

Alojzy RYNCARZ

Instytut Przeróbki Kopalin  
Politechniki Śląskiej, Gliwice

Janusz LASKOWSKI

Zakład Przeróbki Kopalin  
Instytut Chemii Nieorganicznej  
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich  
Politechniki Wrocławskiej

## WPLYW ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA PROCES MIELENIA KWARCU NA MOKRO

### Wstęp

Mielenie mimo rozlicznych zastosowań jest jedną z najmniej wydajnych operacji technologicznych współczesnej techniki. Brach [1] podaje, że w wysoko uprzemysłowionych państwach rozdrabianie pochłania 5-10% produkowanej energii, a badania energetycznej efektywności mielenia piasku kwarcowego [2], rud [3] i węgla [4,5] wskazują, że waha się ona w granicach 10-20%. W przeróbce rud mielenie jest również jednym z najbardziej kosztownych procesów (zarówno pod względem zużycia energii jak i napraw). W związku z tym prowadzi się na całym świecie szerokie badania nad pełnym opanowaniem, usprawnieniem i potanieniem tej ważnej operacji przemysłowej.

Przez wiele lat mielenie traktowano jako proces kontrolowany przez warunki mechaniczne. Do niedawna niewiele uwagi poświęcono wpływowi warunków fizyko-chemicznych środowiska na ten proces. Pionierskimi publikacjami w tym zakresie były prace Rebintera [6,7,8,9], który stwierdził występowanie efektu polegającego na tym, że w obecności substancji powierzchniowo-czynnych obniża się opór mechaniczny ciał stałych na czynniki deformujące. Efekt ten znajduje, lub może znaleźć, zastosowanie wszędzie tam, gdzie technologia produkcji wymaga trwałego odkształcenia ciała stałego. Do chwili obecnej brak jest osiągnięć na skalę przemysłową zwiększenia intensywności mielenia kopalin użytecznych przed ich wzbogacaniem na skutek dodatku odczynników powierzchniowo-czynnych.

Przeprowadzona analiza prac opublikowanych wskazuje, że metody i materiały jakie stosowali poszczególni autorzy w swoich badaniach są mocno zróżnicowane i dlatego po przestudiowaniu wyników tych prac okazuje się, że nie wszystkie spostrzeżenia i wnioski są zgodne [10,11]. Liczna grupa badaczy zajmujących się wpływem substancji powierzchniowo-czynnych na proces mielenia ciał stałych czasem pochopnie i niesłusznie całe zmiany intensywności mielenia przypisuje efektowi Robindera. Efektowi temu nie można przypisywać procesów aglomeracji, peptyzacji, zlepiania lub koagulacji [12].

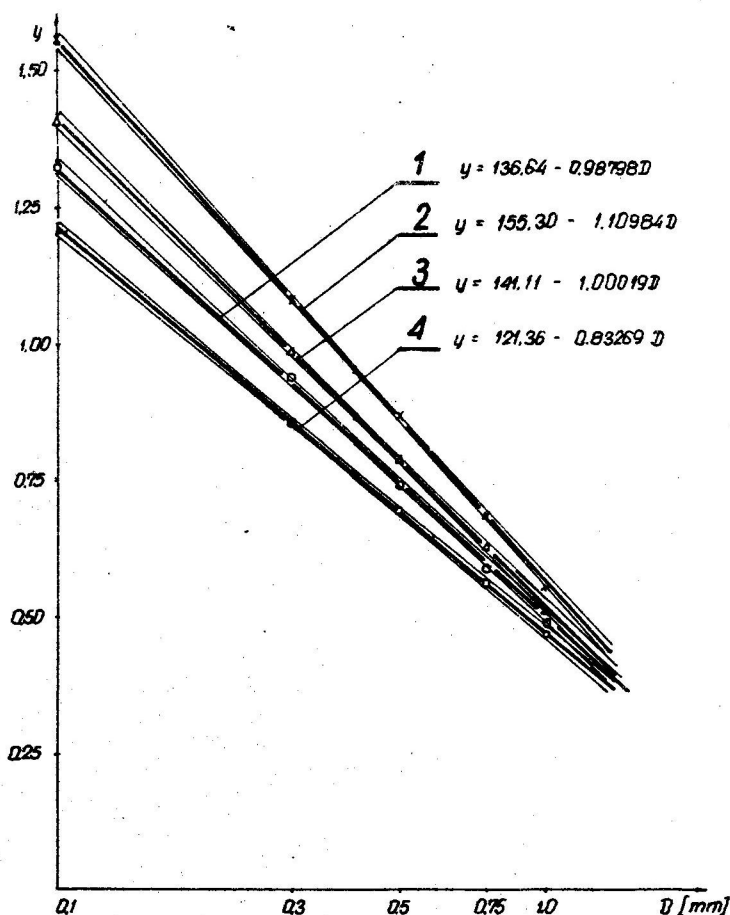
W niniejszej pracy przedstawiliśmy wyniki badań nad wpływem zmian warunków fizyko-chemicznych układu rozdrabniania na proces mielenia kwarcu na mokro, w zakresie flotacyjnych wielkości ziarn. Podjęliśmy również próbę wyjaśnienia, czy takie zmiany korelują z własnościami powierzchniowymi kwarcu, na które dodatek odczynników flotacyjnych wpływa na sposób już poznany.

