

Mgr inż. JANUSZ LEKKI
dr inż. JAN FILIPSKI

POMIAR ADSORPCJI TERPINEOLU

1. Wstęp

Zjawisko adsorpcji odczynnika pianotwórczego posiada niezwykle ważne znaczenie dla procesu flotacji. Teoria współdziałania odczynnika zbierającego z odczynnikiem pianotwórczym, podana przez Leję i Schulmana [1, 2] dysponuje jedynie pośrednimi dowodami adsorpcji a mianowicie brakiem zmiany kąta zwilżania po wprowadzeniu odczynnika pianotwórczego. Próby badaczy radzieckich nie pozwoliły na jednoznaczne rozstrzygnięcie tego zagadnienia [3]. Tak więc nie ma dotychczas bezpośredniego dowodu czy wspaniacz adsorbuje się na powierzchni ciała stałego. Dlatego zwrócono uwagę na znane w elektrochemii zjawisko adsorpcji niejonowych polarnych związków organicznych na powierzchni rtęci oraz powierzchniach metalicznych [4, 5]. Ponieważ nie spotkano w literaturze danych o adsorpcji terpineolu na takich powierzchniach, postawiono sobie za cel pracy wykazanie czy adsorpcja terpineolu zachodzi na powierzchni rtęci oraz wykorzystanie tej adsorpcji do analitycznego oznaczenia terpineolu w roztworze i tym samym oznaczenia adsorpcji tego związku na powierzchniach mineralnych. Problem ten jest również niezmiernie ważny dla praktyki przemysłowej, ponieważ nieunikniona jest w przyszłości automatyzacja procesu flotacji, która jedynie wtedy będzie możliwa, gdy zaistnieje możliwość oznaczania stężeń odczynników w mętach flotacyjnych i tym samym ich automatycznego regulowania.

Najodpowiedniejszą metodą, do rozstrzygnięcia czy adsorpcja zachodzi oraz wykorzystania tej własności do oznaczeń analitycznych

wydaje się być oscylopolarografia, dlatego tą techniką posłużono się w badaniach.

2. Metoda badań i stosowane odczynniki

Pomiary dokonywane przy pomocy oscylopolarografu typu "POLARSCOPE KROZAK P-576" produkcji czeskiej. Krzywe oscylopolarograficzne $\frac{dE}{dt} = f(E)$ rejestrowane fotograficznie. Po wywołaniu powiększone uzyskany obraz w standardowy sposób i odrysowywano ostatecznie krzywe. Wyniki wpisywano na krzywej mierzone w sposób podany na rys. 1. Nieruchome polarograficzne termistatowane. Wskazania temperatury nie przekraczały 0,1 C. Kapilarna stosowana do pomiarów posiadała następującą charakterystykę: czas wypływu kropli - 2,1 sek., wydatek - 1,8 mg/szk. w 0,1 N roztworze NaOH, przy wysokości słupa rtęci - 50 cm przy zastosowanym obciążeniu elektrycznym.

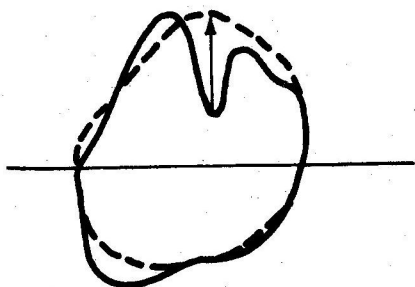
Roztwór termineolu produkcji Hanck przygotowywano w wodzie podwyższając destylowanej. Hamilową rtęć przed użyciem oczyszczano poprzez amalgamowanie z HgO_4 . Odfiltrowanie roztworów przed pomiarem odczekano aż do złączenia.

3. Otrzymane wyniki oraz ich omówienie

Stwierdzono, że termineol w roztworze alkalicznym jest aktywny oscylopolarograficznie (rys. 1). Przejawem tej aktywności jest wartość katodowej gęstości prądu $\frac{dE}{dt} = f(E)$ przy $Q_1 = 0,1$ oraz wartości przy $Q_2 = 0,6$ (gdzie Q oznacza stosunek odciętej danej punktu krzywej do odległości pomiędzy skrajnymi punktami krzywej). Różnica z tych efektów wskazuje na zachodzącą adsorpcję termineolu na powierzchni rtęci, a następujący jest spowodowany desorpcją termineolu z elektrody lub elektrodową redukcją.

