

Józef STACHURSKI
Tadeusz FIJAŁ
Józef WYPASEK

Instytut Przeróbki i Wykorzystania
Surowców Mineralnych, AGH

WPLYW WYBRANYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA PROCES MIELENIA RUDY SIARKOWEJ

1. Wstęp

Układ, w którym zachodzi proces mielenia ciał stałych charakteryzuje się różnorodnością i złożonością skomplikowanych zjawisk powierzchniowych oraz krótkotrwałymi naprężeniami i gwałtownymi zmianami odkształceń przy równoczesnym szybkim ruchu rozdrabniających składników.

Proces redukcji wielkości cząstek, powodujący utworzenie nowej powierzchni zachodzi na skutek rozrywania wiązań chemicznych, pomiędzy elementami budującymi strukturę krystaliczną minerału. W wielu przypadkach stadia rozwoju procesu rozrywania wiązań chemicznych minerału można przyspieszyć poprzez pewne czynniki, zmieniające własności międzycząsteczkowego układu, w którym przebiega proces mielenia ciał stałych [1,4,5,6].

Wielu autorów [1,10,11] zajmujących się problemami mielenia ciał stałych stwierdza wyższą wydajność procesu w obecności dodatków związków powierzchniowo-czynnych.

Tego rodzaju efekty wykorzystano w niektórych przemysłach, a w szczególności w przemyśle cementowym [11-13].

Istnieje kilka teorii, które starają się wyjaśnić rolę i mechanizm działania substancji powierzchniowo-czynnych w procesie mielenia ciał stałych. Pierwsza jako najstarsza zwana "efektem Rebintera" wysuwa hipotezę, która mówi, że obniżenie twardości ciał stałych jest wynikiem redukcji swobodnej energii powierzchniowej, wywołanej adsorpcyjnym działaniem substancji powierzchniowo-czynnej [1-3].

Drugą teorię znacznie doskonalszą opracował A.R.C. Westwood [7-10]. Stwierdza on, że zajście tego zjawiska jest uzależnione od wywołanych zmian w stanie elektronowym powierzchni oraz defektów i centrów aktywnych rozmieszczonych na powierzchni ciała stałego. Dyslokacje i defekty powierzchniowe oddziałują w sposób specyficzny względem siebie, tym samym regulują ich ruchliwość. Procesy te decydują o twardości ciała stałego.

Niektórzy autorzy tłumaczą efekt wzrostu intensywności mielenia rozpuszczaniem i reakcją chemiczną minerałów. Wiadomo bowiem, że elektrochemiczne własności międzyfazowe minerał - roztwór wodny mogą wpłynąć na fizykochemiczne własności rozpuszczania i reakcje minerałów.

Nadmienić należy, że za hipotezę Westwooda wypowiada się wielu autorów m.in. L.H. Robinson [14].

L.H. Robinson [14] zajmował się wpływem środowiska i zachowaniem się wapienia podczas wiercenia. Wykazał on, że redukcja wolnej energii powierzchniowej nie odgrywa zasadniczego znaczenia na postęp wiercenia w niemetalicznych ciałach stałych.

W.A. Weyl [15] wykazał, że energia powierzchniowa ciała stałego może być zredukowana poprzez zmiany strukturalne, jakie wywołuje polaryzacja jonów na powierzchni. Na zmiany w twardości ciał stałych mogą wpłynąć również takie czynniki, jak miejscowa korozja, powierzchniowa niejednorodność i zmiany na powierzchni ciała stałego wywołane przez reakcje chemiczne itp.

W niniejszej pracy podjęto badania laboratoryjne nad intensyfikacją procesu mielenia rudy siarkowej przy zastosowaniu niektórych związków chemicznych, spełniających rolę odczynników flotacyjnych w procesie flotacji rudy siarkowej.

2. Część doświadczalna

Obiektem badań nad intensywnością mielenia była ruda siarkowa o ustalonym uziarnieniu od 10 - 0,1 mm, pochodząca z kopalni siarki "Machów". Wstępne badania tego problemu zostały przeprowadzone na dwóch rodzajach rudy (ruda I i ruda II), różniących się tylko zawartościami siarki. Jako skałę płonną, rudy posiadały kalcyt. Skład ziarnowy wraz z zawartościami siarki w poszczególnych klasach ziarnowych badanych rud zawiera tabela 1.