#### Metodyka badań

Modelem do badań zamieszczonych w pracy był kwarc pochodzący z Gór Izerskich. Pobrano dwie próbki o ciężarze po 300 kg i wielkości ziarn powyżej 100 mm. Próbkę została rozdrobiona trójstopniowo w dwóch laboratoryjnych kruszarkach szczękowych i laboratoryjnej kruszarce młotkowej poniżej 1,5 mm. Do doświadczeń wydzielono próbki o uziarnieniu 1,5 do 0,5 mm. Analizy chemiczne wykazały, że próbka I posiada niższą zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,42%) w porównaniu z próbką II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,87\%$ ). Zawartość innych składników w obu próbkach jest podobna.

Badania procesu mielenia prowadzono w laboratoryjnym młynku kulowym, przygotowanym do doświadczeń cyklicznych. Bęben młyna o objętości 1900 ml wykonany był z porcelany, doświadczenia prowadzono przy prędkościach obrotów  $90 \text{ min}^{-1}$ . Młyn był wypełniony 32 kulami porcelanowymi o średnicy 20 mm i łącznej masie 605 g. Po każdym doświadczeniu sprawdzano masę kul. W przypadku stwierdzenia ubytku masy powyżej 3 g w stosunku do założonej, kule wymieniano na nowe.

Jednorazowe doświadczenie prowadzono z próbą o ciężarze 200 g. Stosowano stały czas mielenia wynoszący 20 min. Wszystkie doświadczenia prowadzono na mokro w stałej ilości cieczy równej 150 ml. pH roztworu mierzono przed i po mieleniu. Zmielony materiał w całości przesiewano na laboratoryjnych sitach o otworach 0,102; 03; 0,49; 0,75; 1,02 mm oznaczając wychody poszczególnych klas.



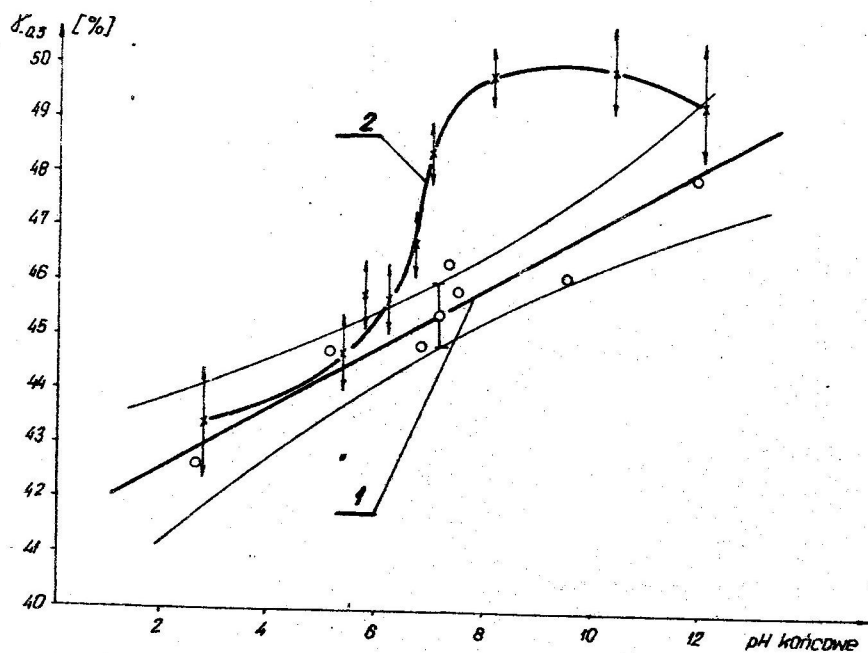
Rys. 1. Skład ziarnowy próby kwarcu II po mieleniu w wodnych roztworach dodecyloaminy o stężeniu  $10^{-3}$  mol/l w układzie RRB; 1 -  $pH_k = 2,65$ ; 2 -  $pH_k = 6,75$ ; 3 -  $pH_k = 7,90$ ; 4 -  $pH_k = 10,70$

