

Réz minták határfelületi tulajdonságának vizsgálata flotálhatósági
szempontból GD OES Profiler 2 spektrométerrel

Investigation of surface properties of copper in scope of its
floatability by GD OES Profiler 2 spectrometer

Készítette: Rácz Gergő

FG7Z8V

Környezetmérnöki szak, MF10KT

2013. 11. 08.

Lezárás: 2014. 04. 30.

Konzulens: Dr. Bokányi Ljudmilla

egyetemi docens

Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

Témagondozó tanszék: Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai
Intézet

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Flotálás	3
3. Elméleti háttér és a korábbi mérések eredményei	7
3.1. Határfelület	7
3.1.1. Mi a határfelület?	7
3.1.2. Határfelület tulajdonságai	7
3.1.3. Határfelületek termodinamikája	8
3.1.4. Határfelületek elektromos szerkezete	9
3.1.5. Nedvesedés	12
3.2. A réz általános tulajdonságai	12
3.3. A réz termodinamikai és határfelületi sajátosságai	13
3.3.1. Réz-felület termodinamikája	13
3.3.2. Zeta-potenciál mérés	14
3.3.3. Határszög mérés	15
4. GD-OES	17
5. A tenzidek adszorpciójának vizsgálata plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerrel	20
5.1. A GD-OES-sel vizsgált minta előkészítése, a vizsgálat menete	20
5.1.1. A minta felülete	20
5.1.2. Zsírtalanítás	22
5.1.3. Pácolás	22
5.1.4. pH-s vizes kondicionálás, és a tenzides kezelés	25
5.1.5. A vizsgálat menete	26
5.2. A vizsgálat eredményeinek kiértékelése	29
5.2.1. kezeletlen felület	29
5.2.2. Armoflote 64	29
5.2.3. Aeropromoter 801	31
5.2.4. Kálium-etil-xantát	32
5.2.5. A kapott eredmények értelmezése	33
6. Összefoglalás	36
7. Köszönetnyilvánítás	37
8. Felhasznált irodalom	38
9. Melléklet	40

1.Bevezetés

„Gondolkodtál-e már azon, vajon hová tűnik a Város töméntelen mennyiségű mocska?”

/Gaál Viktor: Varázserő/

Az ókor és a középkor városaiban a hulladékot és a szennyvizet egész egyszerűen az utcára öntötték. Ez a rágszálók és kártevők elszaporodását eredményezte, valamint különböző halálos járványok megjelenését, melyek rendszeresen söpörtek végig Európán, tizedelve annak lakosságát.

Később, a 18. és 19. században már szemétdödröket vagy szemétdombokat létesítettek minden település mellé, ahol az emberek lehelyezhették a keletkezett hulladékot. Akkoriban a települési hulladék összetétele még legnagyobb részt tiszta, lebomló szerves, vagy inert anyagot tartalmazott, és csak nagyon ritkán, mondhatni elvétve akadhatott benne bármi toxikus, így, noha semmilyen szigetelést nem alkalmaztak, ez a lerakási módszer alkalmasnak bizonyult, hiszen a környezet elbírtá azt a terhelésszintet, amit ezek jelentettek.

Napjainkra a hulladék összetételének, mennyiségének és veszélyességének, toxicitásának változása miatt a modern hulladéklerakók többrétegű aljzat- és fedőszigeteléssel, csurgalékvíz és depóniagáz elvezetéssel rendelkeznek, kifinomult műszerekkel figyelik a szennyezések esetleges kijutását a lerakón kívüli területekre. Kétségtelenül elég hatékonyak tűnik, azonban a fejlett országokban ez a technológia, és általánosságban a hulladék lerakása, elavult, nem kívánatos eljárásnak minősül.

A modern kor hulladékának legnagyobb hányada másod nyersanyag vagy szekunder energiahordozóként hasznosítható, így érthető hát, hogy az Európai Unióban elfogadott hulladékgazdálkodási irányelvek közül a lerakás csak az ötödik, azaz az utolsó helyen szerepel, vagyis az a kívánatos, hogy csak és kizárólag az az anyag kerüljön a lerakókba, ami már semmilyen módon nem hasznosítható az adott fejlettségi szinten. Ez nem csak környezetvédelmi, de gazdasági szempontból is előnyös, hiszen egyrészt lényegesen kevesebb lesz az elhelyezendő hulladék területigénye, másrészt a szekunder nyersanyagok visszanyerési költsége általában töredéke a primer nyersanyagok kitermelésének és előállításának.

A legtöbb hulladéktípus, így a kommunális hulladék esetén is, nincs szükség bonyolult vagy túlzottan drága eljárásra a hasznosítható komponensek leválasztására. Néhány egyszerű fizikai szétválasztással, és egy bizonyos fokú aprítással elérhető, hogy anyag szerinti frakciókra bontsuk az anyaghalmazt. A hazánkban még nem olyan hatékonyan alkalmazott

szelektív gyűjtés pedig tovább növeli a rendszer hatékonyságát. Más hulladéktípusoknál azonban az alkotók kis mérete, nagy összenövési foka, és egyéb fizikai, kémiai tulajdonsága miatt nagyfokú feltártságra, valamint összetett, bonyolult szétválasztási eljárásra van szükség. Különösen igaz ez az elektronikai hulladékokra, melyek kábelekből, NYÁK lapokból és egyéb sok komponenst tartalmazó alkatrészekből állnak.

Ezeket általában néhány milliméteres, vagy még kisebb szemcseméretre kell aprítani, és eközben a kívánt tartománynál jóval finomabb részecskék is keletkeznek elég nagy hányadban.

A durva szemcsék hatékony és gazdaságos szétválasztására egy egész sor fizikai eljárás létezik, például örvényáramú, elektrosztatikus, mágneses szeparálás, közegárammal való szétválasztás, stb. A finom és ultra finom frakciók ($<10\mu\text{m}$) esetén a tiszta fizikai szétválasztás nem lehetséges, a kémiai és biológiai eljárások pedig igen drágák. A leghatékonyabb és leggazdaságosabb módszer ennek a tartománynak a szeparálására a flotálás. Ez egy fizikai-kémiai eljárás, mely az anyagok határfelületi tulajdonságainak eltérésén alapul, így azonban alapkövetelménye, hogy a további hasznosításra kerülő anyagoknak megfelelő legyen a levegőhöz vagy vízhez való affinitása, illetve az kellő mértékben különbözzön a többi, a céltermékben nem kívánatos anyagétól.

A határfelületek vizsgálatára, számos módszert alkalmaztak már, mint a zeta-potenciál mérés, adszorpciós izoterma vizsgálat, atomerő mikroszkópia, vagy peremszög mérés. Mindegyik módszer új eredményt vagy szemléltetési módot adott a határfelületek tulajdonságaira vonatkozóan. Dolgozatomban a réz határfelületi tulajdonságainak változását a pH függvényében különböző fajtájú tenzidek jelenlétében egy újszerű vizsgálati módszerrel tanulmányozom korábbi más jellegű vizsgálatokra támaszkodva. A vizsgálathoz egy GD-OES Profiler2 típusú plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerhez volt hozzáférésem a Metallurgiai és Öntészeti Intézet jóvoltából.

2. Flotálás

A flotálás fizikai-kémiai alapú szétválasztási eljárás. Az anyagok felületi adhézios sajátságainak eltérésén, pontosabban a felület levegőhöz és vízhez való eltérő tapadásán alapul. A szemcséknek ezt a tulajdonságát nagymértékben meg lehet változtatni, akár ellenkezőre is a megfelelő felületaktív anyagok hozzáadásával.

Az eljárás röviden abból áll, hogy levegőbuborékokat diszpergálnak a szuszpenzióba, és ehhez tapadnak hozzá a levegőhöz vonzó, aerofil vagy hidrofób, szemcsék, és a felszínre szállnak. Az erre alkalmas reagensekkel el lehet érni, hogy a buborékok a felszínen ne pattanjanak szét egyből, hanem többé-kevésbé tartós habot képezzenek ott. Ebbe a habba válnak ki szelektíven a hidrofób anyagszemcsék, míg a hidrofil anyagok a szuszpenzióban maradnak.

Az anyagok flotálhatóságát befolyásolhatja, ha a szemcsék felülete, a víz vagy a benne oldott reagensek és a gáz molekulák között kémiai reakció játszódik le. A gáz fázis anyagi minősége egyébiránt a flotálás eredményére nincs nagy hatással, gyakorlatilag szinte bármilyen gázt lehet alkalmazni a fentebb említettek figyelembe vételével, azonban a folyadék fázis mindig víz, illetve híg vizes oldat. A víz oldó és ionizáló ereje nagy, a molekulák hajlamosak az egymás közötti asszociálódásra és az idegen ionok hidratálására. Általában könnyebben hidratálódnak a nagy vegyértékű és kis ionsugarú ionok.

Megkülönböztetünk direkt és indirekt, illetve kollektív és szelektív flotálást. A kollektív flotálásnál a hasznos anyagokat egyben nyerjük ki a szelektívnél külön-külön. A direkt eljárásnál a célterméket nyerjük ki a habtermékbe, míg az indirektnél azt hagyjuk benne a szuszpenzióban.

Flotáló reagensek:

Megkülönböztetünk habképző, gyűjtő és módosító reagenseket. A habképzők biztosítják, hogy a levegőbuborékok diszpergált állapotban maradjanak, azaz, hogy a folyadék belsejében ne egyesüljenek egymással, illetve a felszínre érkező buborékok stabilizálása, hogy egy ideig tartós habot képezhessenek. A gyűjtőreagensek feladata a nulla határszögű, hidrofil, anyagok hidrofóbbá változtatása, vagy a kis határszögű anyagok határszögét megnövelni. A módosító reagensek a minél jobb szétválasztás feltételeinek biztosításáért felelnek. Ezen belül megkülönböztetünk:

- Nyomóreagenseket: A habtól távol tartandó anyagok hidrofiliáját fokozni
- Aktiváló reagenseket: Nem eléggé flotálható, vagy előzőleg flotálhatatlanná tett anyagokat a gyűjtőreagens adszorpcióra alkalmassá tenni.
- Egyéb reagensek: a szuszpenzióban lévő káros ionokat kiejteni, a kinyerendő anyagok finomiszap bevonatát eltávolítani, a pH-t beszabályozni, stb.

Habképzők: A felületi feszültség igyekszik csökkenteni a felületet. Azért gömb alakú az esőcsepp, vagy a folyadékban lévő buborék, mert az azonos térfogatú testek közül a gömb felülete a legkisebb. Két buborék könnyen egyesülhet, mert az együttes felületük kisebb, mint külön-külön. A felszínre érve nem képződhet belőlük tartós hab, mivel annak felülete nagyobb lenne, mint a sima vízfelszíné.

Tiszta folyadékból tehát nehéz vékony hártát létesíteni, mivel a felületi feszültség gyakorlatilag azonnal megszünteti azt. A víz felületi feszültsége azonban csökkenthető a víz-levegő határán adszorbeálódó, heteropoláros organikus anyagokkal, így a hab tartóssá válhat. A heteropoláros molekula poláros része a vízzel megfér, de az apoláros részét nem nedvesíti. Ha egy külső erő az ilyen folyadékhártát széthúzza, a felület növekedésével arányosan nő a felületi feszültség, mivel az oldott molekulák koncentrációja a hártya felületén és annak belsejében is csökken. Ez fordítva is igaz, tehát a felületi feszültség változása, mindig folyadék felületének csökkenését vagy növekedését okozó külső erő ellen dolgozik az eredeti egyensúlyi állapot megőrzése érdekében. Így a felületaktív anyagok oldatának felszínén tartós hab képződik, és a belsejében lévő buborékok nem egyesülnek.

A habzás erőssége a habképző reagens mennyiségének növelésével először nő, de egy kritikus koncentráció után lecsökken, és telítődés után nulla lesz. Mivel túlságosan tartós habra nincs szükség a flotáláshoz, és a víz felületi feszültségének csökkenése a határszöget, vagyis a flotálhatóságot is csökkenti, elegendő kis mennyiségű habképző anyaggal dolgozni, és nem a felületi feszültséget erősen csökkentő anyagokat alkalmazni.

A leggyakrabban használt habképzők a vízben gyengén oldódó heteropoláros szénhidrogének. A magasabb alkoholok is jó habképzők.

Gyűjtőreagensek: A gyűjtőreagensek feladata a célterméket megfelelő nagyságú határszöggel ellátni. Természetes flotálhatósága csakis a nem ionos jellegű felülettel rendelkező szilárd anyagoknak van. Ilyenek például a szilárd szénhidrogének.

Ha a kiflotálandó anyagok felületére szénhidrogén réteget létesítünk, megnő azoknak a határszöge, és a levegőbuborékokhoz tapadnak. A gyűjtőreagensek ennek megfelelően heteropoláros szénhidrogének, amelyek poláros gyöke a kiflotálandó anyag felületéhez vonzódik. Általában a vízben kellő mértékben oldódó organikus savak, bázisok vagy sók, tehát elektrolitok, melyek szelektíven kapcsolódnak bizonyos ásványok felületéhez. Kivételes esetekben nemionos vagy teljesen apoláros vegyületeket is használnak. Az ionos gyűjtőreagensek mellé is adagolnak egy kevés nempoláros olajat a szívósabb és stabilabb hab nyerése céljából. Az ionokra disszociálódó kémiai gyűjtőreagensek lehetnek anionosak vagy kationosak aszerint, hogy szénhidrogén csoport melyik ionba kerül. Legelterjedtebbek az anionos gyűjtők.

A gyűjtőreagensek vagy közvetlenül az anyagfelületen, vagy a felületre beépült idegen (aktiváló) ionokon, vagy az anyagfelületen szorosan kötött hidrátrétegen adszorbeálódnak. A pH változásával a szükséges reagens mennyisége is változik a zeta-potenciál változása miatt. Ha a zeta-potenciál nő, a gyűjtőionok adszorpciója is nő, tehát a szükséges reagens koncentráció csökken.

Módosító reagensek: Többnyire anorganikus vegyületek, melyekkel a gyűjtőreagensek szelektivitását, a szétválasztás élességét fokozni lehet. A gyűjtőhatás növelését aktiválásnak, a csökkentését nyomásnak nevezzük. A zavaró ionokat kiejteni, eltávolítani, vagy közömbösíteni kell, mielőtt a gyűjtőreagenst bejuttatnánk. A nyomóreagensek hatásmechanizmusa lehet:

- A gyűjtőreagenssel azonos előjelű zeta-potenciál létesítése.
- A felületen erősen adszorbeálódott ionokkal a konkurráló gyűjtőreagens kiszorítása.
- A szuszpenzióban lévő aktiváló ionok oldhatatlan vegyületek alakjában való kiejtése.
- Az anyag felületén a gyűjtőreagenssel nem fedett részek hidrátburkának erősítése.

Nyomóreagensként organikus hidrofil kolloidok, például a keményítő, a zselatin, proteinek stb., használhatók a flotálásban.