Do doświadczeń z każdej rudy pobierano 500 g próbki w taki sposób, aby udział poszczególnych klas ziarnowych był proporcjonalny do wychodu danej klasy badanego materiału.

T a b e l a 1

Klasa ziarnowa [mm]	Ruda I		Ruda II	
	wychód γ %	zawartość siarki λ %	wychód γ %	zawartość siarki λ %
10 - 5	62,41	19,32	66,2	21,0
5 - 2	23,32	19,82	15,1	26,8
2 - 1	8,93	21,32	12,7	38,5
1 - 0,1	5,34	23,42	6,0	42,4
10 - 0,1	100,00	$\alpha_{gr}=19,83$	100,00	$\alpha_{gr}=25,4$

Tak pobrane próbki materiału o ustalonym zawsze uziarnieniu poddawano operacji mielenia w porcelanowym młynku kulowym o następujących parametrach: średnica młynka 230 mm, pojemność 5,5 dcm³, liczba obrotów 60 obr/min. Elementami mielącymi były kulki porcelanowe o średnicy 20mm i łącznym ciężarze 1500 g. Czas mielenia był stały i wynosił 30 min. Po tym czasie mielenia produkt mielenia rozsiewano na mokro przy użyciu sita o wymiarach oczek 0,1 mm. Uzyskane produkty przesiewania suszono i ważono, a następnie określono w nich zawartość siarki.

Wzrost intensywności mielenia rudy określono na podstawie procentowego wagowego wychodu klasy ziarnowej poniżej 0,1 mm ($\gamma - 0,1$), zawartości siarki ($\lambda - 0,1$), i jej uzysku $\epsilon - 0,1$ w tej klasie ziarnowej.

W celu pełniejszego scharakteryzowania procesu mielenia wprowadzono, w oparciu o powyższe dane następujące wskaźniki:

$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_1 - \gamma_0}{\gamma_0} \cdot 100\% \quad //$$

gdzie: K_{γ} - wskaźnik efektywności mielenia,

γ_1 - procentowy wagowy wychód klasy ziarnowej poniżej 0,1 mm dla mielenia z dodatkami odczynników chemicznych,

γ_0 - procentowy wagowy wychód klasy ziarnowej poniżej 0,1 mm przy mieleniu bez dodatku odczynników chemicznych.

$$K_{\lambda} = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100\% \quad /2/$$

- gdzie: K_{λ} - wskaźnik selektywności mielenia,
 λ_1 - procentowa zawartość siarki w produkcie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm dla mielenia z dodatkami odczynników chemicznych,
 λ_0 - procentowa zawartość siarki w produkcie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm bez dodatku odczynników chemicznych.

oraz:

$$K_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \cdot 100\% \quad /3/$$

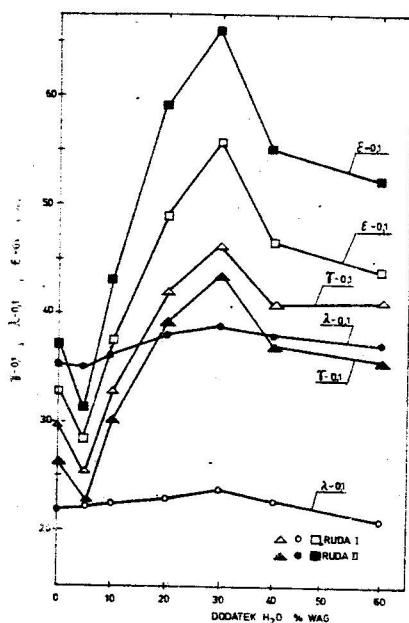
- gdzie: K_{ε} - wskaźnik przyrostu uzysku siarki,
 ε_1 - procentowy uzysk siarki w produkcie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm dla mielenia z dodatkiem odczynników chemicznych,
 ε_0 - procentowy uzysk siarki w produkcie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm dla mielenia bez dodatku odczynników chemicznych.

Badania rozpoczęto od określenia wpływu ilości wody destylowanej na proces mielenia rudy siarkowej. Wyniki uzyskane z doświadczeń zamieszczono dla obu rodzajów rud na rys. 1. Uwidocznione wyniki w postaci wykresów na rys. 1 pokazują zależności wychodu klasy poniżej 0,1 mm, zawartości i uzysku siarki w produkcie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, od ilości dodawanej wody do procesu mielenia badanych rud.

