czystego roztworu ksantogenu. Należy tu pamiętać, że ze względu na mniejszą energię adsorpcji niższych homologów dioksolanu na rtęci stężenia objętościowe ich roztworów są dla osiągnięcia podobnych pokryć powierzchni, o około 1-2 rzędy wyższe w stosunku do stężeń ksantogenu.

Na istnienie efektu wspomagającego w układzie $\text{C}_4\text{H}_9\text{D} + \text{X}^-$ wskazują też krzywe pojemności dla mieszanin zawierających niższe stężenie X^- . Na rysunku 3 przedstawiono przebiegi krzywych dla czystych składników i mieszaniny $\text{C}_4\text{H}_9\text{D}$ o stężeniu $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ + EtX^- o stężeniu $2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Na krzywych tensametrycznych dla mieszanin obserwujemy

wówczas wzrost pojemności przy potencjale około $-0,7$ V, odpowiadającym maksimum desorpcji ksantogenianu (rys. 3a, c). Wzrost pojemności może być spowodowany zarówno wzrostem pseudopojemności, związanym z większą ilością desorbowanych jonów, jak również wzrostem pojemności rzeczywistej warstwy adsorpcyjnej niejonowej substancji (zmienionej przez wprowadzenie do niej jonów X^-). Rozstrzygnięcie tej kwestii wymaga wykonania pomiarów impedancji p.w.e. w szerokim zakresie częstości sygnału.

Effekt współdziałania obserwowany dla procesów zachodzących na granicy faz rtęć/roztwór stwarza korzystniejsze warunki flotacji. Wyniki pomiarów wynoszenia rtęci (rys. 4) prowadzono dla stężenia ksantogenianu 10^{-4} , przy którym występuje wyraźna fala (w okolicy punktu zerowego ładunku). Wydajność flotacji w funkcji szybkości przepływu gazu porównano z analogicznymi wynikami dla mieszanin ksantogenianu z alkoholem butylowym, wykazującą według naszych wcześniejszych badań [8] bardzo słaby efekt synergetyczny. W całym zakresie prędkości zmiany wyniesienia rtęci w mieszaninach ksantogenianu z dioksolanem są większe, niż w mieszaninach z alkoholem butylowym.



Rys. 4. Zależność wydajności flotacji rtęci (R) od prędkości (v) dla roztworów 2 butylo 1,3-dioksolanu i alkoholu butylowego, o stężeniach odpowiadających ustalonej wartości $\theta = 0,5$ "0", oraz dla tych roztworów zawierających 10^{-4} M etylowego ksantogenianu potasowego "a".

Dyskusja

Biorąc pod uwagę istniejące w literaturze opisy wpływu substancji organicznych na kinetykę procesów elektrodowych ujawnia się on poprzez następujące efekty:

1. efekt blokowania powierzchni (działanie inhibicyjne substancji organicznej).
2. efekt oddziaływania substancji organicznej z substancją ulegającą reakcji - powodujący zmianę szybkości reakcji [9].

Zmianę szybkości procesu wywołaną sorpcją substancji organicznych może wiązać (tak jak to przedstawiono w pracach B. Behr [10]) ze współczynnikiem podziału depolaryzatora pomiędzy fazą objętościową i fazą powierzchniową. Wprowadzenie tego współczynnika uwzględnia zmiany własności solwatacyjnych depolaryzatora, a także zmiany rozpuszczalności tej substancji przy przejściu od fazy objętościowej do fazy powierzchniowej. To tłumaczenie nie wyjaśnia wyników eksperymentalnych otrzymanych dla badanych układów EtX^- + dioksolanu. Gdyby wpływ dioksolanu polegał na zmianie współczynnika podziału jonu EtX^- między fazę objętościową i powierzchniową, to efekt synergetyczny powinien wystąpić również dla niższych pochodnych dioksolanu, a przynajmniej nie powinien występować efekt inhibicyjny, zaobserwowany dla propylowej pochodnej dioksolanu. Gdyby efekt inhibicji polegał na blokowaniu sterycznym powierzchni elektrody dla sorpcji ksantogenu, musiałby się nasilić przy przejściu do cząsteczek o większych rozmiarach i większych energiach adsorpcji, jakimi są cząsteczki $\text{C}_4\text{H}_9\text{D}$ i $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{D}$. W związku z tym wydaje się nam, że obserwujemy wpływ pochodnej $\text{C}_4\text{H}_9\text{D}$ na pojawienie się i wzrost fali α można tłumaczyć takim działaniem dioksolanu w warstwie powierzchniowej, które może doprowadzić do: a) korzystnego dla sorpcji i wiązania powierzchniowego rozkładu potencjałów w warstwie adsorpcyjnej, b) korzystnych warunków dla przebiegu reakcji powierzchniowej ksantogenu, c) zwiększenie ilości zasorbowanego ksantogenu w obecności organicznego adsorbentu.

W następnym etapie pracy sprawdzimy, czy efekt synergetyczny występuje w zakresie stężeń ksantogenu, przy których następuje tylko sorpcja jonu EtX^- na powierzchni rtęci. Do obserwacji tego efektu wykorzystamy proces reorientacji jonu ksantogenianowego opisany przez A. Pomianowskiego [7]. Proces ten zachodzi przy potencjale $-0,41\text{ V}$ i jest niezwykle czuły na zmiany pokrycia rtęci EtX^- . Aby uniknąć równoczesnej sorpcji anionów elektrolitów przy potencjałach anodowych musimy prowadzić badania w roztworach fluorku. Wyniki otrzymane dla wielu układów wskazują, że stosowane metody elektrochemiczne dają możliwość badania oddziaływań ksantogenu z różnymi substancjami organicznymi

typowanymi na spieniacze flotacyjne. Ponadto wyniki równoległe prowadzonych modelowych doświadczeń flotacyjnych mogą dawać informacje czy i jak istnienie oddziaływań synergetycznych wpływa na wynoszenia flotacyjne.

Literatura cytowana

1. Pomianowski A., Pawlikowska-Czubak J., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, [1], 29, 1966.
2. Pomianowski A., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, [8], 31, 1974.
3. Zembala M., Pomianowski A., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, [4], 69, 1970.
4. Zembala M., Pomianowski A., Zeszyty Naukowe UJ, Prace Chem., [16], 51, 1971.
5. Małysa K., Zembala M., Pomianowski A., Zeszyty Naukowe UJ, Prace Chem., [18], 259, 1973.
6. Pomianowski A., Rodakiewicz J., Pol. J. Chem., 54, 2, 1980.
7. Pomianowski A., Roczniki Chem., 41, 775, 1967.
8. Pomianowski., Małysa K., Zembala M., Para G., Sprawozdanie ZK i F PAN dla IMN, 1975.
9. Dutkiewicz E., Puacz A., J. Elektroanal. Chem., 100, 947, 1979.
10. Behr B., Adsorpcja na elektrodzie rtęciowej i mieszanych rozpuszczalników wodno organicznych, PWN, Warszawa 1976.

APPLICATION OF THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER PARAMETERS IN THE DESCRIPTION OF THE FLOTATION AGENTS COSORPTION

Mercury was used for evaluating of correlation between the synergetic effect of adsorbed flotation agents and the yield of model flotation. This synergetic effect was qualitatively described utilising parameters which characterise electrical double layer. Measurement results of electrical double layer capacity on the dropping mercury electrode, and the yield of model mercury flotation serve as the illustration of general considerations of collector-frother interaction. The increase in the synergetic effect correlates well with the increase in the flotation yield.