Profil zastosowania klasycznej polarografii dla wyjaśnienia mechanizmu tej reakcji nie powiodły się, nie uzyskano w warunkach

eksperymentu fali terpineolu, co może przemawiać za tym, że wcięcie widoczne na krzywej jest spowodowane tylko desorpcją.



Rys. 1. Krzywe oscylopolarograficzne

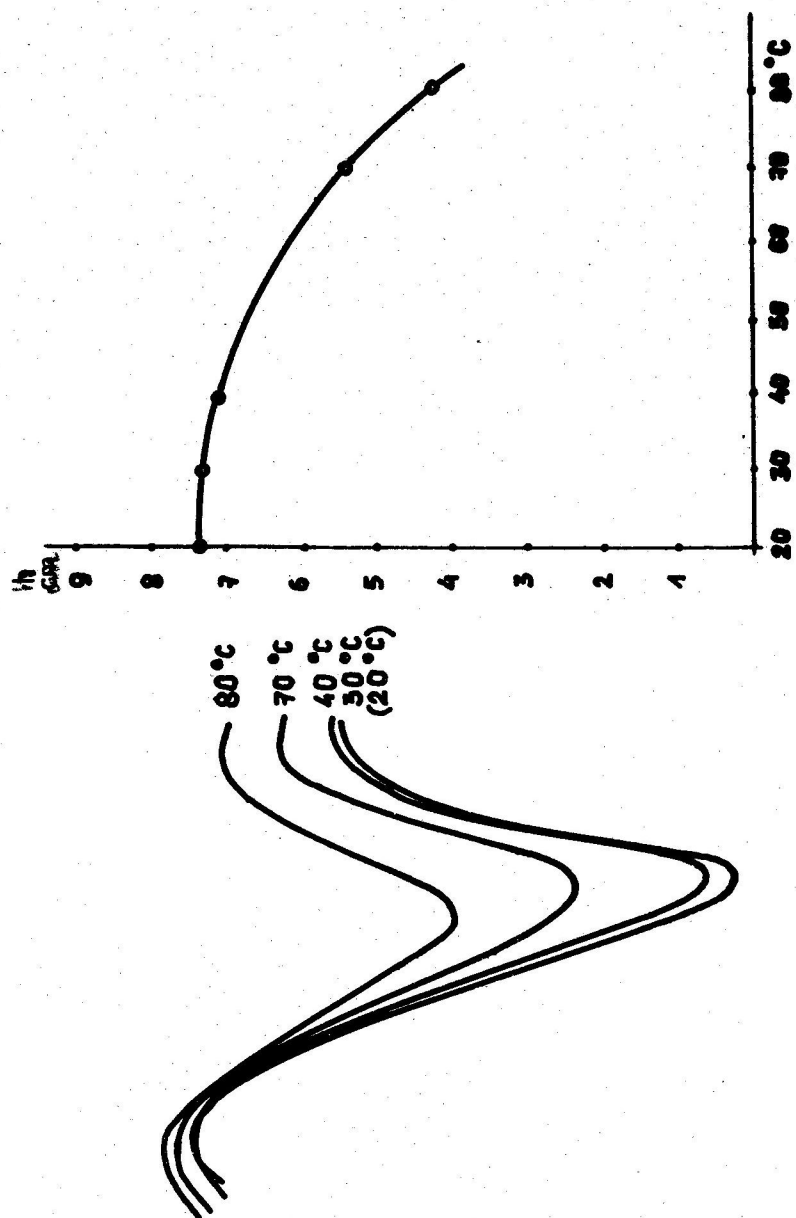
— roztwór podstawowy
--- roztwór zawierający α -terpineol

Niewątpliwie jednak terpineol ulega redukcji, być może w zakresie wyładowania elektrolitu podstawowego lub też reaguje z produktami tego wyładowania, ponieważ na anodowej części krzywej nie obserwuje się symetrycznych do katodowych wcięć wskazujących na odwracalność procesu elektrodowego. Brak wcięcia anodowego przemawiałoby również za tym, że proces zachodzi na powierzchni a nie w warstwie przyelektrodowej.