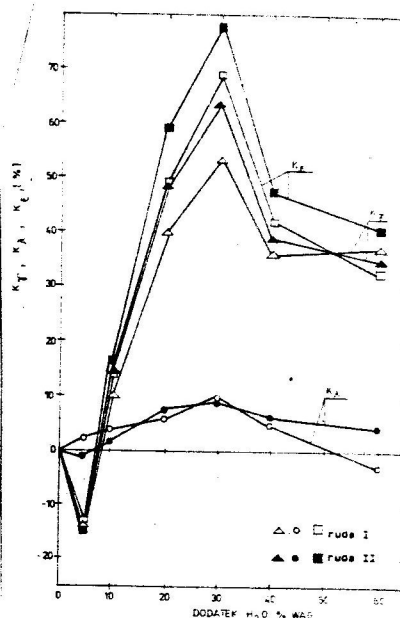
Korzystając z powyższych wyników obliczono wskaźniki K_{χ} , K_{λ} i K_{ε} za pomocą wzorów 1, 2 i 3, przyjmując za punkt odniesienia dane uzyskane z mielenia bez dodatku wody: dla rudy I, wychód $\chi_0 = 29,96\%$, zawartość siarki $\lambda_0 = 21,8\%$ i uzysk siarki $\varepsilon_0 = 32,94\%$. Podobnie dla rudy II $\chi_0 = 26,52\%$, $\lambda_0 = 35,6\%$ i $\varepsilon_0 = 37,17\%$. Funkcyjne zależności K_{χ} , K_{λ} i K_{ε} od ilości dodawanej wody ilustrują wykresy zamieszczone na rys. 2.

Z danych zamieszczonych na wykresach (rys. 1 i 2) można wysunąć wniosek, że najlepsze efekty mielenia badanych rud I i II uzyskuje się w obecności wody w ilości ok. 30% wagowych.

Przy stosowaniu mniejszej ilości wody otrzymuje się obniżenie wskaźników K_{χ} , K_{λ} i K_{ε} , a nawet przy 5% ilości wody uzyskuje się efekt gorszy niż przy mieleniu na sucho. Zjawisko to należy tłumaczyć zdolnością cząstek rudy do tworzenia agregatów, które oblepiają kule,



Rys. 1. Zależność wychodów, zawartości siarki oraz uzysków w klasie poniżej 0,1 mm od ilości dodawanej wody do młyna, przy mieleniu rud I i II



Rys. 2. Zależność wskaźników K_A , K_λ i K_ϵ od ilości dodawanej wody do młyna, przy mieleniu rud I i II

tym samym utrudniają proces mielenia. Efektywność mielenia spada również przy większych ilościach wody powyżej 30% H_2O (rys. 1 i 2). Zjawisko to związane jest m.in. ze zmianą własności fizycznych układu, oraz ze zmianą charakteru pracy młyna.

Porównując obie badane rudy z punktu widzenia selektywności mielenia należy stwierdzić, że ruda uboższa (ruda I) o średniej zawartości siarki 19,83% jest rudą trudniej wzbogacalną w siarkę w klasach drobnych, niż ruda bogatsza (ruda II) o średniej zawartości siarki 25,4%. Świadczy o tym przyrost zawartości siarki w klasie poniżej 0,1 mm przy mieleniu z dodatkiem 30% ilości wody. Z tego też powodu dalsze badania tego problemu dotyczyły wyłącznie rudy I wykazującej niski przyrost siarki w klasie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, podczas jej mielenia. Jako optymalną ilość wody dla każdego doświadczenia przyjęto dodatek 30% wag. wody.