Składy ziarnowe produktów mielenia wykreślano w układzie RRB (Rosina, Rammlera, Benneta). Stwierdzono, że uzyskane wyniki dają się opisać w badanym zakresie wielkości zależnościami liniowymi. Zgodnie z zasadami matematyki statystycznej dla linii tych wyznaczonych równaniem najmniejszych kwadratów obliczono przedział ufności, co nanoszono na układ RRB. Na rys. 1 podano przykładowo wyniki mielenia kwarcu II w wodnych roztworach dodecyloaminy o stężeniu  $10^{-3}$  mol/l w układzie RRB wraz z równaniami prostych najmniejszych kwadratów i przedziałami ufności. Aby nie zmniejszyć czytelności wykresu przedstawiono go tylko dla czterech wartości pH końcowego. Z tak sporządzonych wykresów odczy-

tywano przedziały ufności dla wielkości ziarn 0,5 mm i nanoszono w postaci strzałek na wykresy przedstawiające wyniki doświadczeń.

### Wyniki pomiarów i ich omówienie

Wpływ pH końcowego na intensywność mielenia kwarcu I w wodnym roztworze chlorowodoru dodecyloaminy o stężeniu  $10^{-3}$  mol/l w porównaniu z mieleniem w wodzie destylowanej podano na rys. 2. Krzywa 1 wskazuje, że intensywność mielenia w wodzie destylowanej rośnie prostoliniowo wraz ze zmianą pH od kwaśnego do alkalicznego. Otrzymane zależności wskazują, że dodatek chlorowodoru dodecyloaminy wyraźnie podnosi efektywność mielenia kwarcu I w zakresie pH 7 do 11.



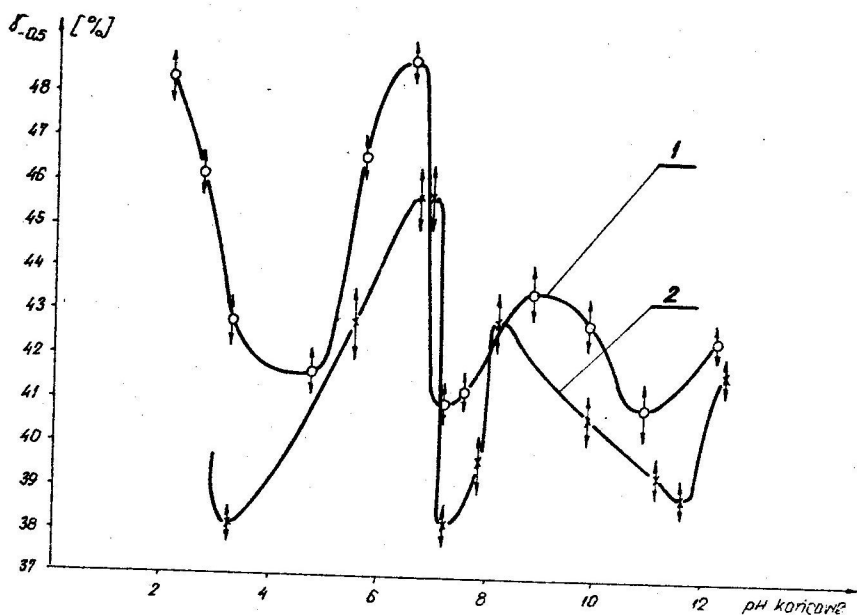
Rys. 2. Wpływ pH końcowego roztworu chlorowodoru dodecyloaminy o stężeniu  $10^{-3}$  mol/l na wychód klasy  $-0,5$  mm w procesie mielenia kwarcu I: 1 - woda destylowana; 2 - chlorowodorek dodecyloaminy  $c = 10^{-3}$  mol/l