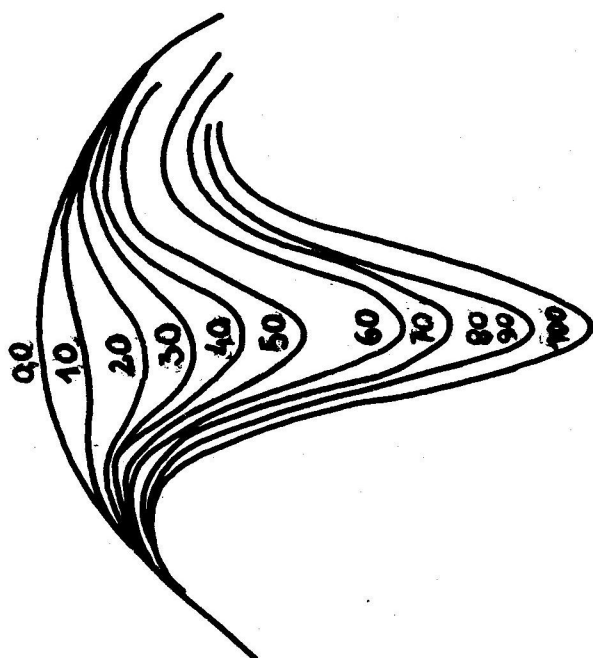
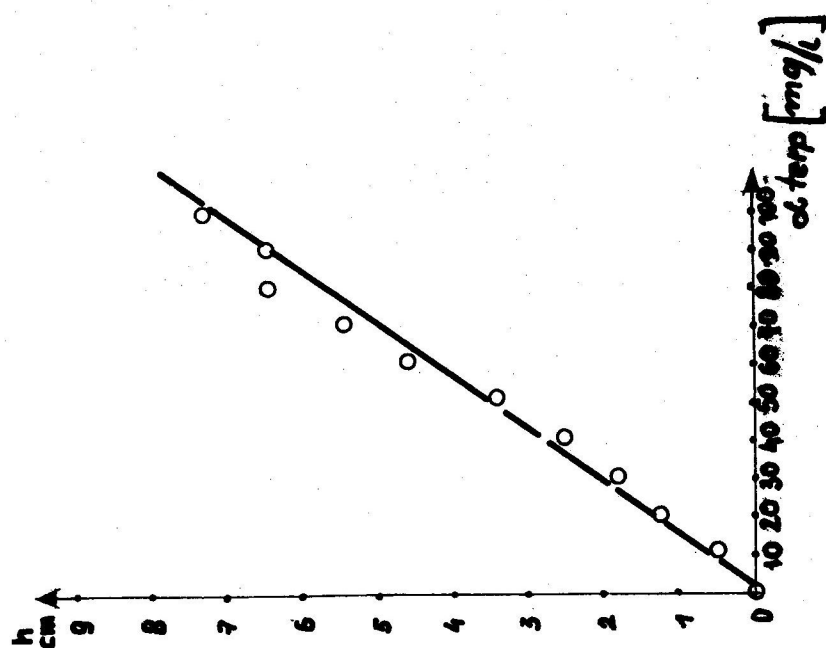
Nieodwracalność redukcji elektrodowej substancji zaadsorbowanych na elektrodzie jest znanym efektem [6]. Niezależnie od natury procesu powodującego wystąpienie katodowego wcięcia zachodzi on dla terpineolu zaadsorbowanego na rtęci. Dodatkowym dowodem, że następuje adsorpcja terpineolu na rtęci jest zależność wcięcia na krzywej od temperatury. Zależność ta jest typowa dla procesów adsorpcyjnych (rys. 2).

Zanik wcięcia na krzywych oscylopolarograficznych dowodzi, że przy podwyższeniu temperatury maleje ilość substancji zaadsorbowanej na elektrodzie i że adsorpcja limituje wielkość prądu płynącego w układzie.

Dalsze próby miały na celu wykorzystanie obserwowanego zjawiska do oznaczenia ilościowego terpineolu w roztworach. W tym celu przyrządzono serie roztworów o zakresie stężeń występujących we flotacji, to jest od 0 do 100 mg/l. Sporządzono zdjęcia oscylopolarograficzne i po powiększeniu krzywych i odrysowaniu wysokości wcię-



Rys. 2. Zależności wcięcia na krzywej oscylograficznej od temperatury (0,1 M NaOH, α -Terp. 100 mg/l)



Rys. 3. Zależności wcięcia na krzywej oscylograficznej od stężenia rozтворów α-terpineolu

cia wykreślono zależność tej wysokości od stężenia roztworów (rys. 3).