2.1. Wpływ odczynników flotacyjnych na proces mielenia rudy siarkowej

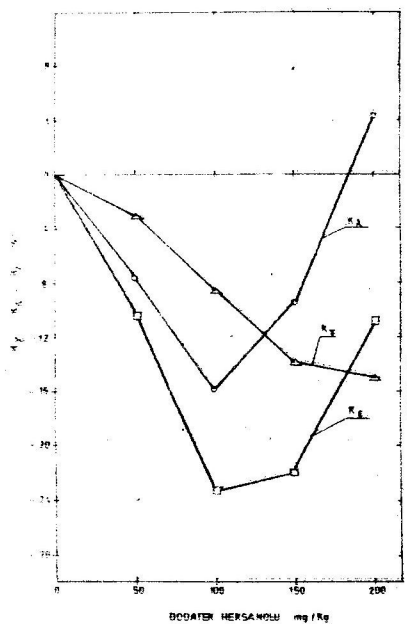
W tej serii doświadczeń podjęto badania nad określeniem wpływu związków pianotwórczych (heksanol i flotanol SW), oraz zbieraczy apo-

larnych (dekan i olej napędowy). Flotanol SW otrzymywany jest przy produkcji estrów i wyższych alkoholi. Jest on mieszaniną wysokowrzących hydroksyaldehydów, acetalu i estrów. Flotanol SW jest dobrym odczynnikiem pianotwórczym przy flotacji rudy siarkowej.

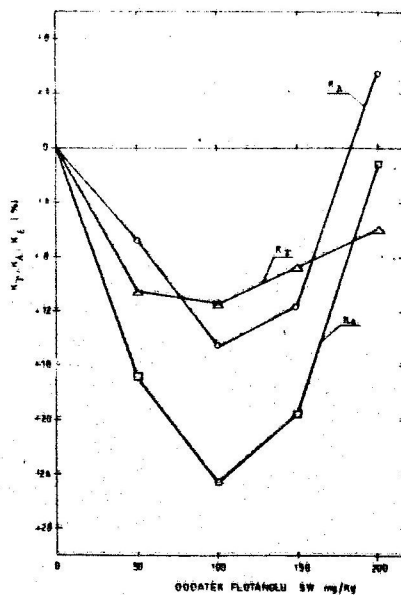
Ponadto zastosowano do badań zbieracze jonowe takie jak: chlorowodorek dodecyloaminy i dodecylosiarczan sodu. Wyniki uzyskane z badań wpływu ilości stosowanych odczynników na proces mielenia rudy siarkowej zawiera tab. 2.

Korzystając z powyższych danych obliczono (wzór 1,2 i 3) wskaźniki K_d , K_p i K_e dla poszczególnych doświadczeń przyjmując za punkt odniesienia dane uzyskane z mielenia rudy siarkowej z dodatkiem 30% wagowych wody $\lambda_0 = 46,20\%$, $\lambda_0 = 23,9\%$ i $\epsilon_0 = 55,68\%$ (rys.1).

Zależności wskaźników efektywności, selektywności i przyrostu uzysku siarki od zużycia odczynników w procesie mielenia rudy, ilustrują wykresy przedstawione na odpowiednich rysunkach (rys. 3,4,5 i 6).



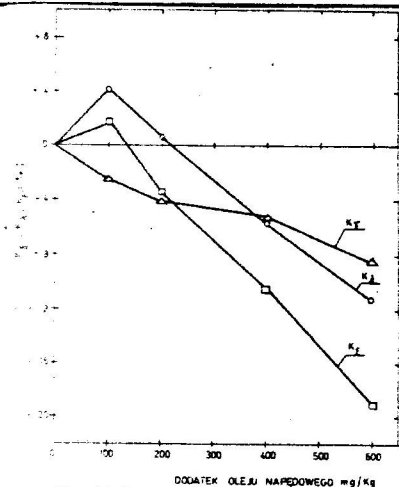
Rys. 3. Zależność wskaźników mielenia K_d , K_p i K_e od zużycia heksanolu



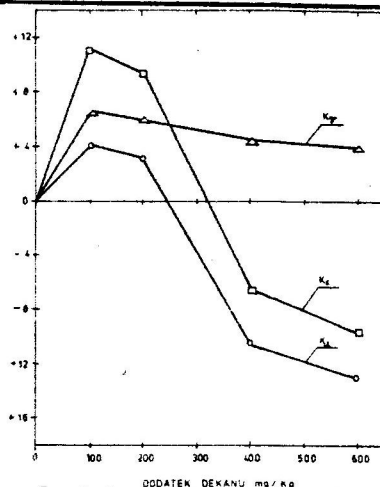
Rys. 4. Zależność wskaźników mielenia K_d , K_p i K_e od zużycia flotanolu SW