Z literatury wiadomo np. [13,14], że potencjał  $\xi$  przyjmuje dla kwarcu wartości zbliżone do zera w pobliżu pH 2, a następnie rośnie ze wzrostem pH, aby w obszarze alkalicznym utrzymywać się na stałym poziomie. Porównanie tej zależności z krzywą 1, rys. 2, nasuwa przypuszczenie, że kwarc jest najtrudniej rozdrabialny w zakresie pH silnie kwaś-

nego, czyli wtedy, gdy powierzchnia posiada ładunek elektryczny zbliżony do zera. Wzrost pH powoduje zwiększenie potencjału  $\xi$  i intensywności mielenia.

Zależność otrzymana na rys. 2 (krzywa 2) w pełni odpowiada doświadczeniom flotacyjnym Fuerstenau'a [15]. Stwierdził on brak adsorpcji dodecyloaminy na powierzchni kwarcu w zakresie pH 3 do 7-8, tj. wtedy, gdy proces mielenia kwarcu I w wodzie destylowanej i wodnym roztworze dodecyloaminy przebiega identycznie. W przedziale pH, w którym intensywność mielenia kwarcu I w wodnym roztworze dodecyloaminy wzrasta w porównaniu z mieleniem w wodzie destylowanej, Fuerstenau stwierdził gwałtowny wzrost adsorpcji dodecyloaminy na kwarcu.

Na rys. 3 podano wyniki dla kwarcu II surowego (krzywa 2) i czyszczonego w HCl (krzywa 1), w zależności od pH końcowego. Z rysunku wiadać, że próbka kwarcu II surowego posiada dwa optima intensywności mielenia; pierwsze lepiej zaznaczone w roztworach słabo kwaśnych oraz drugie słabiej widoczne w przedziale pH 8-9.



Rys. 3. Wpływ pH końcowego na wychód klasy -0,5 mm w procesie mielenia kwarcu II w wodzie destylowanej: 1 - mielenie kwarcu czyszczonego w HCl; 2 - mielenie kwarcu surowego

Wykonując badania wpływu pH na proces mielenia próbki kwarcu II uprzednio czyszczonego przez trawienie w kwasie solnym, zaobserwowano wzrost efektywności mielenia (w porównaniu z mieleniem kwarcu II bez

trawienia w HCl). Zakresy pH, w których intensywność mielenia wzrasta i maleje, nie zmieniają się jednak po trawieniu w HCl.

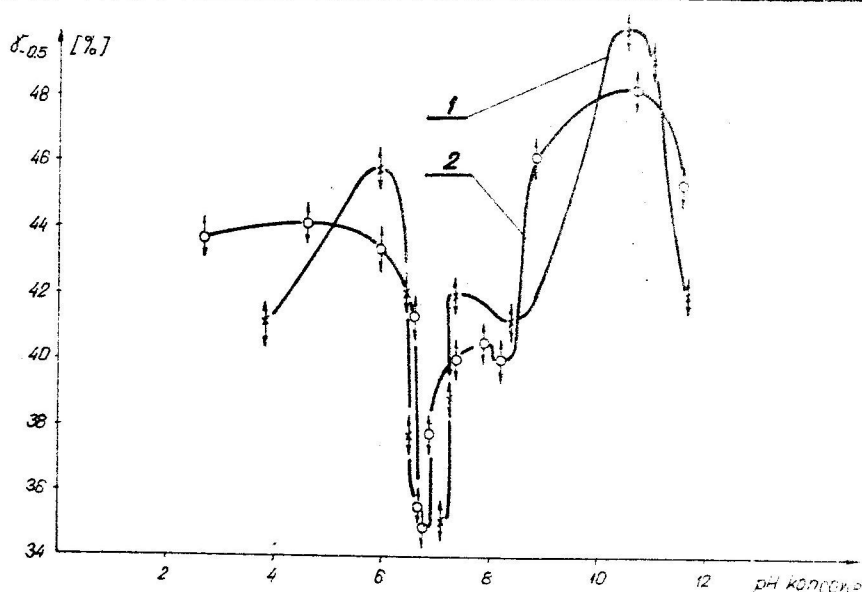
Analiza chemiczna próbki kwarcu II wskazuje, że zanieczyszczony jest on głównie związkami żelaza. Trawienie w roztworach kwasu solnego usuwa żelazo tylko z powierzchni kwarcu obniżając zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ogólnej masie nieznacznie z 0,87 do 0,78%. Dlatego przebieg zmian intensywności mielenia kwarcu II poddanego obróbce kwasem solnym jest prawie taki sam jak próby nie poddane działaniu HCl. Obserwowany na rys. 3 wzrost intensywności mielenia kwarcu czyszczonego (w porównaniu z nieczyszczonym) w prawie całym zakresie pH może być spowodowany dodatkowymi defektami siatki krystalicznej, wywołanymi wytrawieniem z odkrytej powierzchni pewnej ilości związków żelaza.