Otrzymywany wykres jest linią prostą w przebadanym zakresie stężeń i tym samym może być zastosowany jako prosta kalibracyjna do oznaczania stężenia terpineolu w roztworach.

Wykazanie adsorpcji tak klasycznego spieniacza jakim jest terpineol posiada ważne znaczenie dla zrozumienia procesów zachodzących na powierzchniach mineralnych.

Mechanizm adsorpcji niejonowych związków organicznych na powierzchni rtęci został opracowany przez Frumkina [7]. Adsorpcja tych związków prowadzi do spadku pojemności warstwy podwójnej co wyjaśnia się zmniejszeniem jej grubości spowodowanym wnikaniem w nią cząsteczek zaadsorbowanych i częściowo zmniejszaniem się stałej dielektrycznej. Po osiągnięciu pewnych wartości potencjału w stronę dodatnią i ujemną od potencjału zerowego ustaje wpływ substancji powierzchniowo-czynnej na pojemność. Założenie, że procesy adsorpcyjno-desorpcyjne wpływają na podstawowy akt flotacji, stało się podstawą hipotezy o dynamicznym efekcie współdziałania terpineolu z ksantogenianem we flotacji minerałów siarczkowych [8].

Nie uwzględnianiem tych procesów prawdopodobnie należy tłumaczyć nie zawsze występujący paralelizm pomiędzy flotacją rtęci a jej potencjałem [9].

Ujawniona liniowa zależność wysokości wcięcia na krzywej oscylopolarograficznej od stężenia terpineolu w zakresie koncentracji stosowanych w praktyce flotacyjnej, pozwala na ilościowe oznaczenia i tym samym bezpośredni pomiar adsorpcji tego spieniacza na powierzchniach mineralnych. Opracowanie tego zagadnienia wykracza poza zakres niniejszego opracowania i będzie przedmiotem oddzielnej publikacji.

Wnioski

1. Stwierdzono, że terpineol adsorbuje się na powierzchni rtęci przy jej określonym potencjale, przy dalszym obniżaniu tego potencjału zachodzi desorpcja terpineolu. Znaczenie efektów desorpcji i adsorpcji posiada prawdopodobnie podstawowe znaczenie dla procesu flotacji.
2. Metoda oscyllopolarograficzna pozwala na pomiar stężenia terpineolu i tym samym zmierzenia jego adsorpcji na powierzchni ziarn mineralnych.

LITERATURA

- [1] Leja J., Schulman J.H.: Flotation Theory: Molecular Interactions Between Frother and Collectors at Solid-Liquid-Air Interfaces. Mining Engineering, 1954, 6, 221.
- [2] Schulman J.H., Leja J.: Molecular Interactions at the Solid Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions. Kolloid Zeitschrift, 1954, 136, 107.
- [3] Plaksin I.N., Hazinskaja G.N., Maksimow D.W.: O sovmiestnom diejstwi sobirateliej i pionoobrazowateliej. Obogaszczenie poleznyh iskopajemyh. Izd. Ak. Nauk ZSRR Moskwa 1960.
- [4] Frumkin A.N., Bagocki W.C., Iofa Z.A. i Kabanow B.N.: Kinetyka elektrodnych processow 1952 Moskwa Izd. Mosk. Uniw.
- [5] Borisowa T., Ershler B. i Frumkin A.: I. Fiz. Chim. 1948, 22, 925.
- [6] Majranowski G.C.: Kineticzesskije i kataliticzesskije wožny w Polarografii, izd. Nauka, Moskwa (1966).
- [7] Frumkin A.N.: Trudy fiziczeskoj chimii Instytutu im.Karpowa 4, 56 (1925) 5, 3 (1926).

- [8] Lekki J., Laskowski J. On the dynamic effect of frother - collector cooperation in flotation (w druku)
- [9] Pomianowski A.: Electric Phenomena Accompanying the Process of Flotation Brot II, International Congress Surface Activity London 1957.