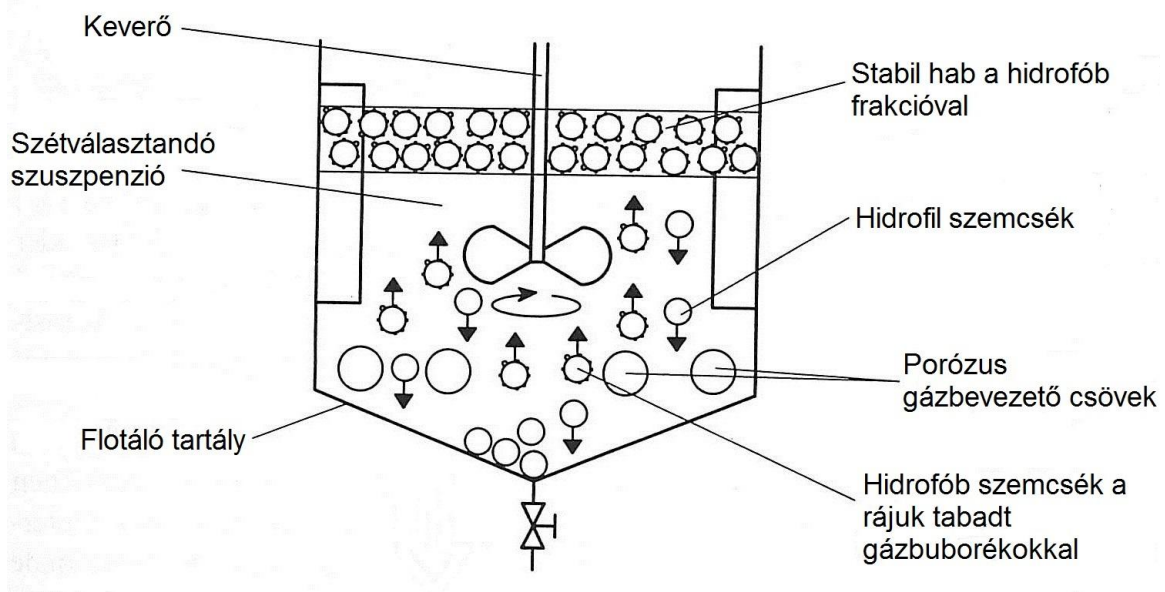
Az aktiváló reagensek az anyag felületét a gyűjtőreagensek adszorpciójához teszik alkalmassá. Hatásmechanizmusuk három féle lehet:

- A zeta-potenciál előjelének vagy nagyságának megváltoztatása
- A gyűjtőreagens adszorpcióra hajlamos ionok Stern-rétegbe való beépítése
- Az anyag felületének gyűjtőreagenssel nem fedett részén a hidrátburok leépítése, gyengítése

A nyomó és aktiváló reagensek mellett más feladatú módosító reagensek is vannak. A pH szabályozására általában meszet, szódát, esetleg marónátront, kénsavat vagy kénessavat használnak. A pH szabályozásával H^+ , OH^- és egyéb - a flotálást előnyösen vagy hátrányosan - befolyásoló ionok meghatározott koncentrációja érhető el [19].

A flotálás eredményét befolyásoló tényezők:

- Nyersanyag ásványos összetétele
- Szemcseméret, feltártsági viszonyok
- Szuszpenzió szilárdanyag tartalma
- Szuszpenzió pH-ja
- Reagensek típusa, adagolásuk sorrendje
- Kondicionálási körülmények, annak ideje
- Flotálás körülményei, ideje
- Fajlagos levegő mennyiség



1. ábra: A flotálás folyamatának sematikus ábrája [18]

3. Elméleti háttér és a korábbi mérések eredményei

3.1. Határfelület

3.1.1. Mi a határfelület?

A határfelület, mint fogalom, kétdimenziós anyagi képződményre utal, ilyen azonban nincs, tehát valójában térbeli képződmény. Egy fázisnak nincs határfelülete, csak két különböző fázis hozhatja létre.

Ezek szerint a határfelület két fázis térbeli átmenete.

A létrehozó fázisok halmazállapota alapján a következő csoportba sorolhatjuk:

- Szilárd-gáz,
- Szilárd-folyadék,
- Szilárd-szilárd,
- Folyadék-folyadék,
- Folyadék-gáz [8].

3.1.2. Határfelület tulajdonságai

A határfelületet létrehozó fázisok homogének, azonban a közöttük lévő átmenetben néhány, bizonyos esetekben több molekula-vastagságnyi rétegben változnak a fizikai, kémiai tulajdonságok. A réteg tulajdonságai egyik fáziséval sem egyeznek meg, és az átmenet irányába egy dimenzióban nem homogén. Mivel azonban az átmenetre merőleges síkokban a tulajdonságok változatlanok, a fázis-kritérium teljesül. Szokták ezért használni a kifejezőbb határréteg vagy határfázis kifejezést.

A határfelület tulajdonságait a létrehozó fázisok határozzák meg.

Vastagsága és egyéb lokális tulajdonságai nem mérhető, ezért jellemzésére mérhető, vagy mérésekből számolható integrálmennyiségeket használnak. Ezeket általánosan a következő egyenlettel adhatjuk meg:

$$x^\sigma = \int_{\alpha}^{\beta} X(z) dz ,$$

ahol:

X : a határréteg valamely lokális tulajdonsága,

z : a határfelületre merőleges koordináta,

α, β : a határfelületet létrehozó fázisok.

Tehát az integrál α fázisból β fázisba való átmenet során az X értékek összegzését adja meg [8].

3.1.3. Határfelületek termodinamikája

Mivel a határfelület két réteg térbeni átmenete, termodinamikáját is csak az öt létrehozó két fázisra építhetjük.

Az α - β kétfázisú makroszkopikus rendszer teljes belső energiája U . Ezt az energiát fel kell bontanunk három tagra, mely a két homogén fázishoz, és a határréteghez tartoznak. Legegyszerűbb ezt térfogat szerint megtenni, vagyis $V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma$. Mivel a határréteg kijelölése önkényes, ezért a $U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$ energiamérleg jobb oldalán lévő tagok értéke attól függ, hogy mekkorára vesszük V^σ -t, csak U független a modelltől.

Ezzel az alapegyenletből indult ki Guggenheim (1976), ám az általa felállított termodinamikai összefüggés görbült felületek esetén bonyolulttá válik. Sokkal elterjedtebben alkalmazott a Gibbs-féle határfelületi termodinamika (1874), amely noha kevésbé szemléletes, jóval egyszerűbb, és kísérletek által igazolt.

Gibbs a két fázist homogénnek tekintette egy képzelte elválasztó felületig, a határfelületi energiát pedig a rendszer teljes energiája, és a homogén fázisok energiájának különbségeként definiálta. Itt a két fázis térfogata adja meg a teljes rendszer térfogatát, vagyis $V = V^\alpha + V^\beta$ és $V^\sigma = 0$. Ebben a felbontásban a a fázisátmenetek energiasűrűsége és a valódi energiasűrűség nem egyezik meg, így az energiamérleghez hozzá kell írni egy tagot.

$$U = \int_V u(z) Adz = u^\alpha V^\alpha + u^\beta V^\beta + U^\sigma$$

Ahol:

u : energiasűrűség

u^σ és u^β : a fázisok energiasűrűségei, konstansok

U^σ : korrekciós tag, kifejezi azt az eltérést, hogy a két fázis nem homogén a képzelte elválasztó felületig.

Ehhez hasonló összefüggés az anyagmérlegre is felírhatunk:

$$n_i = \int_{\alpha}^{\beta} c_i Adz = c_i^{\alpha} V^{\alpha} + c_i^{\beta} V^{\beta} + n_i^{\sigma}$$

Ahol:

n_i : i-ik komponens móljainak száma a rendszerben

c_i^{σ} és c_i^{β} : koncentráció a fázisban, konstansok

n_i^{σ} : határfelületnek tulajdonított eltérés, határfelületi többletmennyiség

A Gibbs-féle felbontás is függ attól, hova helyezzük az elválasztó felületet, azonban szintén az ő nevéhez fűződik, az ebből a modellfüggő kifejezésből kiindulva levezetett invariáns termodinamikai összefüggés.

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

Az egyenlet a belső energia megváltozását mutatja meg, ha nem hat külső erőter a rendszerre. Az első tag a rendszer által elnyelt hő, a második a rendszeren végzett munka, a harmadik pedig kémiai tag [8].

3.1.4. Határfelületek elektromos szerkezete

A makroszkopikus, elektromosan semleges testekben, nem jellemző a spontán töltésszeperáció, mivel azzal növekedne a rendszer energiája. Erre lehetőség a határfelületi rétegekben van, azonban a szeperáció energiáját fedeznie kell valamilyen kölcsönhatásnak.

Vizsgáljuk meg a továbbiakban egy folyadék/szilárd határfelületen.

Idealizált esetben a szilárd felszín molekuláris szintig sík, így az $x = 0$ helyen lévő képzeltek sík két homogén fázist választ szét. A szilárd fázisban többlettöltés van (Q), melyet felületi töltéssűrűséggel jellemezhetünk: $q = \frac{Q}{A}$. Ezt a töltéstöbbletet a folyadékban lévő ionok ellentétes jelű töltéstöbblete kompenzálja, mivel a rendszer makroszkopikusan semleges. Hogy hol fognak elhelyezkedni ezek az ionok, az a Helmholtz-féle elektromos kettősréteg modellből derül ki.

A szilárd határfelületen lévő töltéstöbblet elektromos erőteret alakít ki, mely az ellenionokat a falhoz vonzza. Az ionok hidratált méretüknél közelebb nem mehetnek a falhoz, mert a többlettöltés által keltett elektrosztatikus tér nem elegendő az ionok dehidratálásához. Így az eredmény egy elektromos kettősréteg lesz, mely egy δ vastagságú kondenzátornak tekinthető.

A rendszernek azonban nem csak az elektromos energiája változik meg, mivel, ha megszüntetjük az elektrosztatikus teret, az ellenionok a hőmozgás hatására szétszóródnak. Tehát az eredmény ennek a két hatásnak az egyensúlya lesz. Az oldat ellenionjainak koncentrációja a faltól való távolsággal csökken, vagyis a kettősréteg oldatbeli oldala diffúz.

A diffúz kettősréteg modell Goüy és Chapman munkája.

A Poisson összefüggés szerint:

$$\operatorname{div} D = \operatorname{div} \epsilon E = \rho$$

ahol:

D: a dielektromos eltolási vektor

ρ : a töltéssűrűség

E: az elektromos térerősség

ϵ : a közeg dielektromos állandója

Mivel $E = -\operatorname{grad} \varphi$, azaz az elektrosztatikus potenciál negatív gradiense, ha feltételezzük, hogy ϵ a helytől független az előző összefüggés az alábbiakban adható meg:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = \nabla^2 \varphi = \frac{-\rho}{\epsilon}$$

ahol

$$\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$$

Ha használjuk a Boltzmann egyenletet, mely

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-w_i}{kT}\right),$$

ahol w_i az a munka, amely az i -ik ionnak az oldat belsejéből x, y, z koordinátájú pontjába való juttatásához szükséges, és feltételezzük, hogy az ionok pontszerűek, valamint, hogy az oldat belsejéből a határfelület közelébe való jutásuk során elektromoson kívül más munkavégzés nem történik:

$$w_i = z_i e (\varphi - \varphi^0) = z_i e \psi,$$

ahol φ^0 az elektrosztatikus potenciál az oldat belsejében, felírhatjuk a Poisson-Boltzmann (PB) egyenletet, mely számos elektrosztatikus problémára megoldásul szolgálnak:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right)$$

Ennek az egyenletnek nincs általános analitikai megoldása, így analitikai célokra közelítő megoldást, az úgynevezett Debye-Hückel-féle közelítés alkalmazunk:

$$\nabla^2 \psi = \left(-\frac{\sum n_i^0 z_i^2 e^2}{\epsilon k T} \right) \psi = \kappa^2 \psi,$$

ahol κ a Debye-Hückel-féle paraméter.

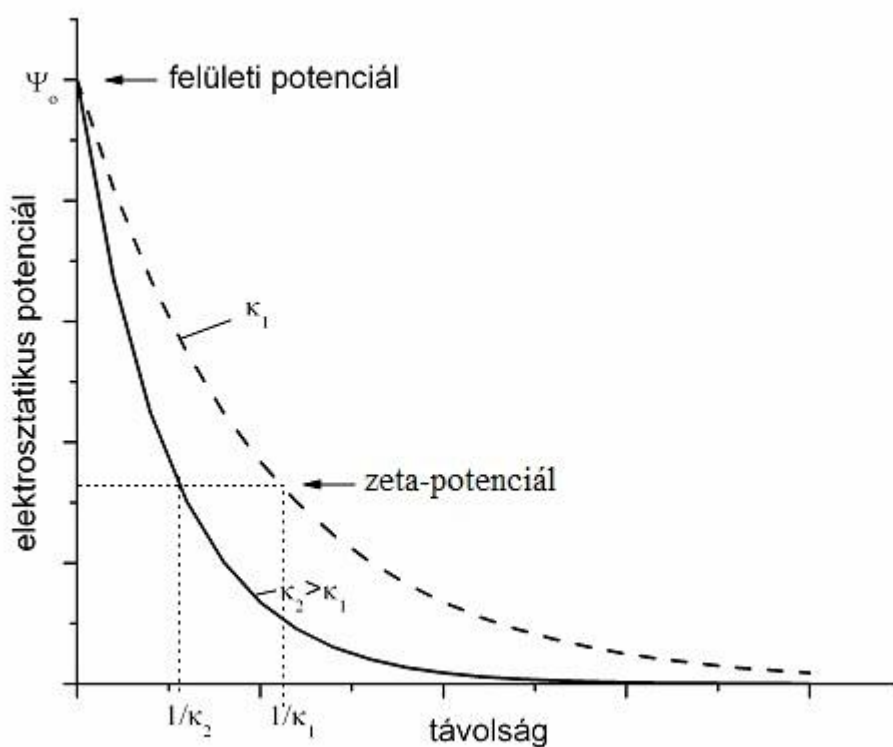
Ha a határfelület végtelen kiterjedésű sík, és a rá merőleges koordináta x , akkor az y és z koordináták szerinti derivált értéke 0, vagyis:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi.$$

Ez egy exponenciális függvény, melynek peremfeltételei:

- ha $x = 0$, akkor $\psi = \psi_0$ (felületi potenciál)
- ha $x \rightarrow \infty$, akkor $\psi = 0$

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad [8].$$



2. ábra: Elektrosztatikus potenciál változása az oldat-fázisban [8].

3.1.5. Nedvesedés

Ha gáz fázisban (G) egy nem-deformálódó felszínű szilárd fázisra (S) folyadékcseppet (L) juttatunk, akkor a „gömbfüveg” alakú csepp rendszer minőségétől függően összehúzódik, vagy szétterül az egyensúlyi konfiguráció kialakulásáig. Az egyensúlyi konfigurációt az S/L és L/G határfelület találkozásánál kialakuló Θ peremszöggel vagy határszöggel jellemezhetjük. A véges peremszöggel illeszkedő folyadékcsepp egyensúlyi konfigurációját a Young-féle egyenlet adja meg:

$$\sigma_{S/G} - \sigma_{S/L} = \sigma_{L/G} \cos \Theta$$

Az egyenletben csak Θ és $\sigma_{L/G}$ mérhető, alkalmazása ennek ellenére nagyon fontos a nedvesedési viszonyok változásának követésére [8].