T a b e l a 2

Dodatek odczynnika		$\gamma - 0,1$ %	$\lambda - 0,1$ %	$\varepsilon - 0,1$ %
Heksanol	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	50 "	44,78	22,1	49,91
"	100 "	42,20	20,1	42,77
"	150 "	39,80	21,6	43,35
"	200 "	39,38	24,9	49,45
Flotanol SW	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	50 "	41,28	22,3	46,42
"	100 "	40,88	20,4	42,05
"	150 "	42,10	21,1	44,79
"	200 "	43,38	25,2	55,13
Olej napędowy	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	100 "	45,10	24,9	56,63
"	200 "	44,34	24,0	53,66
"	400 "	43,78	22,6	49,89
"	600 "	42,22	21,2	45,14
Dekan	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	100 "	49,24	24,9	61,83
"	200 "	49,00	24,7	61,03
"	400 "	48,28	21,4	52,10
"	600 "	48,08	20,8	50,43
Chlorowodorek dodecyloaminy	0 m/l	46,20	23,9	55,68
"	10^{-5} "	47,28	25,2	60,08
"	$5 \cdot 10^{-5}$ "	44,30	23,6	52,72
"	10^{-4} "	39,68	23,4	46,82
"	$5 \cdot 10^{-4}$ "	40,48	23,5	47,97
"	10^{-3} "	41,46	23,6	49,34
Dodecylosiarczan sodu	0 m/l	46,20	23,9	55,68
"	10^{-5} "	46,90	23,1	54,63
"	$5 \cdot 10^{-5}$ "	46,82	21,8	51,48
"	10^{-4} "	47,00	21,3	50,48
"	$5 \cdot 10^{-4}$ "	49,74	24,1	60,45
"	10^{-3} "	48,18	26,1	63,41

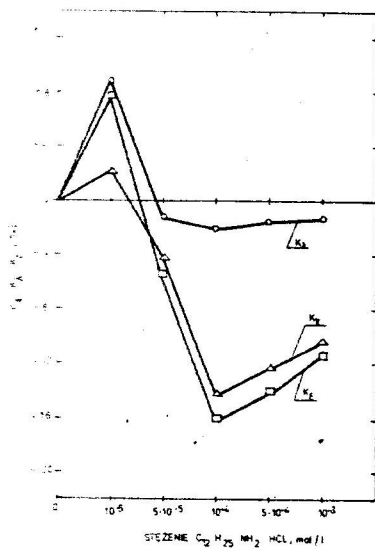


Rys. 5. Zależność wskaźników mienienia K_λ , K_λ i K_ϵ od zużycia oleju napędowego

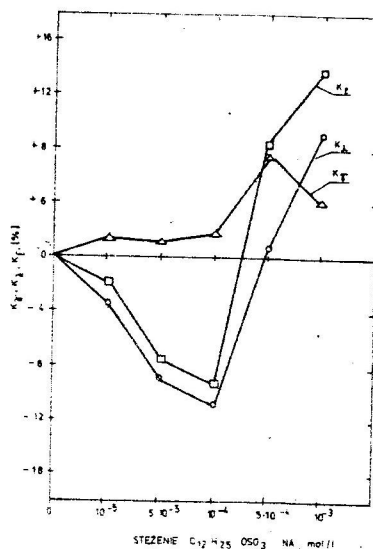


Rys. 6. Zależność wskaźników mienienia K_λ , K_λ i K_ϵ od zużycia dekanu

Podobne zależności wpływu stężeń roztworów chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu, uwidocznione są na rys. 7 i 8.



Rys. 7. Zależność wskaźników mienienia K_λ , K_λ i K_ϵ od stężenia wodnych roztworów chlorowodoru dodecyloaminy



Rys. 8. Zależność wskaźników mienienia K_λ , K_λ i K_ϵ od stężenia wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodu

Na podstawie wyników można stwierdzić ujemny wpływ stosowanych odczynników pianotwórczych, o czym świadczą ujemne wskaźniki charakteryzujące proces (rys. 3 i 4).

Przyczyną tego zjawiska może być flotujące działanie ziarn drobnych w obecności tego rodzaju odczynników powierzchniowo-czynnych.