Oznaczono ilość żelaza rozpuszczającą się podczas mielenia w wodzie. Największe stężenie żelaza stwierdzono po mieleniu w roztworach kwaśnych (około  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l). W zakresie pH obojętnym i alkalicznym stężenie jonów żelaza w roztworze jest stałe i nie jest niższe niż  $10^{-5}$  mol/l.

Mac Kenzie [16] badając wpływ jonów żelaza na wartość potencjału kwarcu stwierdził, że stężenie jonów żelaza w wodnych roztworach wyższe od  $5,7 \cdot 10^{-5}$  mol/l wpływa na zmianę potencjału dzeta kwarcu na dodatni w zakresie pH 2-7 oraz powstanie drugiego punktu izoelektrycznego w pobliżu pH = 7,5. Badania te tłumaczą odmienny charakter krzywych mielenia próby kwarcu II i kwarcu I. Przedziały najniższej intensywności mielenia próby kwarcu II pokrywają się z obszarami pH, w których powierzchnia kwarcu w obecności odpowiedniej ilości jonów żelaza posiada najmniejszy ładunek elektryczny. W zakresach wysokiej wartości potencjału dzeta powierzchni kwarcu, obserwowana jest maksymalna intensywność mielenia.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność wyników mielenia próbki kwarcu II w wodnych roztworach butyloaminy i dodecyloaminy o stężeniu  $10^{-3}$  mol/l od pH. Widać, że długość łańcucha węglowodorowego w rodniku amin nie ma zasadniczego wpływu na przebieg podanej zależności. Doświadczenie wykazało dwa przedziały wysokiej efektywności mielenia; pierwszy mniej zaznaczony w kwaśnym zakresie pH, drugi bardziej widoczny w granicach pH 10-12. W przedziałach tych intensywność mielenia kwarcu II jest nieznacznie wyższa w wodnych roztworach butyloaminy. Dla obydwu badanych odczynników obserwuje się jeden wyraźny obszar gorszych wyników mielenia w środowisku neutralnym.

Brak wpływu długości łańcucha węglowodorowego w rodniku amin na proces mielenia świadczy o tym, że nie zależy on od wtórnych efektów