A folyadék a szilárd felületen háromféle módon viselkedhet, teljesen nedvesít, részlegesen nedvesít, nem nedvesít.

Első esetben a szilárd test molekulái és a folyadék molekulák között a kölcsönhatás erősebb, mint a folyadék molekulái között. A nem nedvesedő felületen erősebb a folyadék molekuláinak kölcsönhatása, mint a folyadék és a szilárd test kölcsönhatása között.

A határszög a teljesen nedvesedő felületek esetén 0° , a részlegesen nedvesedők esetében $0-90^\circ$, a nem nedvesedő felületnél pedig $110-120^\circ$.

A nedvesíthetőség kapcsolatban áll az S/L határfelületen kialakuló elektromos kettősréteggel. Mint arról már szó volt, az egyik réteg szorosan tapad a felülethez, ezt nevezzük Stern rétegnek, a másik réteg diffúz. Ha egy molekula a kettős réteg határán elmozdul, potenciálkülönbség alakul ki, ezt nevezzük elektrokinetikus vagy zeta-potenciálnak. Ennek nagysága és jellege a felületre adszorbeált ionok minőségétől és koncentrációjától függ. Ha vizes környezetben a zeta-potenciál abszolút értéke nagy, a vízmolekulák erősebben kötődnek a szilárd felülethez, mint egymáshoz, így a felület hidrofíl jelleget mutat. Alacsony abszolút értékű zeta-potenciál esetén a felület hidrofóbbá válik. A legnagyobb peremszög a zeta-potenciál zéruspontjánál jön létre [15].

3.2. A réz általános tulajdonságai

A réz jelenleg a legnagyobb mennyiségben előállított és felhasznált nehézsínesfém. Hasznossága elsősorban a nagy elektromos és hő vezetésének jó megmunkálhatóságának, és korrózióállóságának tudható be. A réz és ötvözetek alapvető elemei a modern kor vívmányainak és társadalmának. A felhasználás szempontjából egyenértékű az érces

nyersanyagokból nyert primer és a hulladékból előállított szekunder fém. A termelt primer réz túlnyomó hányadát kis fémtartalmú szulfidos ércekből nyerik. Az átlagosan 1%-nál is alacsonyabb réztartalmú ércek is gazdaságosan feldolgozhatóak. A külszíni bányákban a 0,3-0,5%-os koncentrációtartomány a jellemző, míg mélyművelésnél az 1%-ot meghaladó réz tartalom mellett más fémek előfordulása is kívánatos lehet. A kibányászásra nem érdemes érceket in situ kioldást alkalmazó hidrometallurgiai eljárásokkal hasznosítani. A szulfidos ércek jó flotálhatósága révén akár 20% feletti rézkoncentrációt is el lehet érni a színporban, ez azonban, az érc igen finom őrlése végett, jelentősen megnöveli az ércdúsítás költségét. Ezért a hulladékfeldolgozás jelentősége a réz esetén is igen nagy.

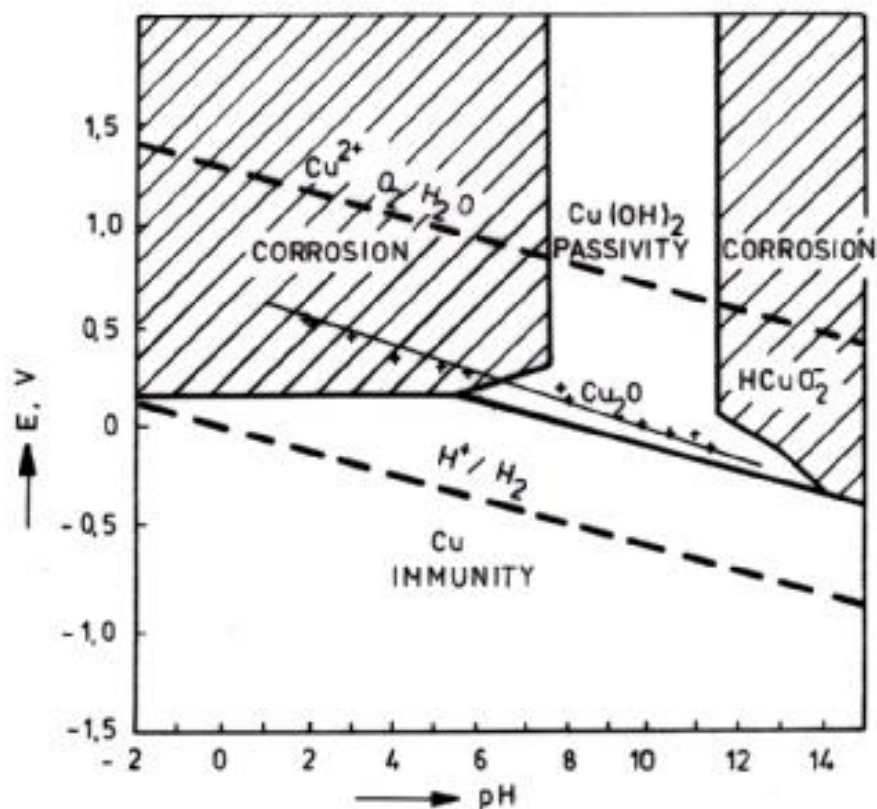
Jellegzetes vöröses színében is különlegességet mutat a többi fém (kivéve az arany) egyformán fémes szürke színébe képest. A réz tulajdonságai nagymértékben függenek a fémes kristályrács szabályosságaitól. A réz tipikus átmenetifém. Vizes oldataiban, vegyületeiben általában +1 és +2 oxidációs állapotban fordul elő, de komplex ionokat is képezhet. Száraz levegőben, szobahőmérsékleten védőréteg képződik a felületén (Cu_2O), ami nagyobb hőmérsékleten, oxigén jelenlétében CuO vegyületté alakul. Ez a laza oxidréteg nem képes megfelelő védelmet biztosítani, ezért nedvességet is tartalmazó levegőben zöldes színű patina réteg képződik rajta szulfát és karbonát keverékéből. Ez már biztosítja a védelmet a további korrodálódás ellen [16].

3.3. A réz termodinamikai és határfelületi sajátosságai

3.3.1. Réz-felület termodinamikája

A fémek viselkedése vizes szuszpenziókban nagyban függ a fém kémiai természetétől, szerkezetétől, oldhatóságától, vastagságától stb., amelyek a fém/környezet határfelületén kialakulnak, befolyásolják az oldat tulajdonságai is.

A réz a védőrétegek kialakulása miatt ellenáll a légköri korróziónak. Felületi képződményeinek nagy része a levegőztetett vizes oldatban általában réz-oxid réteg. A réz és a réz alapú anyagokat a hidrogén nem tudja kiszorítani savas oldatokban sem, kivéve, ha oldott levegőt tartalmaz, mivel az katódos depolarizációt okoz, és így bizonyos oldódási folyamatok be tudnak indulni. Lúgos oldatokban ez általában így sem következik be, csak szélsőséges körülmények ($\text{pH}=12\dots14$) között. Ezt igazolja a réz Pourbaix diagramja is (3. ábra) [6].



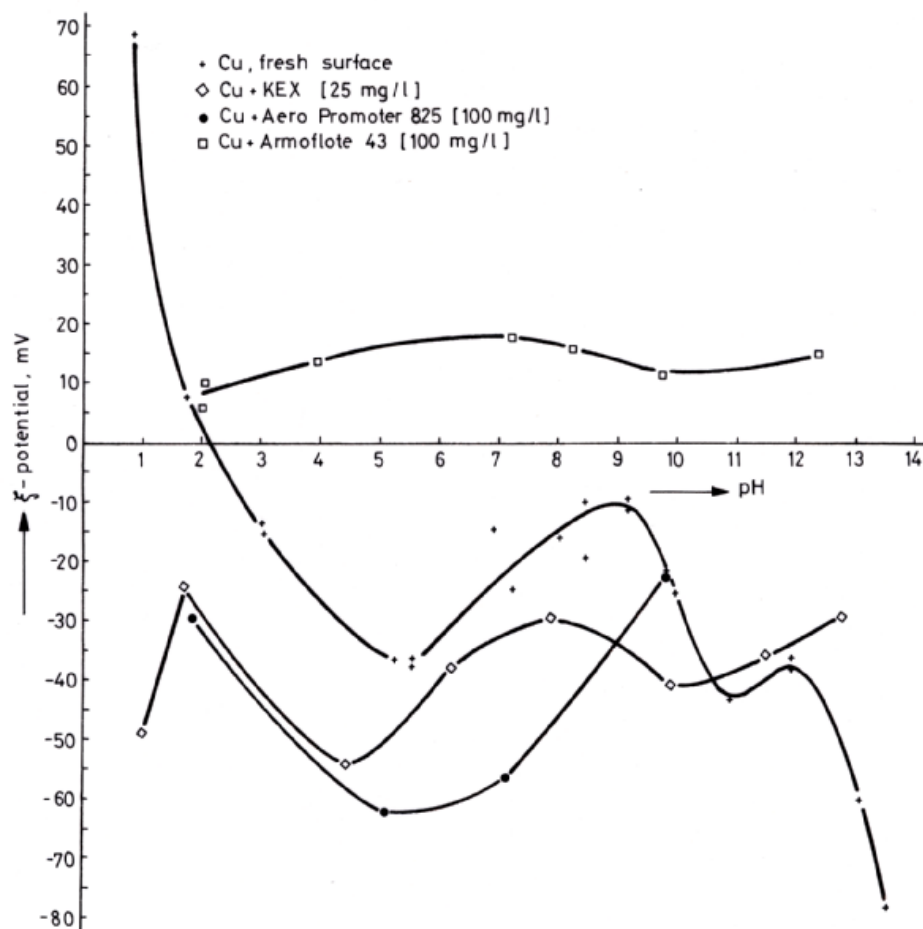
3. ábra: Rézfelület Pourbaix diagramja [10]

Ezen az a diagramon középen láthatunk egy görbét, mely 1-től 13 pH-ig terjed. Ezen a tartományon készültek a következőkben ismertetett mérések, valamint a saját méréseim is.

3.3.2. Zeta-potenciál mérés

A 4. ábrán látható, hogyan változtatják meg a különböző típusú tenzidek – pontosan a kálium-etil-xantát, Aero Promoter 801, Armoflote 43 – a réz zeta-potenciálját. Az összetett rendszerekben, amilyen a flotálás, a szilárd felület és a tenzidek/elektrolitok kölcsönhatása függ ezek kémiai paramétereitől is. Ezek többnyire pH függők, ez nagyon jól látszik a vizsgálat eredményeiből.

A réz zeta-potenciál görbéjének nulla pontja pH=2,2-nél van. pH=5 és 12 között a nem-egyensúlyi állapotra lehet következtetni. A KEX és az Aero Promoter anionaktív tenzidek pH=2,2 fölött nem-elektrosztatikusan (specifikusan) adszorbeálódnak. Ugyanakkor a kationaktív Armoflote erős elektrosztatikus adszorpciót mutat a széles pH tartományon. Az Aero Promoter görbéjén 5-ös pH-nál inflexiós pont figyelhető meg, amely új species megjelenésére utal a rétegben. A kálium-etil-xantát esetében több ilyen pont is megfigyelhető [4, 6].

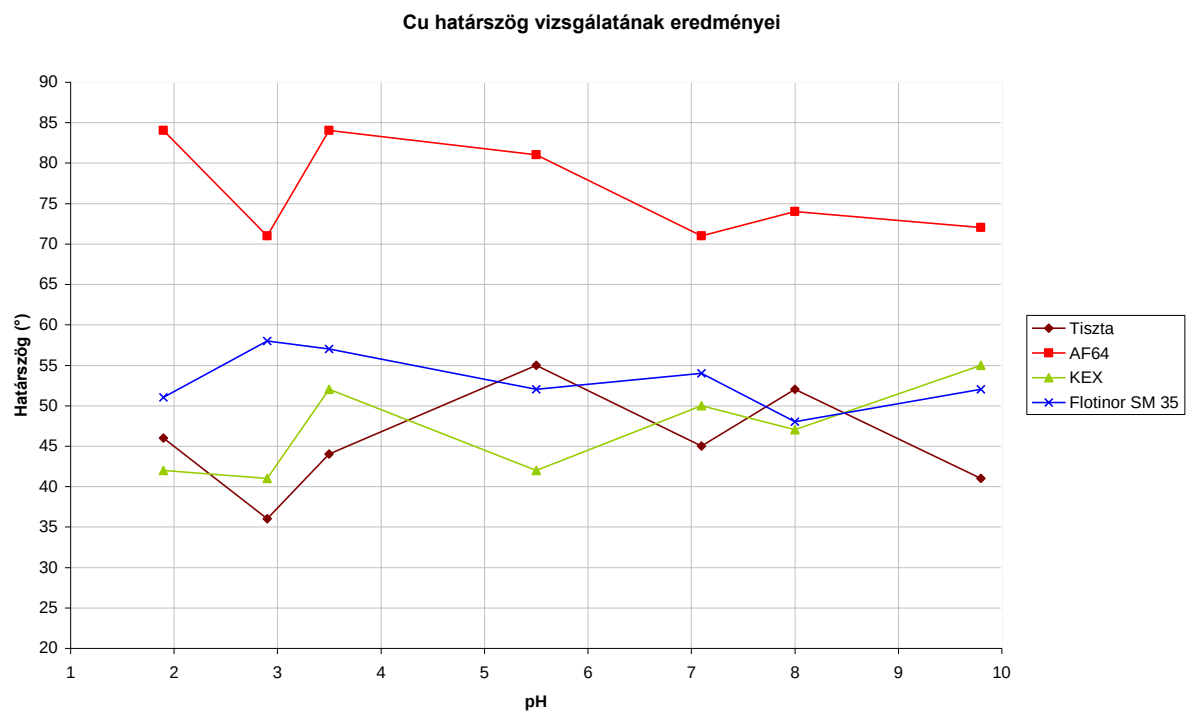


4. ábra: Réz zeta-potenciálja friss felületen és tenzidek jelenlétében a pH függvényében [6].

3.3.3. Határszög mérés

Az következő mérés a réz határszögének változását – mely szorosan összefügg a nedvesíthetőséggel, így a flotálással – mutatja be tiszta felületen és tenzidek jelenlétében a pH függvényében.

A 5. ábrán jól látható, hogy a tiszta réz felület határszöge erősen savas és erősen lúgos tartományban a legalacsonyabb, enyhén savas és enyhén lúgos tartományban pedig a legmagasabb. Az Armoflote 64-gyel kezelt felület határszöge a tiszta felületéhez képest a teljes tartományon jóval nagyobb. Savas pH-n a legmagasabb, semleges és lúgos közegben enyhén visszaesik. A kálium-etil-xantát görbéje ellentétesen áll a tiszta felületéhez képest, ahol az utóbbi esetében a peremszög csökken, ott a tenziddel kezelt felületé nő. A Flotinator SM 35 (mely hasonló hatású az Aero Promoter-hez) görbájén látható, hogy nagy hasonlóságot mutat a KEX görbéjével, azonban a savas és semleges tartományban az ordinátán pozitív irányba el van tolódva, vagyis jobban megnöveli a peremszögeket [15].



5. ábra: Réz határszög vizsgálatának eredményei tiszta felületen, és tenzidek jelenlétében a pH függvényében [15].

4. GD-OES



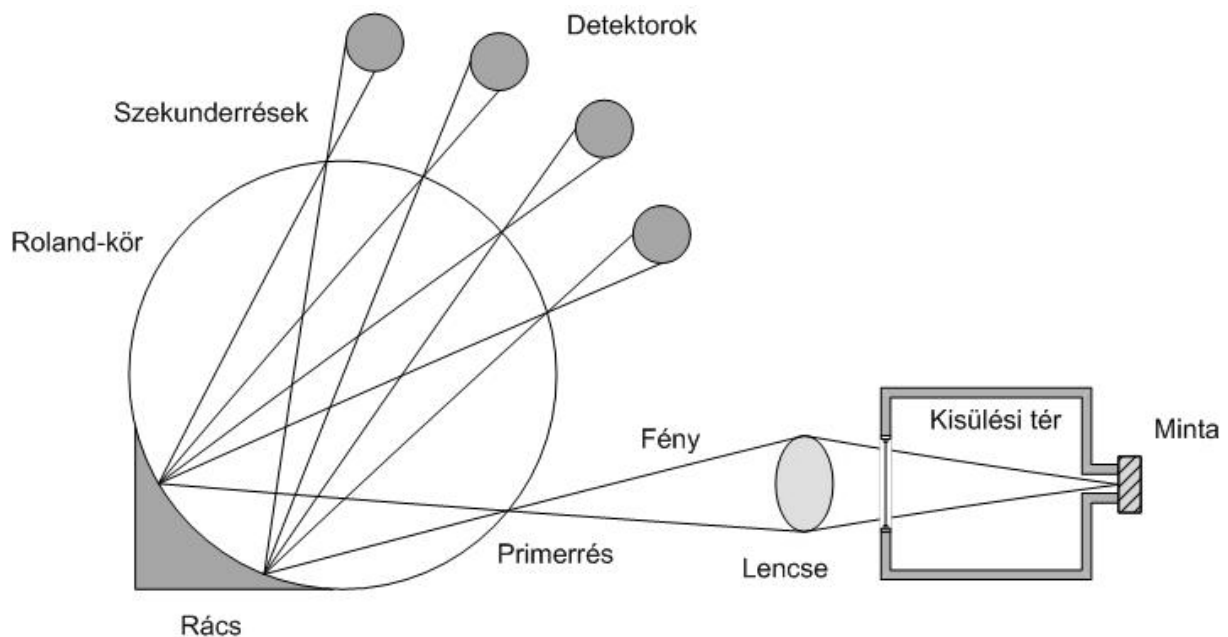
6. ábra: GD-OES Profiler 2 spektrométer [20].

A határfelületek vizsgálatára számos módszert alkalmaztak már, mint zeta-potenciál mérés, adszorpciós izoterma meghatározás, atomerő mikroszkópia, vagy határszög mérés. Mindegyik eljárás új eredményt vagy új szemléletet adott a határfelületek tulajdonságira vonatkozóan.

A GD-OES napjaink egyik legkorszerűbb vizsgálati módszere. Gerjesztő forrásának köszönhetően ezzel a műszerrel (Grimm-féle lámpa) különleges felületanalitikai vizsgálatok is elvégezhetőek vezető, félvezető, vagy szigetelő anyagban egyaránt 200 μ m mélységig úgynevezett profilelemzéssel. Én először használtam ezt a berendezést határfelületi tulajdonságok vizsgálatára. A tenziddel kezelt felület profilján megjelenik a szén atom görbéje, mely szemlélteti annak vastagságát, illetve adszorpciójának mértékét különböző körülmények között.

A vizsgálat során a síkfelületű mintát a készülék vizsgálóablakához csatlakozó vákuumkamrához rögzítjük, ahol a kamrába töltött alacsony nyomású inert gáz gerjeszti, melyet rádiófrekvenciás méréssel hozunk plazma állapotba. A minta felületétől 0,1-0,3 mm

távolságban elhelyezett kör alakú anód és a minta közé kapcsolt 13,56 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás tér Glimm-kisülést indít el, ennek hatására a minta felületéről atomok porlasztódnak be a kisülési tér hideg plazmájába, ahol gerjesztett állapotba kerülnek, és fényt bocsátanak ki. Ezt az optikai emissziós spektrométer rácsára vezetjük, ahol megtörténik a hullámhossz szerinti felbontás, és a detektorok irányába való leképezés. A fénysugárzás atomszínkép jellegű, lineáris az összefüggés a koncentráció és az intenzitás között. A detektorok megméri az egyes elemek által kibocsátott fény intenzitását, ebből számolják a koncentrációt.



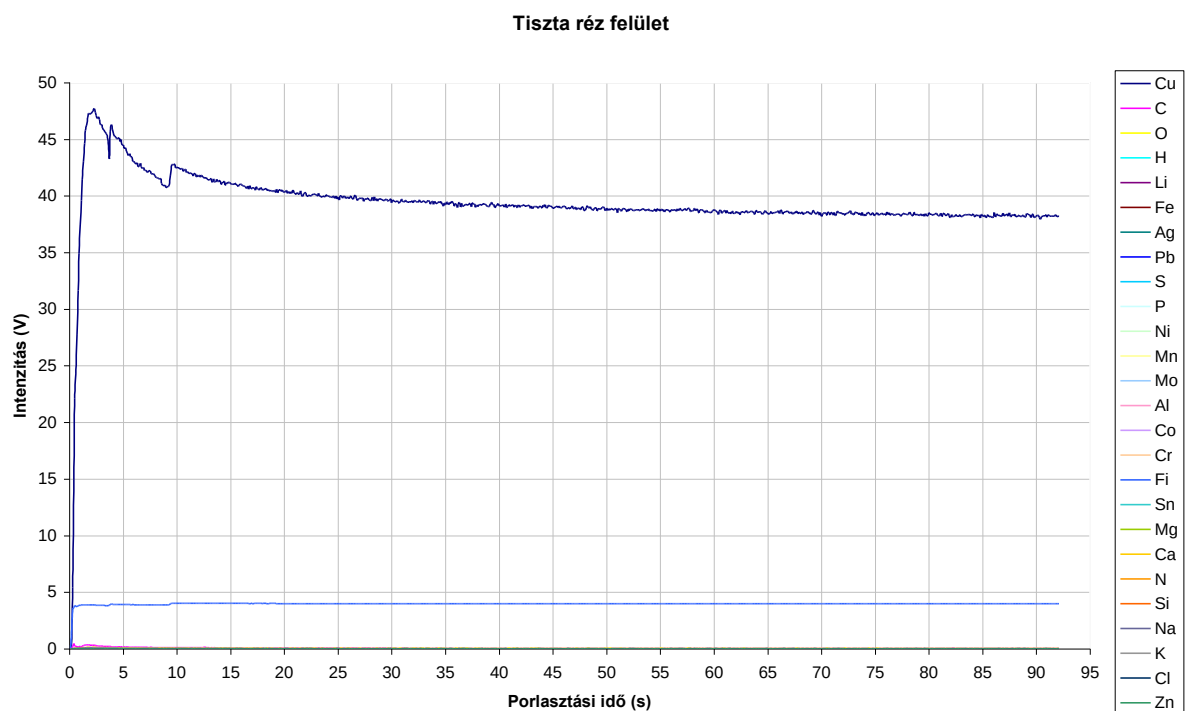
7. ábra: A GD-OES működésének folyamatábrája

A készülék összehasonlító vizsgálatokra, multiréteges bevonatok rétegei közötti szennyezők észlelésére, valamint a felületi elváltozások, oxidációs vagy korróziós nyomok kimutatására kiválóan alkalmas.

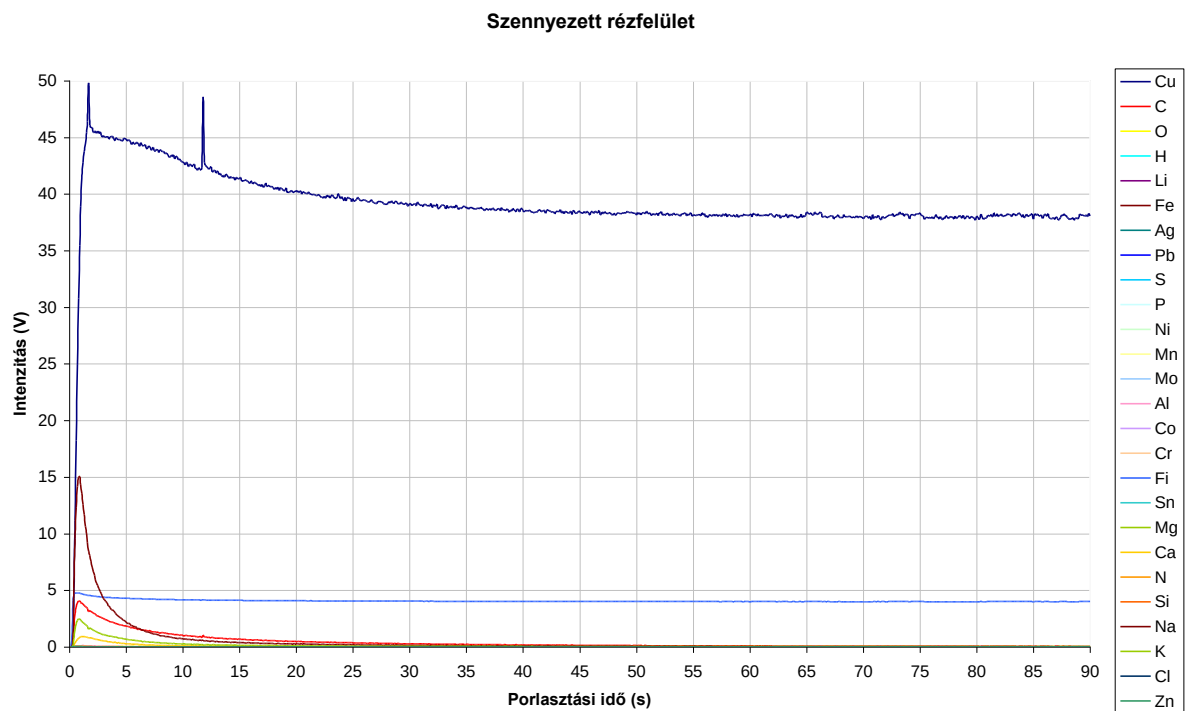
A vizsgálat roncsolásos, a minta felületéről folyamatosan történik a minta anyagának beporlasztása a plazmába, így egy körül-belül 4 mm átmérőjű kráter keletkezik (10. ábra), ami a kisülés során folyamatosan mélyül. Ennél fogva lehetőség van különböző mélységű rétegek vizsgálatára is [17].

Mivel a különböző rétegeknek merőben más lehet a porlasztási sebessége, így például a réz és a rajta adszorbeálódott tenzid esetén is, a műszer által szerkesztett függvény „x” tengelyén nem a mélység szerepel, hanem a porlasztás időtartama másodpercben megadva.

Az alábbi két diagramon látni lehet a tisztított, valamint az ujjenyomattal szennyezett minta profilját. Szembetűnő az új elemeket jelző görbék feltűnése, olyanok, mint szén, nátrium, kálium és a kalcium, a tiszta felülethez képest.



8. ábra: Tiszta réz minta profilja



9. ábra: Ujjenyomattal szennyezett rézminta profilja

5. A tenzidek adszorpciójának vizsgálata

plazmagerjesztésű optikai emissziós spektrométerrel

Immáron tudjuk, mi a határfelület, mire használható a flotálás, és tudjuk, hogyan működik a GD. Az azonban még kevésbé lehet érthető, hogy hogyan is kapcsolódik össze ez pontosan, hiszen a spektrométerrel vizsgált minták cm-es nagyságrendű méretekkel rendelkeznek, míg a flotálással mikronos méretű szemcséket választunk szét.

Mint azt korábban említettem, a minták felületét hidrofobizáló tenzidekkel kezeltem, amelyek befolyásolhatják a nedvesíthetőséget, így természetesen a flotálhatóságot is. Ezen anyagok adszorpciója elméletileg hasonlóképpen, és azonos mértékben megy végbe egyazon anyag durva és a finom szemcseméretű frakciója esetén is, vagyis a minta mérete nem befolyásolja az elemzés hitelességét. Mi több, ha a nagyobb felületen az adszorpció végbe megy, akkor a kisebb részecskéken, amelyeknek a felülete energetikailag is inhomogén, nagyobb mérvű adszorpció várható.

Az általam végzett mérés tehát egy közvetett mérés, ahol a mintára adszorbeált tenzid réteg vastagságát vizsgálom a pH függvényében, és ebből tudunk következtetni az anyag vízhez való tapadási viszonyának változására.

Ez a fajta vizsgálati stratégia nem egyedülálló ebben a témakörben, ilyen a korábban ismertetett zeta-potenciál mérés és a csak megemlített atomerő mikroszkópia. Általánosságban elmondható, hogy a mérések megerősítették egymás eredményeit, és különbözőségeikből adódóan szolgáltak valami új információval, szemléltetési móddal is.