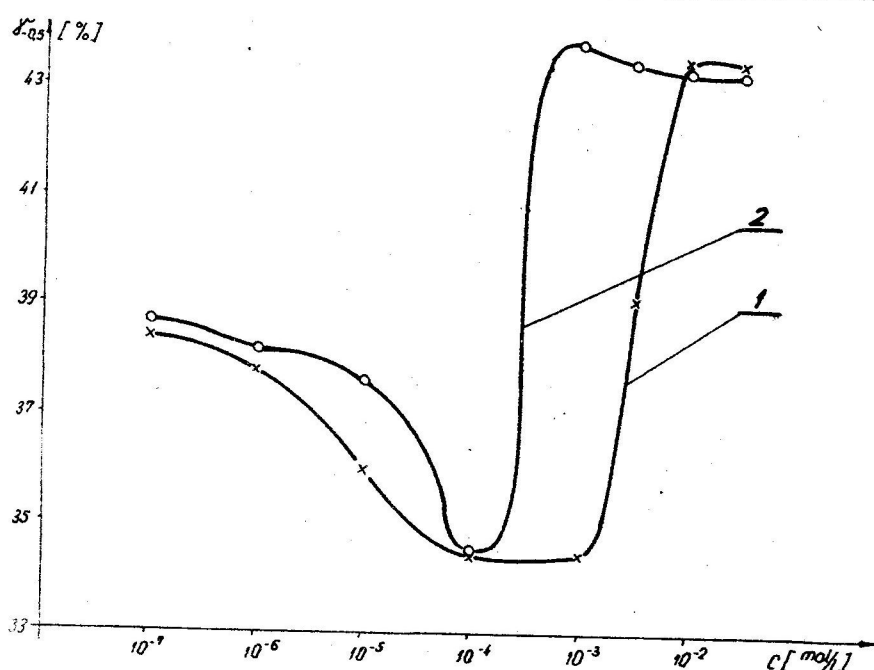


Rys. 4. Wpływ pH na wychód klasy -0,5 mm w procesie mielenia kwarcu II w wodnych roztworach: 1 - butyloaminy  $c = 10^{-3}$  mol/l; 2 - dodecyloaminy  $c = 10^{-3}$  mol/l

związanych z hydrofobizacją. Pierwsze maksimum na krzywej mielenia w zakresie pH 5-6,5 odpowiada przedziałowi maksymalnej intensywności mielenia kwarcu II w czystej wodzie, podanym na rysunku 3. Wprowadzenie amin do kwaśnych roztworów nie wpłynęło na zmianę przebiegu procesu mielenia. Drugie maksimum na krzywej mielenia odpowiada zakresowi najwyższej adsorpcji amin na kwarcu - zgodnie z tym, co podaje Fuerstenau [15].

Wpływ stężenia wodnych roztworów dodecyloaminy na proces mielenia próby kwarcu II w pH początkowym równym około 6,40 i 10,95 przedstawiono na rys.5. Widać, że optimum mielenia zależne jest od stężenia odczynnika i wartości pH roztworu. Dla pH = 6,40 optimum jest osiągane przy stężeniach dodecyloaminy bliskich  $10^{-2}$  mol/l, podczas gdy dla pH = 10,95 optimum jest osiągane przy stężeniach znacznie niższych rzędu  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Li i de Bruyn [17] stwierdzili, że na wartość potencjału  $\xi$  poza pH istotny wpływ ma również stężenie wodnych roztworów dodecyloaminy. W pH naturalnym wartość zerowa  $\xi$  jest osiągana przy stężeniu dodecyloaminy wynoszącym około  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, a w pH 11 przy stężeniu około  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Punkty te w przybliżeniu odpowiadają zakresom najmniejszej efektywności mielenia kwarcu II na rysunku 5. Przy wyższych stężeniach, kiedy to przy pomiarach potencjału  $\xi$  zawsze obserwowano zmianę



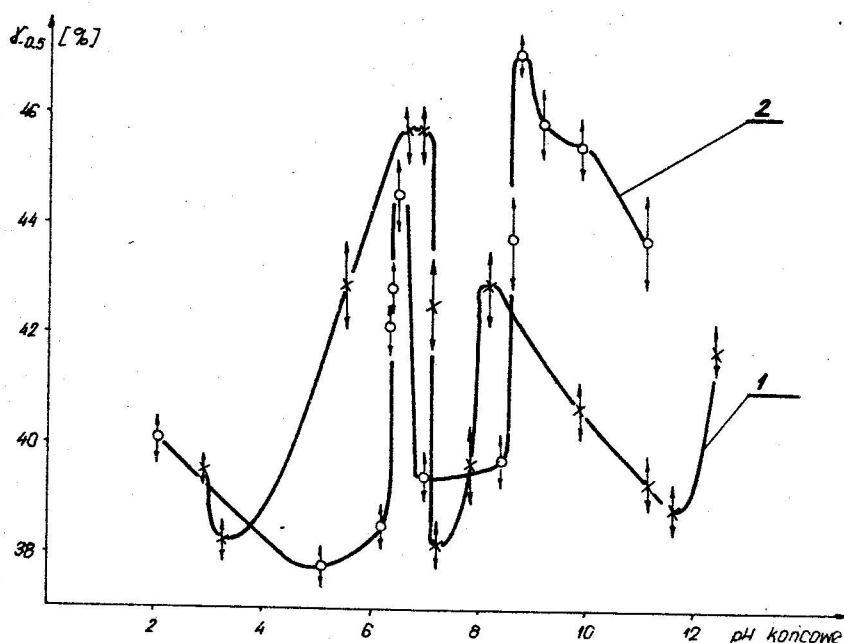
Rys. 5 Wpływ stężenia dodecyloaminy i pH początkowego na wychód klasy -0,5 mm w procesie mielenia kwarcu II; 1 - pH = 6,40; 2 - pH = 10,95