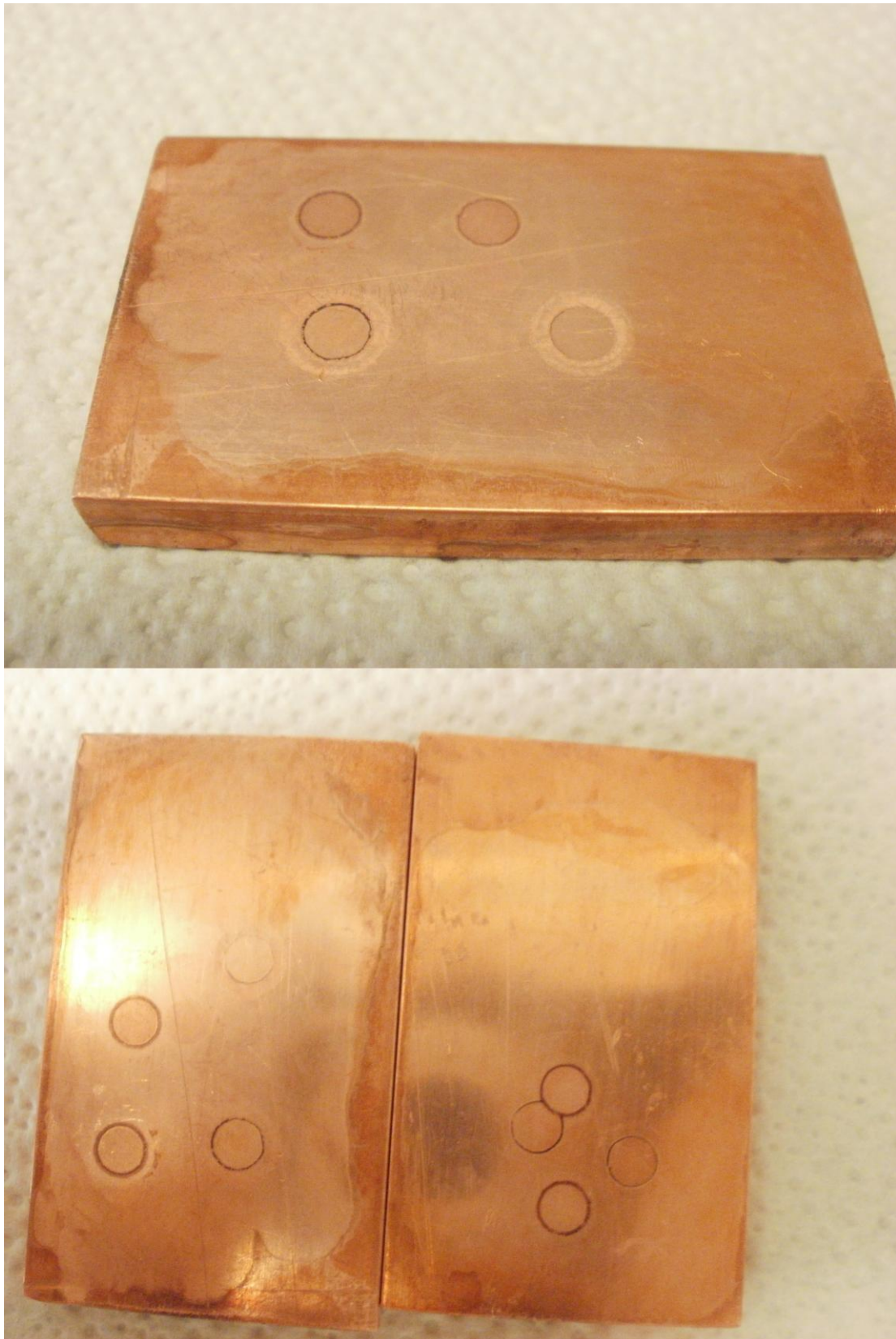
Ez a GD-OES-sel végzett méréseknél sincs másként, ahol nagyon szemléletes képet kapunk a rétegek (szén, oxid, réz) egymásra épüléséről.

5.1. A GD-OES-sel vizsgált minta előkészítése, a vizsgálat menete

5.1.1. A minta felülete

A GD-vel való vizsgálatához a minta felületével szemben alapkövetelmény az egyenes, és sima, polírozott felület ahhoz, hogy a mérést megfelelően el tudjuk végezni. Ha a felület görbült, vagy nem elég sima, csökkenti a vizsgálat pontosságát, illetve ha túlzottan érdes, a készülék nem tud légmentesen lezárni, vagy a mérés közben jut levegő a rendszerbe, ami tönkretelheti a mérést.

Az általam használt minták felülete megfelelő volt a vizsgálat elvégzéséhez így ezzel külön nem kellett foglalkozni.



10. ábra: A réz minták, felületükön az elemzés krátereivel (a kráterek átmérője kb. 4 mm) *(saját fotó)*

5.1.2. Zsírtalanítás

A vizsgálatokra való előkészítés első lépése mindig a zsírtalanítás. Ez azért szükséges, hogy egyrészt a mintára időközben rákerült szennyeződések, másrészt az előző mérésből visszamaradt tenzidréteget eltávolítsa, mivel ezek zavarnák a mérést, sőt, teljesen meghamisítanák az eredményt.

Erre a feladatra egy zsírtalanító oldatot használtam, mely az alábbi recept alapján készült:

1 liter oldatba

- 10g szóda (Na_2CO_3)
- 50g trisó ($\text{Na}_3\text{PO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- desztillált víz

A folyamat úgy zajlott, hogy főzőpohárban az oldatot 60-70°C-ra melegítettem, majd a mintát legalább két percre folyamatosan mozgattam benne, ezután desztillált vízzel leöblítettem, és szárazra töröltem.

5.1.3. Pácolás

A második lépés a pácolás. Ennek a műveletnek két oka van. Az egyik, hogy eltávolítsa az kémiailag kötődő rétegeket, mint például az oxidréteg, melyek gátolnák a tenzidek adszorpcióját, és ezzel a mérést, valamint hogy aktiválja a minta felületét.

A pácoldat elkészítésére az alábbi recept állt rendelkezésemre:

- 15-20% tömény kénsav (H_2SO_4)
- 2-5% tömény salétromsav (HNO_3)
- 75-83% desztillált víz

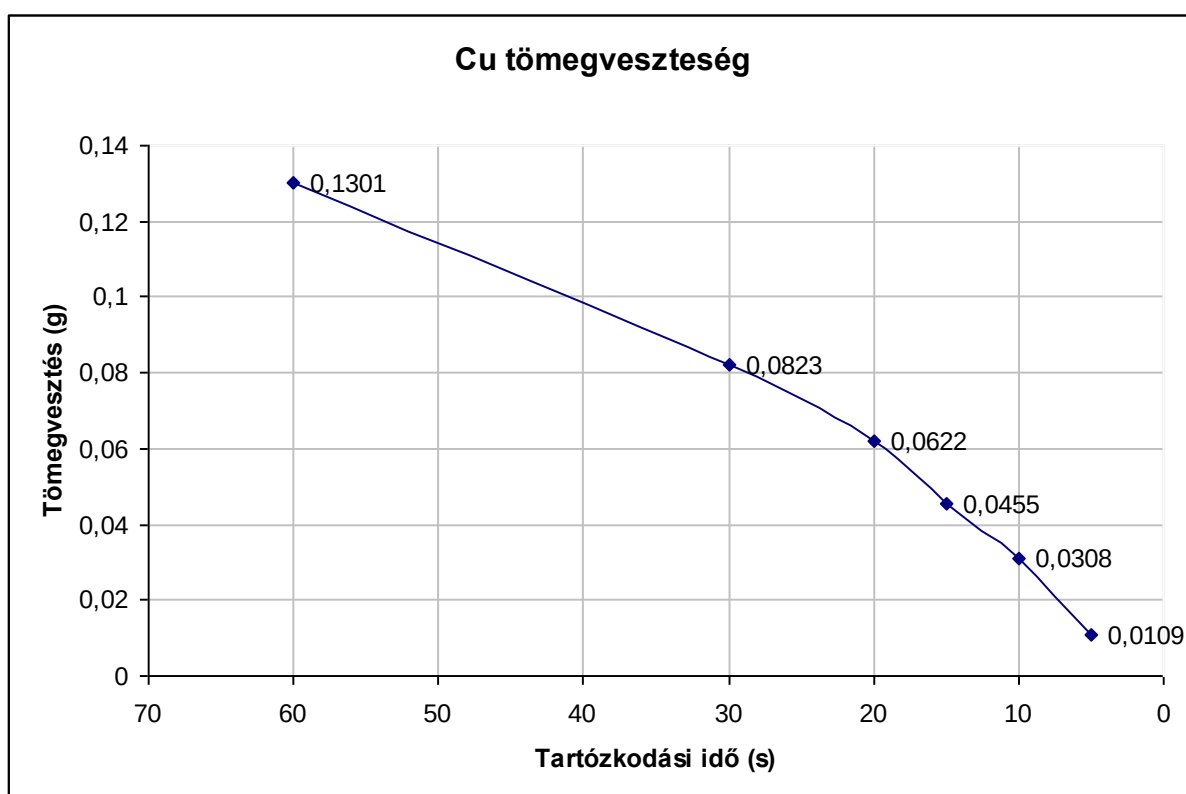
1 liter oldathoz így 200cm³ kénsavat és 50cm³ salétromsavat használtam. Az oldat készítését védőfelszerelésben, elszívófülke alatt, hűtővizet használva végeztem.

A kész oldat használatára vonatkozóan semmilyen utasítás nem állt rendelkezésre, így egy külön méréssel kellett meghatároznom a minta tartózkodási idejét a pácoldatban.

Az oldat erős sav révén a szennyező rétegek eltávolítása után elkezdi oldani a minta anyagát is, ami minimális tömegveszteséggént jelentkezik. A mérésem tehát abból állt, hogy előre meghatározott időre (60s, 30s, 20s, 15s, 10s és 5s) benne hagytam a mintát a pácoldatban, majd leöblítettem, megszáritottam, és analitikai mérlegen lemértem.

A mérési sorozatot először szobahőmérsékletű pácoldattal próbáltam elvégezni, azonban egy perces várakozást követően sem mutatkozott jelentős tömegvesztés, így korábbi tapasztalatokból kiindulva 60°C-ra melegítettem az oldatot. Ezen a hőmérsékleten azonnal beindult a reakció.

A 11. ábrán megtekinthetők, a mérés eredményei diagram formájában. Látható, hogy már 5 másodperc után is tömegvesztés jelentkezik, így a vizsgálathoz használt tartózkodási időt a pácoldatban 5-10s-re szabtam meg.



11. ábra: A réz minta tömegvesztése a pácoldatban az idő függvényében



12. ábra: A réz minta méréséhez használt analitikai mérleg (saját fotó)

5.1.4. pH-s vizes kondicionálás, és a tenzides kezelés

A harmadik lépés a minta kondicionálása volt pH-s vízben. Az általam vizsgált pH-k 3, 5, 7, 9 és 11. Az oldatok elkészítéséhez sósavat (HCl) használtam a savas, nátrium-hidroxidot (NaOH) a lúgos tartományban. A tömény oldatokból kikevert híg törzsoldatok eredeti pH-ja 3 alatt (~1,5) és 11 felett (~12,5) volt. A kívánt pH-t desztillált vízzel való hígítással értem el, pontos beállítását pH-mérővel (13. ábra) ellenőrizem.

A minta a pH-s vízben pontosan 40 percet tartózkodott, folyamatos kevergetés mellett.

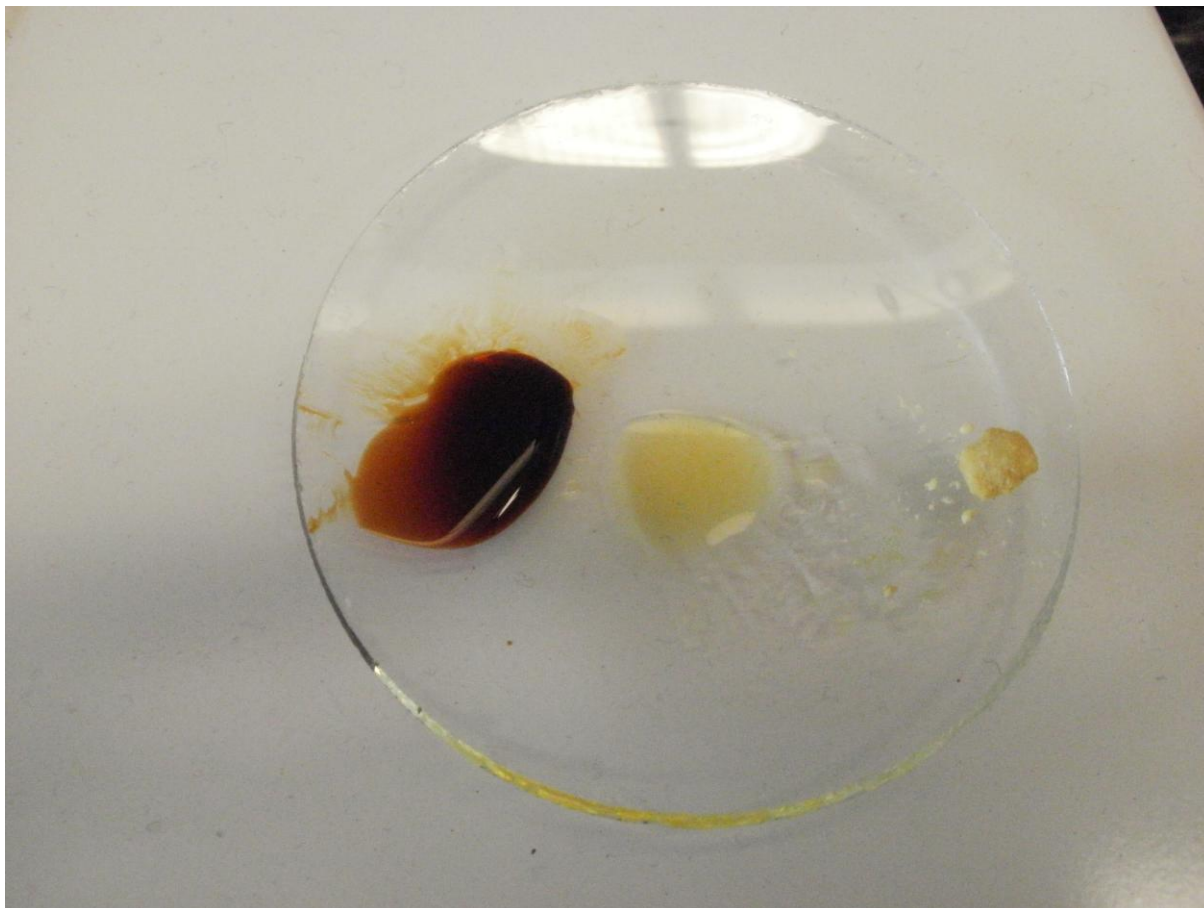
Ez után következett a negyedik lépés, a tenzides kezelés. A vizsgálatához 3féle tenzidet használtam (14. ábra):

- Kálium – etil – xantát (KEX), anionaktív szulfhidril tenzid (gyűjtőreagens)
- AeroPromoter 801, anionaktív oxhidril tenzid (gyűjtőreagens): alkil – sulfonát.
- Armoflote 64, kationaktív tenzid (gyűjtőreagens): alkil – amin.

A mintát az idő letelte után öblítés, vagy törlés nélkül áthelyeztem a tenzid oldatba, ahol újabb 20 percet tartózkodott folyamatos keverés mellett. Az oldatok töménysége a KEX esetén 10mg/l, az Armoflote 64 és az AeroPromoter 801 esetén 100mg/l volt.



13. ábra: A mérésnél használt Mettler-Toledo SevenGo pH mérő és a hozzá tartozó InLab 413 SG elektróda
(saját fotó)



14. ábra: Az általam használt tenzidek (sorrend: Aero Promoter 801, Armoflote 64, kálium-etil-xantát)

(saját fotó)

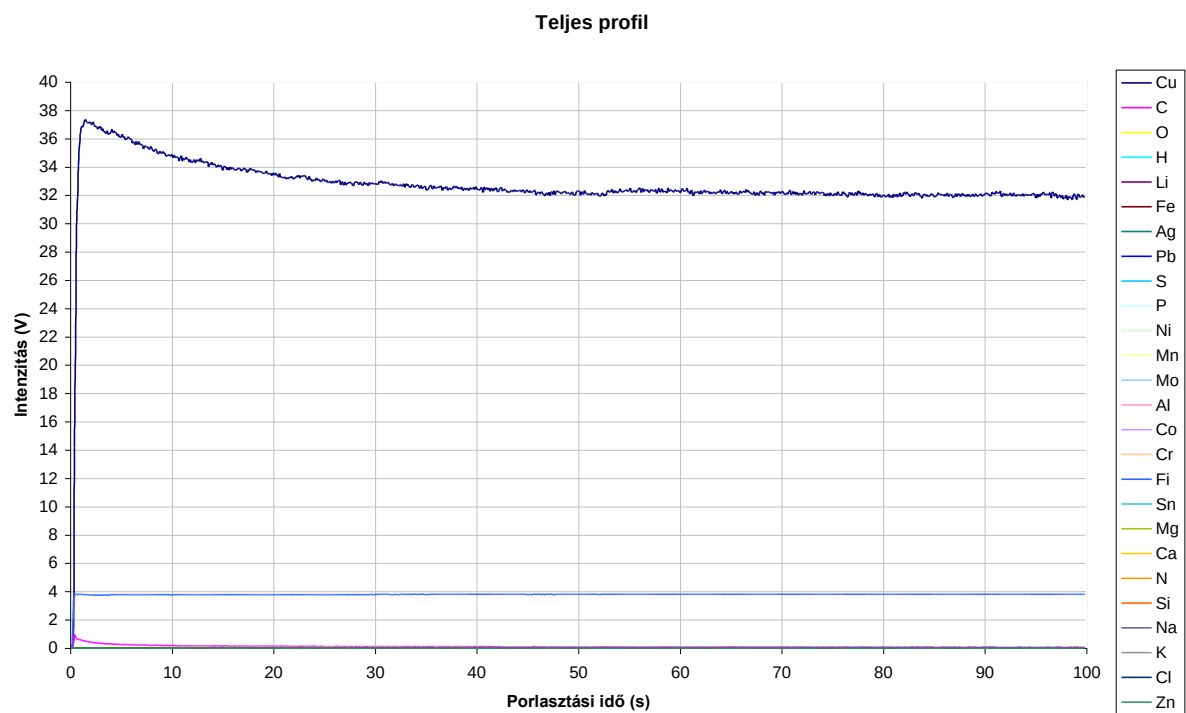
5.1.5. A vizsgálat menete

Az előkezelés lezárása a mérést közvetlenül megelőző szárítás. Ezt légárammal célszerű megoldani, mivel az oldatból kikerülő mintát rövid időn belül meg kell vizsgálni nem megoldható a megszáradás kivárása, a törölgetés pedig megsértheti, eltávolíthatja adszorbeált tenzidréteget.

A száraz minta ezután a spektrométer vizsgálóablakához kerül, és a "GD-OES" fejezetben ismertetett módon megtörténik a minta profilelemzése, melynek hossza 90-120s.

Az alábbiakban ismertetem a mintákról készült diagram értelmezését.

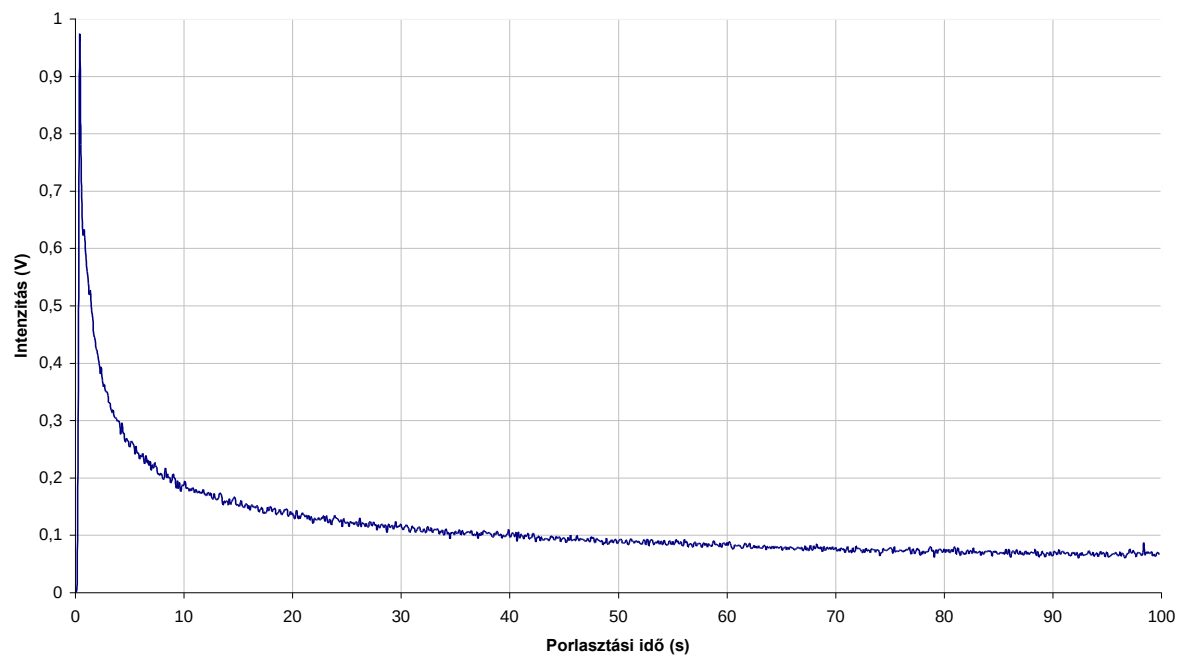
A 15. ábrán láthatjuk a teljes profilt. A jelmagyarázatból is látszik, hogy a készülék sok elemet képes egyszerre detektálni, azonban nekünk csak a szén, ami a tenzid jelenlétét mutatja a felületen, görbéje ad információt, és ha nem szennyeződött el a minta a mérés előtt, akkor – a korábban mutatott profillal ellentétben – csak a réz, a szén és minimálisan az oxigén jelenlétét észlelhetjük. Az ábrán látunk még egy viszonylag egyenletes vonalat is, ez nem más, mint a készülék jelszintje. Akkor pontos a mérés, ha az egyenletes.



15. ábra: A mintáról készült teljes profil

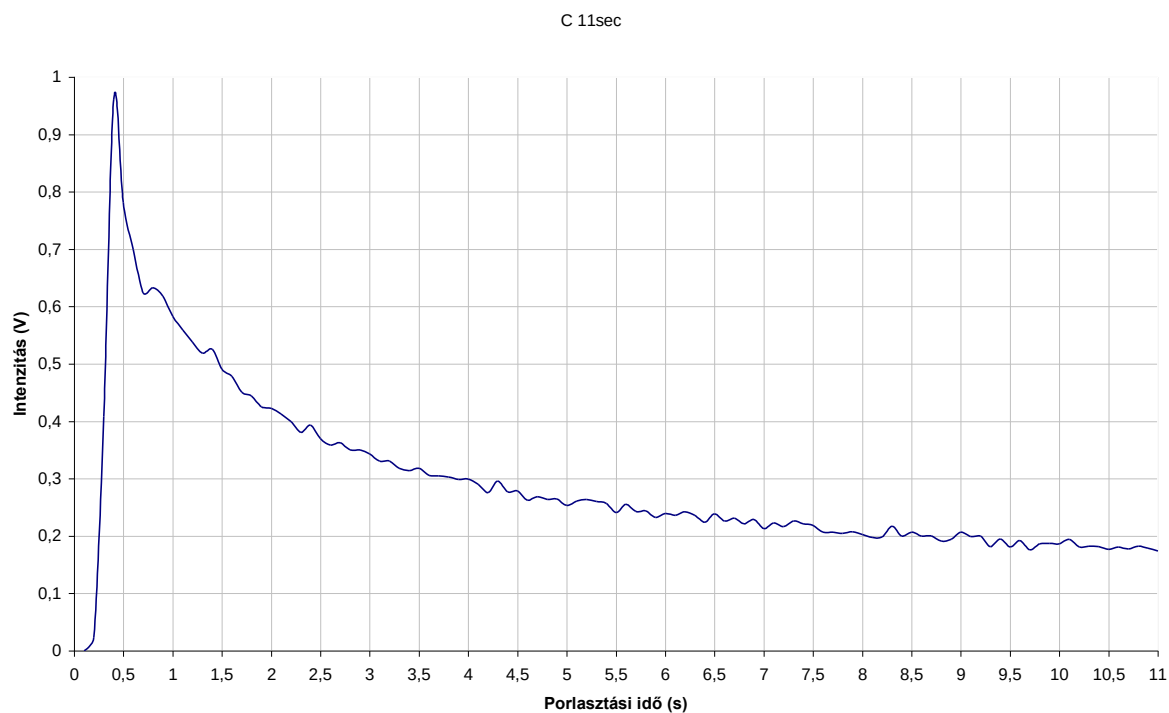
Mivel számunkra a széngörbe adja meg a kívánt információt, a jobb elemezhetőség érdekében érdemes kiemelni, és külön diagramon (16. ábra) ábrázolni.

C



16. ábra: A szén görbe

A tenzidréteg átporlasztása az első néhány másodpercben történik, így felesleges a teljes görbét vizsgálnunk, bőven elég az első 11s-ot figyelembe venni, és így egy sokkal szemléletesebb görbét kapunk (17. ábra).



17. ábra: A minta rövidített széngörbéje

5.2. A vizsgálat eredményeinek kiértékelése

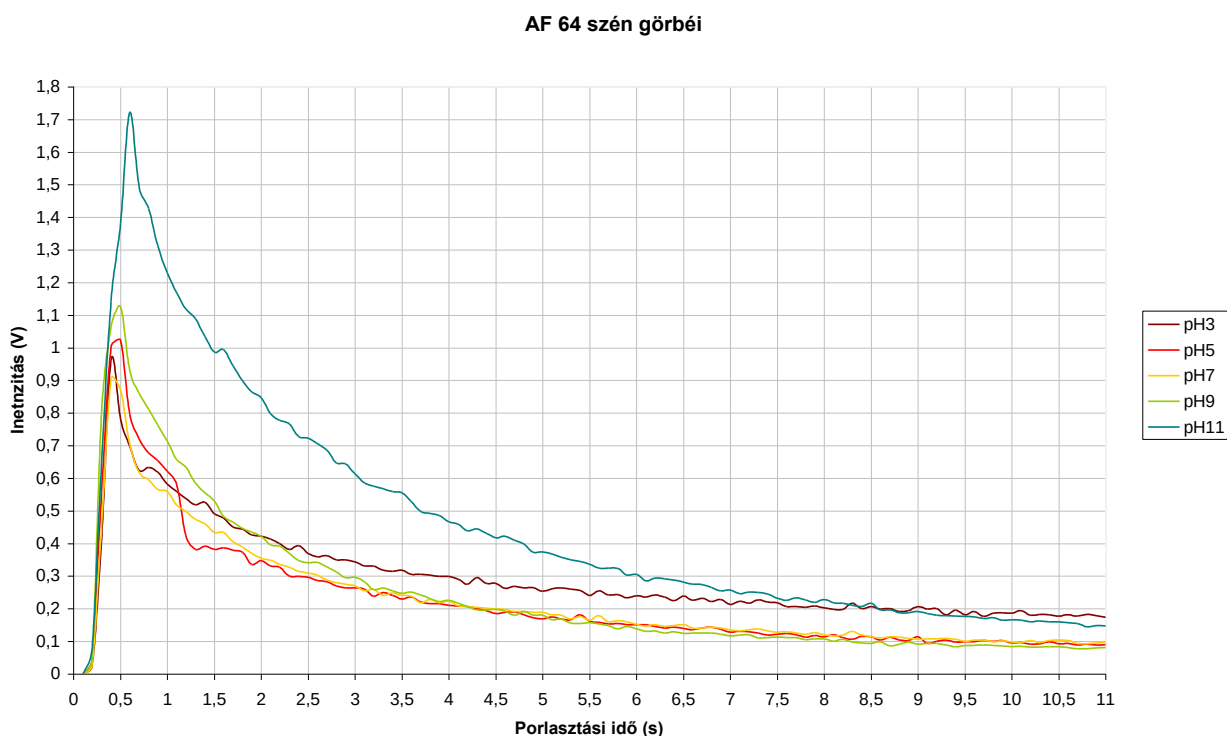
A következőkben a vizsgálat eredményeit mutatom be diagramok segítségével, majd a végén összegezve összevetem a korábbi, más típusú mérések eredményeivel.

5.2.1. kezeletlen felület

A kezeletlen réz felület profilját már bemutattam a GD-OES fejezetben. Láthatjuk, hogy felület tiszta, számottevő szennyezésnek nincs jele.

5.2.2. Armoflote 64

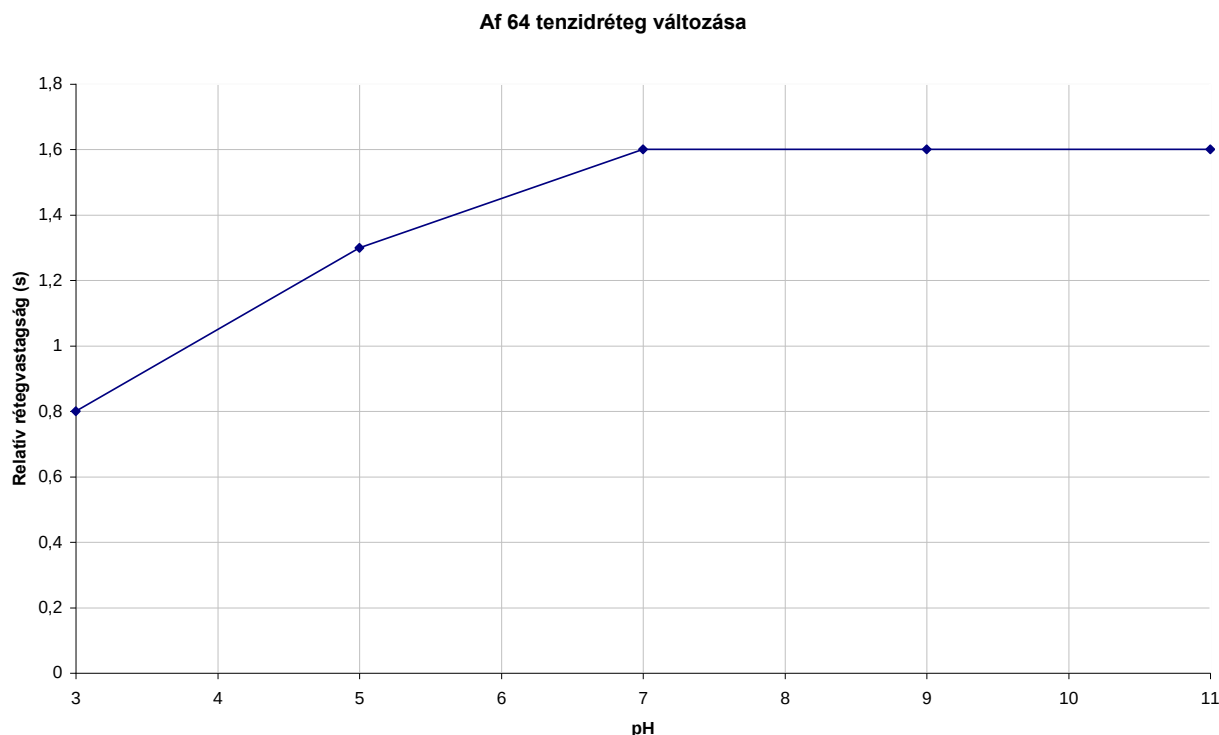
A 18. ábrán láthatjuk a különböző pH-n vizsgált minták szén görbéit Armoflote 64 jelenlétében. Láthatunk intenzitásbeli különbségeket is, azonban számunkra fontosabb a görbék idő szerinti lefutása, illetve karakterisztikája.