ładunku na dodatni obserwuje się gwałtowną poprawę wyników mielenia.

Wyniki mielenia próby kwarcu II o mniejszej czystości w roztworach wody destylowanej i  $\alpha$ -terpineolu o stężeniu 180 mg/l przedstawiono na rys. 6. Porównanie otrzymanych zależności wskazuje, że dodatek  $\alpha$ -terpineolu wyraźnie wpływa na podwyższenie efektywności mielenia w stosunku do wyników otrzymanych bez odczynników szczególnie w roztworach alkalicznych.

Wiadomo, że wartość potencjału dzeta dla kwarcu przyjmuje dość wysokie wartości ujemne w alkalicznym zakresie pH. Lekki i Filipski [18] wykazali, że  $\alpha$ -terpineol adsorbuje się na powierzchni rtęci przy ujemnych potencjałach tej powierzchni. Lekki i Laskowski [19] pokazali ponadto, że na chalkozynie adsorpcja terpineolu zachodzi przy potencjałach  $\zeta$  wynoszących od -10 do -50 mV. Jest zatem prawdopodobne, że i na kwarcu adsorpcja  $\alpha$ -terpineolu ma miejsce przy ujemnych potencjałach tej powierzchni, tzn. wtedy, kiedy proces mielenia kwarcu II w wodnym roztworze zachodzi najlepiej.





Rys. 6. Wpływ pH końcowego na wychód klasy  $-0,5$  mm w procesie mielenia kwarcu II: 1 - w wodzie destylowanej; 2 - w roztworze -terpineolu o stężeniu 180 mg/l

#### Podsumowanie

Przeprowadzone porównanie wyników mielenia kwarcu w młynku kulowym ze znanymi własnościami powierzchniowymi tego minerału wskazuje, że istnieje między tymi wielkościami korelacja. Punktem i.e.p. powierzchni kwarcu wydają się odpowiadać najmniej sprzyjające warunki mielenia w wodzie. W takich warunkach wartości potencjału elektrokinetycznego równa jest zero, pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, adsorpcja jonów i zwilżalność osiągają minimum, a napięcie powierzchniowe (energia powierzchniowa), kąt skrajny i twardość osiągają wartości maksymalne.

Najbardziej przekonujące są wyniki z aminami, których wpływ na mielenie uwidacznia się tylko w zakresach alkalicznych dokładnie potwierdzając zależności uzyskane we flotacji przez Fuerstenau'a [15]. Wpływ żelaza widoczny przy porównaniu zachowania się w procesie mielenia dwóch próbek kwarcu o różnych zawartościach żelaza, jest również zgodny z tym wszystkim, co jest wiadome o wpływie tych jonów na własności powierzchniowe kwarcu.

Badania wpływu zbieraczy anionowych i kationowych na proces mielenia kwarcu wskazują, że przebieg tego procesu ulega zmianie wtedy, gdy zachodzi adsorpcja tych odczynników. Jak to widać dla amin, adsorpcja ta może prowadzić do obniżenia wychodu ziarn drobnych (w małych stężeniach, gdy potencjał dzeta osiąga prawdopodobnie wartości bliskie zera), a także może poprawiać ten proces przy wyższych stężeniach (gdy  $\zeta$  osiąga wysokie wartości dodatnie).