b

18. ábra: Armoflote 64 szén görbéi

A réteg határának azt a törést tulajdonítottam, ami után a görbe lefutása relatíve egyenletes és kis meredekségű. Ebből az alábbi eredmények születtek:

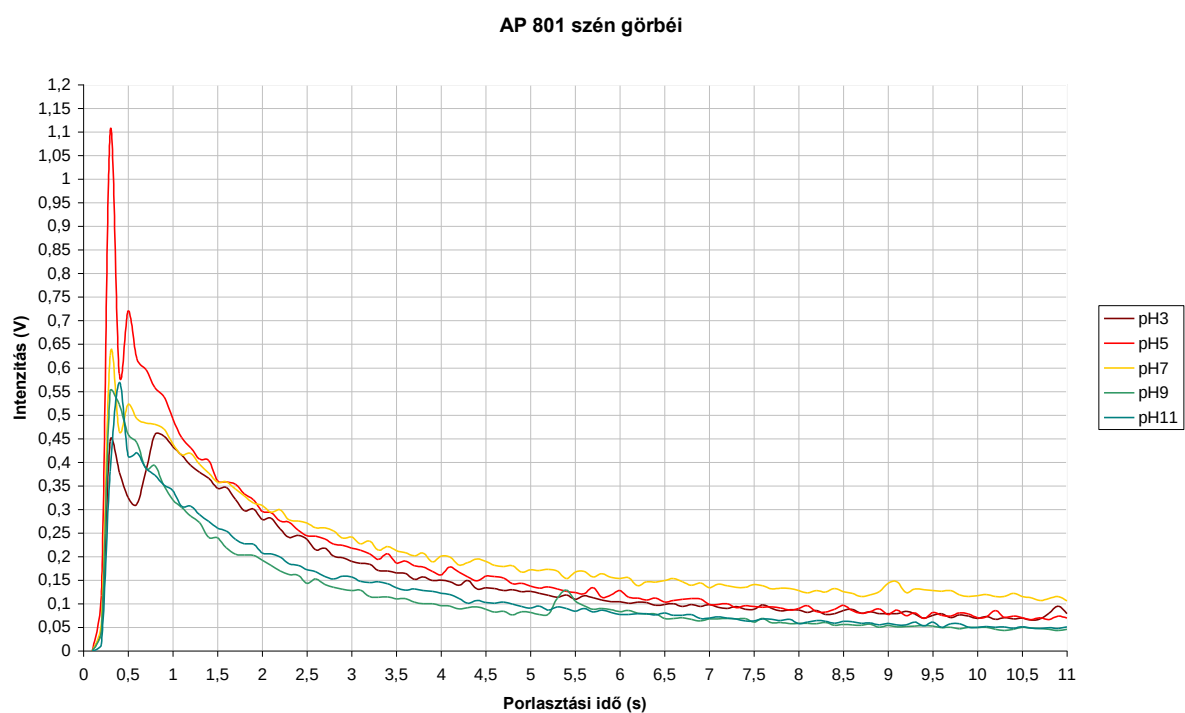


19. ábra: Az Armoflote 64 tenzidréteg relatív vastagságának változása a pH függvényében.

Korábban a GD-OES fejezetben már említést tettem arra, hogy miért szerepel a spektrométer függvényeinek „x”-tengelyén porlasztási idő, noha rétegek elhelyezkedését és vastagságát vizsgálunk. Mivel azonban porlasztási idő kapcsolatban van a tenzid rétegek vastagságával, és – figyelembe véve, hogy a porlasztási sebességük azonos – egyértelműen megadja a tenzid rétegek vastagsága közti különbséget, az egyszerűség és a könnyebben érthetőség kedvéért bevezetem a „relatív rétegvastagság” megnevezést az eredmények kiértékeléséhez. Fontos kihangsúlyoznom, hogy csak a megnevezés változik, az eredmények nem, így a mértékegység is szekundum marad.

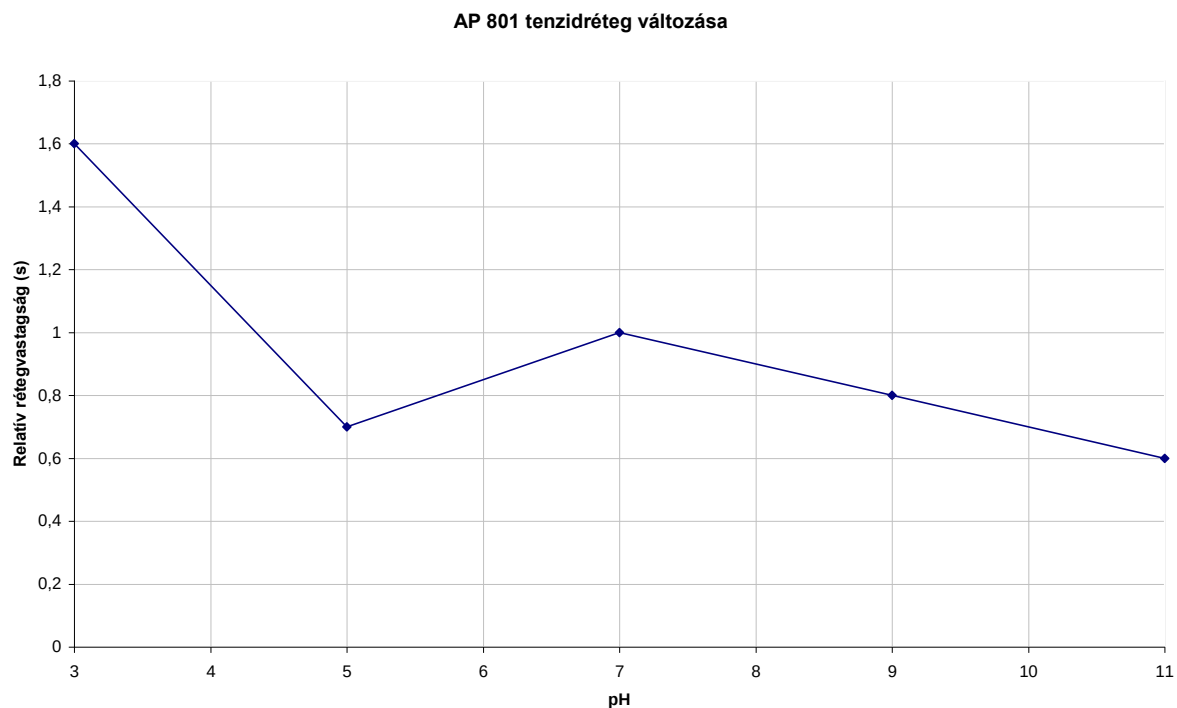
5.2.3. Aeropromoter 801

A következő ábrán az Aeropromoter 801-gyel kezelt minták széngörbéit figyelhetjük meg.



20. ábra: az Aeropromoter 801 széngörbéi

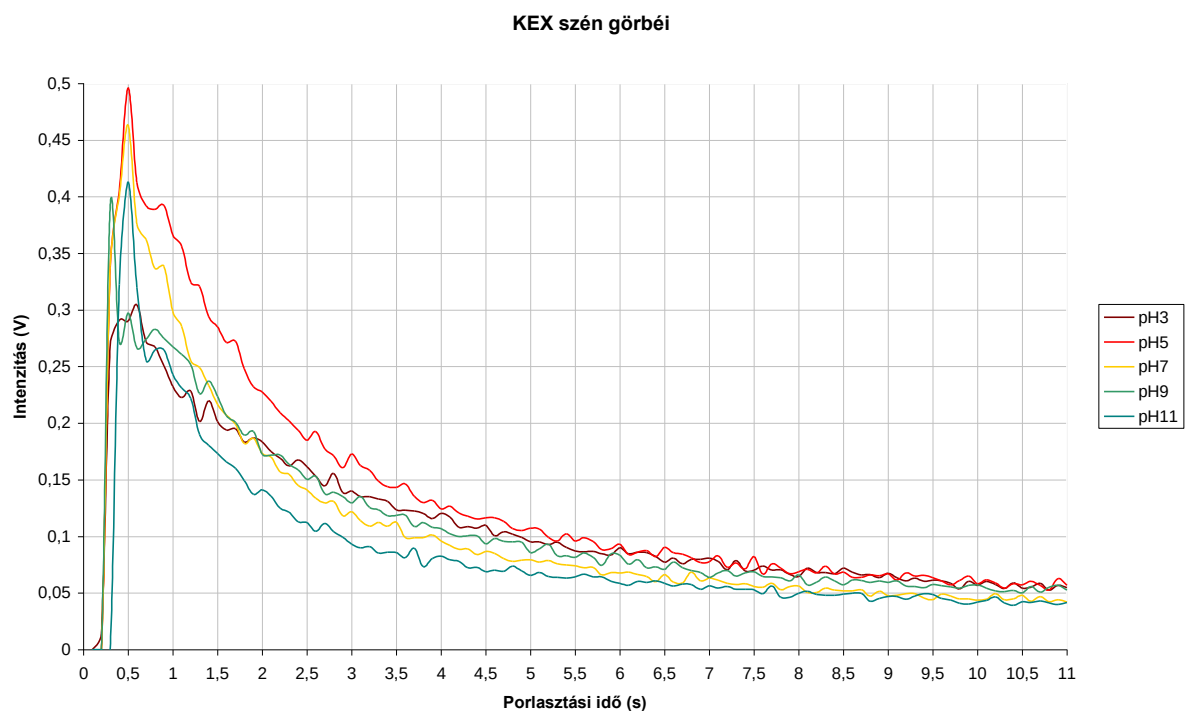
Egyből megfigyelhetjük az előzőhöz képest a relatív rétegvastagság különbségét:



21. ábra: Aero Promoter 801 tenzidréteg relatív vastagságának változása a pH függvényében.

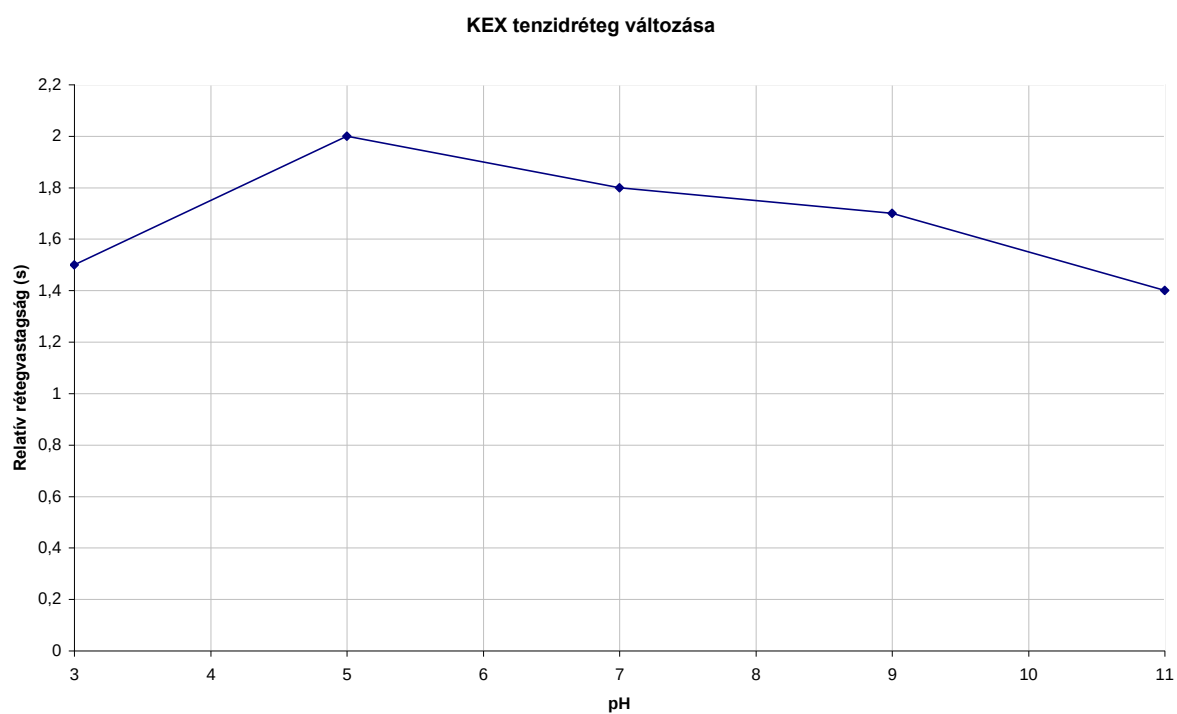
5.2.4. Kálium-etil-xantát

A kálium-etil-xantáttal történt mérés széngörbéi a következők:



22. ábra: az KEX széngörbéi

Ebből az alábbi eredményeket vontam le:



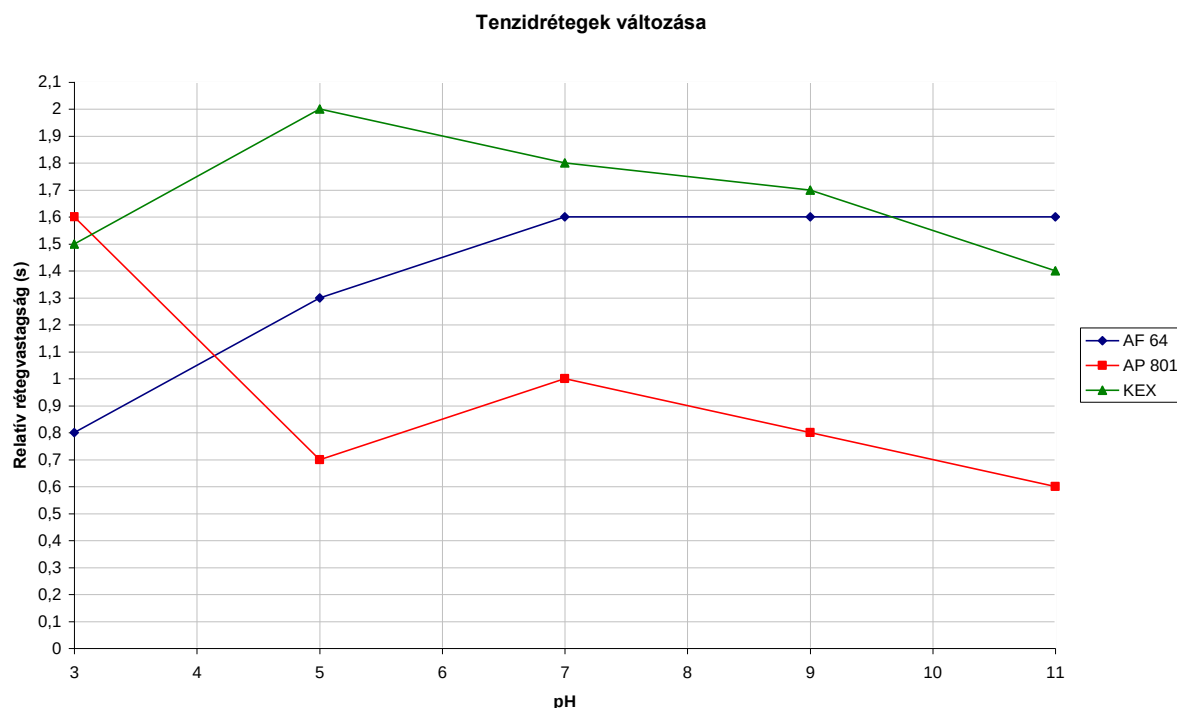
23. ábra: Az kálium-etil-xantát tenzidréteg relatív vastagságának változása a pH függvényében.

5.2.5. A kapott eredmények értelmezése

A 24. ábrán láthatjuk a GD-OES-rel vizsgált minták méréseinek eredményeit összesítve.

Látható a kapott eredmények alapján, hogy mind a három tenzid adszorpciója a réz felületén egyértelműen detektálható. Megfigyelhető, hogy a zeta-potenciál mérés eredményéből kikövetkeztetett kemisorpciós kölcsönhatású KEX és AeroPromoter 801 relatív réteg vastagsága teljesen eltérő: a rövid szénhidrogén láncú előbbié kétszer akkora, mint a jóval hosszabb szénhidrogén láncú utóbbié. Az elektrosztatikus kölcsönhatású Armoflote 64 tenzid relatív rétegvastagsága $\text{pH} \leq 7$ –nél kisebb a KEXétől, nagyobb pH-knál közel azonos.

A három tenzid az eltérő pH-knál eltérő módon és mértékben adszorbeált a réz felületére. Az Armoflote 64 kationaktív tenzid erősen savas tartományban gyengébben, enyhén savas tartományon jobban, a semleges és lúgos intervallumban pedig nagyon jól adszorbeál az réz felületén. Az Aero Promoter 801-es oxhidril anionaktív tenzid erősen savas pH-n adszorbeál jól, a 4-4,5 pH-tól nagyobb pH-knál már jóval gyengébben, a 11-es pH-nál pedig épphogy jelen van a detektált adszorpciós réteg. A kálium-etil-xantát szulfhidril anionaktív tenzid réteg relatív vastagsága az enyhén savas tartományban a legnagyobb, majd ez fokozatosan, de nem túl drámaian csökkenni kezd. Legvékonyabb ez a réteg az erősen lúgos pH-kon, azonban még itt is viszonylag vastagnak számít.



24. ábra: Tenzidrétegek relatív vastagságának változása a pH függvényében.

Ha ezeket az új eredményeket összevetjük a korábbi zeta-potenciál és határszög vizsgálatok eredményeivel, az alábbiakat állapíthatjuk meg.

Az Armoflote zeta-potenciál görbéje a jelen vizsgálatban alkalmazott pH tartományban enyhén növekszik pH növekedésével pH=6,5-ig, majd megközelítőleg stagnál. A GD vizsgálatban ugyan ez a tendencia figyelhető meg, azonban a relatív rétegvastagság növekedése jóval markánsabb a zeta-potenciáléhoz képest. A zeta-potenciál mérés információtartalmához képest ez nagyobb mérvű tájékozódási alapot nyújt. A határszög diagramon a 2,8-3-as pH-n szintén észrevehető egy alacsonyabb érték az Armoflote görbén. Ennek oka lehet az észlelt gyenge, vékony rétegben történő adszorpció.

A 3,5-4-es pH-n a határszög görbéje ismét magasabb értékre emelkedik, és folyamatosan, enyhén csökken a lúgos kémhatás felé haladva, ami szintén összeegyeztethető a vizsgálatom eredményeivel.

Méréseim szerint az Aero Promoter réteg relatív vastagsága 5-ös pH-n drasztikusan lecsökken a korábbi magas értékről. A tiszta réz, valamint réz – tenzid zeta-potenciál görbén 5-6-os pH-n inflexiós pont van, ami a rétegben történő átalakulásra utal. Erre mellesleg, a Pourbaix diagram is rámutat. Ha megnézzük a 3. ábrát, láthatjuk, hogy ezen a pH-n van a korróziós és a passzívált réteg határa. Ebben a kicsiny tartományban egyik rétegtípus dominanciája sem teljes, átalakulóban vannak egymásba, és az átmenet miatt ez a rétegszerkezet bizonyos értelemben instabil. Ez az átalakulás jelek szerint a tenzid adszorpciójának csökkenését vonja maga után. Egy hasonlattal élve olyan, mintha zajló jégre próbálnánk meg házat építeni. A Flotisor SM 35 tenzid (mely tulajdonságait tekintve nagyon hasonló az Aero Promoter-hez) határszög diagramján azt láthatjuk, hogy 3-as pH-n van a legnagyobb különbség a tiszta felület és a tenzid peremszöge között, ami azonban 5-6-os pH-ra igen minimálisra csökken. Ezt szintén okozhatja a gyenge adszorpció. Ilyen szempontból konzisztensek a különböző mérések adatai. pH=5 tehát kritikus pH értéknek tekinthető.

Tovább haladva a relatív vastagság függvényen, igen enyhe emelkedés tapasztalható, ami azonban 7-es pH-n ismét megfordul, és véglegesen csökkenni kezd, a 11-es pH-n már elhanyagolhatónak gondolható az adszorpció. A zeta-potenciál görbe itt a tiszta felület görbéje felé tart, majd 10-es pH-n bele is csatlakozik, ami az adszorpció megszűnését mutatja. A peremszög diagramon a tenziddel kezelt felület határszög-görbéje a 7-es pH-n még eltávolodik a tiszta felületétől, de azután már nem tapasztalható számottevő különbség köztük, ami szintén az adszorpció gyengülését mutatja.

A kálium-etil-xantát az általam mért eredmények szerint jó adszorpciós készséget mutat a teljes pH tartományban. A relatív vastagság függvény egészen 5-ös pH-ig emelkedik, ahonnan viszont lassan, de csökkenni kezd. A zeta-potenciál görbén 4-4,5 pH-n szintén látható egy inflexiós pont, ami után a görbe megközelíti a tiszta rézfelület zeta-potenciál görbáját. Vagyis 5 körüli kritikus pH-n adszorbeál legjobban a tenzid, azután egyre gyengébben. Ezt megerősíti a KEX peremszög görbéje is, mely 5,3-as pH-n van a legtávolabb a tiszta felület görbájától.

7-es pH-n a relatív vastagság függvény meredeksége csökken, a zeta-potenciál görbén pedig ismét inflexiós pont van, ami megerősíti a réteg vékonyodásának változását, a peremszög értékek között pedig itt igen kicsi a különbség.

A méréseim szerint a réteg vastagsága 9-es pH körül ismét gyorsabban kezd csökkenni. A zeta-potenciál görbén ezen a tartományon ismételt inflexiós pont található, a görbe ismét közel kerül a tiszta felület görbéjéhez, majd 10,4-es pH-n át is halad rajta, ami magyarázhatja a nagymértékű adszorpció csökkenést.

6. Összefoglalás

Az általam GD-OES Profiler 2 spektrométerrel tenzidek jelenlétében mért eredmények, és a két ismertetett korábbi mérés – zeta-potenciál vizsgálat [6] és peremszög mérés [15] – eredményeinek kiértékelése során az alábbi következtetéseket vontam le:

- A GD-OES nagyon jól alkalmazható fémek határfelületi tulajdonságainak vizsgálatára.
- A pH erősen befolyásolja a tenzidek adszorpcióját a felületen.
- Az Armoflote 64 viszonylag jól vagy nagyon jól adszorbeál a teljes pH tartományon, és erősen befolyásolja a nedvesíthetőséget, ezáltal a flotálhatóságot is.
- Az Armoflote 64 tenzid relatív rétegvastagsága erősen savas pH-n a legkisebb, 7-es pH-ig növekszik, azután stagnál. Az eredményt a zetapotenciál és a határszög vizsgálat is megerősíti.
- Az Aero Promoter 801 erősen savas pH kivételével gyengén adszorbeál a teljes tartományon, és a nedvesíthetőséget is csak savas körülmények között befolyásolja számottevően.
- Ennek a tenzidnek a relatív rétegvastagsága a kritikus 5-ös pH-n igen alacsony, és ezután számottevően nem is növekszik meg újra, 11-es pH-n már elhanyagolhatónak gondolható. Az eredmények konzisztensek a másik két mérés eredményeivel.
- A kálium-etil-xantát adszorbeál jól a legszélesebb tartományban, azonban a nedvesíthetőséget csak kis mértékben befolyásolja ilyen körülmények között.
- Ennek tenzidnek a relatív rétegvastagsága a kritikus 5-ös pH-n a legnagyobb, ellentétben az AeroPromoter-rel, majd ezután igen enyhén csökkenni kezd. Ez szintén összhangban van a korábbi mérésekkel.
- Ismét bebizonyosodott, hogy a határfelületek hatékony vizsgálata több műszer használatát igényli.
- A GD-OES tehát a zeta-potenciál adatokhoz képest konzisztens, de annál részletesebb információt szolgáltat. Javasolható ennek a mérésnek a flotációs, illetve adszorpciók kutatásban való alkalmazása.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezném ki elsősorban konzulensemnek, Dr. Bokányi Ljudmilla egyetemi docensnek a segítségéért, útmutatásáért, figyelméért és hasznos tanácsaiért. Nélküle ez a dolgozat nem készülhetett volna el. Ezen felül köszönetemet fejezném ki Dr. Mádainé Üveges Valériának, valamint a laboránsoknak a laborban a méréseknél nyújtott segítségükért.

Külön köszönet jár a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben belül Prof. Dr. Török Tamás egyetemi tanár, intézeti igazgatónak, hogy lehetővé tette számomra a GD-OES használatát, valamint Kulcsár Tibornak és Pataki Tibornak a műszer kezeléséért és a mérés során nyújtott egyéb segítségéért.

8. Felhasznált irodalom

1. Dr Barótfi István: Környezettechnika; Mezőgazda kiadó, 2002.
2. Berecz E.: Fizikai kémia; Tankönyvkiadó, Budapest 1980.
3. Berecz E.: Kémia műszakiaknak; Tankönyvkiadó, Budapest 1991.
4. L. Bokányi: Effect of CuSO₄ on surface properties and recycling flotation of copper and lead; Proceedings of XXIII Int.Mineral Proc. Congress. Ed. Önal et al.Promed.Ad.Ageincy, Istambul, 2006, 2147-2151, 2006.
5. Bokányi L.: Flotációs kutatások 80 éve a Miskolci Egyetem Eljárástechnikai Tanszékén; A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 54. kötet
6. L. Bokányi – T. Török: The fundamentals of Metals Recycling by Flotation or Flotation Related Methods.; Proceedings of the XX. Int. Mineral Proc. Congr., 21-26. September, 1997. Aachen-Germany, Volume 5, p. 227-236.
7. Csányi Erika – Dr. Józsa Zsuzsanna: Épített környezet védelme; oktatási segédanyag, BME, 2004.
8. Gillányi Tibor: Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek; egyetemi jegyzet, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Budapest, 2005.
9. Hornyák Péter: Tiszta réz és alumínium fémek nedvesíthetőségének kísérleti vizsgálata; Szakdolgozat, Konzulens: Dr. Bokányi L. egyetemi docens, Miskolci Egyetem, 2010.
10. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (1966), Pergamon Press. Oxford

11. Rácz Gergő: Alumínium és réz határfelületi tulajdonságainak vizsgálata flotálhatósági szempontból GD-OES Profiler 2 spektrométerrel; TDK – Dolgozat, Konzulens: Dr. Bokányi L. egyetemi docens, Miskolci Egyetem, 2012.
12. Szabó Sz. – Bokányi L.: Az elhasznált napelemek CdTe-jének visszanyerésének lehetősége flotációs eljárással; Doktoranduszok Fóruma, Miskolci Egyetem 2005.
13. Szabó Sz. – Bokányi L.: Flotációs technológia az alumínium-elektrolízisből származó hulladék reciklálására; Doktoranduszok Fóruma, Miskolci Egyetem 2006.
14. Szántó F.: A kolloidkémia alapjai; Gondolat Könyvkiadó, Budapest 1987.
15. Tóth Adrienn – Téglási Attila: A réz és alumínium fémek nedvesíthetőségének vizsgálata; TDK – Dolgozat, Konzulens: Dr. Bokányi L. egyetemi docens, Miskolci Egyetem, 2003.
16. Dr. Török Tamás: Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási technológiák; CD-tankönyv, Miskolci Egyetem, Phare_HU 2004.
17. Török T. – Szirmai G. – Orosz V.: Plazmagerjesztésű (GD) optikai emissziós spektroszkópiás mélységprofil elemzés alkalmazási lehetőségei bevonattechnikai és korróziós felületeken; Miskolci Egyetem, 2011.
18. L. Wolters – J. v. Marwick – K. Regel – V. Lackner und B. Schäfer: Kunststoff Recycling, 1997, Carl Hanser Verlag, München, Wien

Elektronikus irodalom:

19. Dr. Bokányi Ljudmilla: A flotálás; Hulladékgazdálkodás – digitális tananyag, 6.4.1.1., <http://hulladekonline.hu>
20. <http://www.directindustry.com>

9. Melléklet

A minta pácoltatban való tartózkodási idejének meghatározásának adatai:

Sorszám (i)	Pácolási idő (t _i) [s]	Minta tömege (m _i) [g]	Tartózkodási idő (Δt _i =t _i -t _{i-1}) [s]	Tömegvesztés (Δm _i =m _{i-1} -m _i) [g]
1	0	132,6065	0	0
2	60	132,4764	60	0,1301
3	90	132,3941	30	0,0823
4	110	132,3319	20	0,0622
5	125	132,2864	15	0,0455
6	135	132,2556	10	0,0308
7	140	132,2447	5	0,0109

A GD-OES Profiler 2 spektrométer beállításai a vizsgálat során:

Paraméter	Érték
Flushing time:	10 s
Preintegration time:	60 s
Background:	10 s
Pressure:	450 Pa
Power:	15 W
Module:	7,2 V
Phase:	4 V

A GD-OES vizsgálat eredményei:

pH	Armoflote 64 réteg relatív vastagsága	AeroPromoter 801 réteg relatív vastagsága	KEX réteg relatív vastagsága
3	0,8 s	1,6 s	1,5 s
5	1,3 s	0,7 s	2 s
7	1,6 s	1 s	1,8 s
9	1,6 s	0,8 s	1,7 s
11	1,6 s	0,6 s	1,4 s