Mieszanie kwarcu i wody w młynku kulowym można traktować jako dwufazowy układ dyspersyjny. W takim układzie może zachodzić proces łączenia się pojedynczych ziarn kwarcu w większe zespoły, na skutek zmniejszania sił elektrostatycznego odpychania (koagulacja). Wiadomo, że proces ten zachodzi najlepiej gdy powierzchnia ziarn nie posiada ładunku elektrycznego. W związku z tym, że przedziały najniższej efektywności mielenia kwarcu w wodzie odpowiadają zakresom niskich wartości potencjału dzeta powierzchni kwarcu nasuwa się przypuszczenie, że także wtórny proces koagulacji może być przyczyną obniżenia intensywności procesu mielenia. Przeprowadzone doświadczenia nie pozwalają rozstrzygnąć, czy wzrost efektywności mielenia następuje w wyniku adsorpcyjnego obniżenia twardości kwarcu, czyli był wynikiem efektu Rebintera, czy też był spowodowany efektami wtórnymi. Pewnym natomiast jest, że istnieje zależność pomiędzy procesem rozdrabniania kwarcu na mokro a ładunkiem elektrycznym powierzchni kwarcu i że największy wpływ na proces mielenia kwarcu mają jony i produkty ich hydrolizy jako czynniki determinujące ładunek elektryczny powierzchni.

#### LITERATURA

- 1 BRACH J.: Hipoteza "wielkości pracy kruszenia" w procesach rozdrabniania ciał kruchych i jej dalsze rozwinięcie. Przegląd Mechaniczny, XXIV, 1965, 65.
- 2 SCHELLINGER A.K.: A calorimetric method for studying grinding in a tumbling medium. Mining Engineering, 3, 1951, 518.
- 3 SCHELLINGER A.K., LALKAKA R.D.: Approximation of the energy efficiencies of commercial ball mills by the energy ballance method. Mining Engineering, 3, 1951, 523.
- 4 BOWN R.W.: Energy distribution in pulverizing. Trans. Inst. Min. Metall., Section C, 75, 1966, 173.
- 5 HIORNS F.J.: Energy conversion in milling. Dechema Monographie, 57, 1966, 165.

- 6 REBINDER P.A.: Jubilejnyj sbornik poswjaszczennij tridcatiletiju wielikoj aktiabrskoj rewolucji. Izd. AN SSSR, Moskwa 1947.
- 7 REBINDER P.A., SRAJNER A., ZIGAC K.F.: Hardness reducers in drilling. AN SSSR, Moskwa 1944. Tłum. Council for Scientific and Industrial Research, Melbourne 1948.
- 8 REBINDER P.A.: Powierzchnostno -aktywnyje wieszczestwa i ich primienienie. Chimicheskaja nauka i promyszlennost, 4, 1959, 554.
- 9 REBINDER P.A.: Zur physicalisch-chemischen Mechanik disperser Systeme in der Aufbereitung und in anderen technischen Gebieten. Freiburger Forschungshefte, Leipzig, A392, 1966, 61.
- 10 SOMASUNDARAN P., LIN J.: Effect of the nature of environment on comminution processes. Ind. Eng. Chem. Process. Develop., 11, 1972, 321.
- 11 RYNCARZ A., LASKOWSKI J.: Effekt Rebintera a wpływ odczynników flotacyjnych na proces mielenia. XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice, 1973.
- 12 LOCHER F.W., SEEBACH H.M.: Influence of adsorption on industrial grinding. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, No 2, 1972, 190.
- 13 SHERGOLD H.L., MELLGREN O.: Concentration of minerals at the oil water interface. Transactions Society of Mining Engineers AIME, 247, 1970, 149.
- 14 LASKOWSKI J., KITCHENER J.A.: The hydrophilic-hydrophobic transition in silica. Journal of Colloid and Interface Science, 29, 1969, 670.
- 15 FUERSTENAU D.W.: Correlation of contact angles, adsorption density, zeta potentials and flotation rate. Mining Engineering, 9, 12, 1957, 1365.
- 16 Mac KENZIE J.M.W.: Zeta potential of quartz in the presence of ferric iron. Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME, 235, 1966, 82.
- 17 LI H.C., de BRUYN P.L.: Electrokinetic and adsorption studies on quartz. Surface Science, 5, 1966, 203.
- 18 LEKKI J., FILIPSKI J.: Pomiar adsorpcji terpineolu. IX Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice, 1970.
- 19 LEKKI J., LASKOWSKI J.: On the dynamic effect of frothercollector-jonit action in flotation. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, 80, 1971, 179.