Należy jednak zaznaczyć, że po przekroczeniu dawki 100 mg/kg następuje znaczna poprawa wskaźników selektywności i przyrostu uzysku siarki zarówno dla flotanolu SW jak i dla heksanolu (rys. 3 i 4), przy czym efektywność mielenia z dodatkiem tych związków jest mimo to niższa od efektywności mielenia rudy z dodatkiem tylko 30% wag. wody.

Przechodząc do omówienia wpływu dodatków dekanu i oleju napędowego na proces mielenia, należy stwierdzić wzrost intensywności mielenia przy niewielkich dodatkach tych związków do 200 mg/kg (rys. 5 i 6).

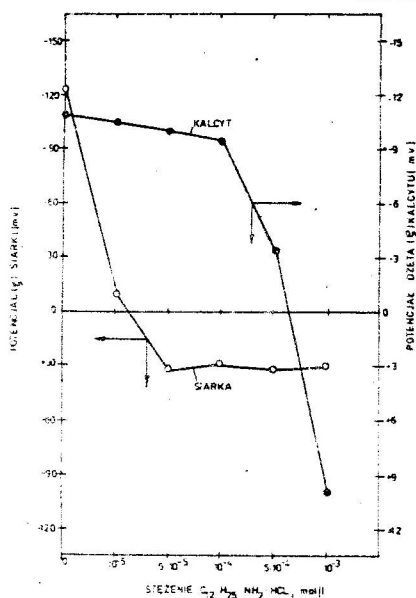
Przy takiej ilości dodatków wskaźniki mielenia są wyższe od wskaźników uzyskanych z mielenia przy dodatku tylko 30% wag. wody. Przy wyższych dodatkach tych związków uzyskuje się ujemne wskaźniki (K_X , K_A i K_E) charakteryzujące proces, z wyjątkiem mielenia z dodatkiem dekanu, dla którego wskaźnik efektywności (K_X) przyjmuje w całym badanym zakresie wartości dodatnie.

Rezultaty badań wpływu stężeń wodnych roztworów chlorowodoru dodecyloaminy przedstawione na rys. 7 pozwalają wnioskować, że odczynnik ten o stężeniach powyżej $5 \cdot 10^{-5}$ m/l znacznie pogarsza wskaźniki charakteryzujące proces mielenia.

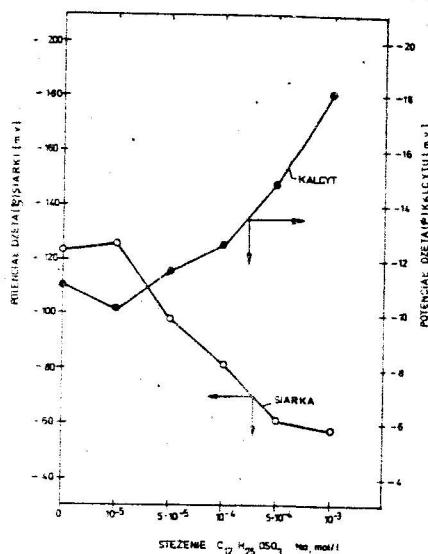
Podobne zjawisko obserwuje się przy użyciu dodecylosiarczanu sodu z tą różnicą, że wskaźnik efektywności mielenia K_X w całym badanym zakresie stężeń przyjmuje wartości dodatnie. Przy wyższych stężeniach, powyżej $5 \cdot 10^{-4}$ m/l, obserwuje się znaczną poprawę wszystkich omawianych wskaźników, które w tym zakresie stężeń przyjmują wartości dodatnie (rys. 8). W celu zinterpretowania powyższych wyników przeprowadzono pomiary potencjału elektrokinetycznego w zależności od stężeń wodnych roztworów chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu na wyodrębnionych z badanej rudy minerałach siarki i kalcytu.

Wyniki zmian potencjału elektrokinetycznego w zależności od stężeń badanych odczynników ilustrują wykresy na rys. 9 i 10. Do określenia potencjału elektrokinetycznego wykorzystano metodę potencjału przepływu [16,17].

Interpretując wyniki mielenia rudy siarkowej z dodatkiem roztworów chlorowodoru dodecyloaminy, w oparciu o przebieg zmian potencjału elektrokinetycznego, należy stwierdzić, że najlepsze rezultaty uzyskuje się dla niskich stężeń, przy których potencjał elektrokinetyczny siarki



Rys. 9. Zależność potencjału elektrokinetycznego siarki i kalcytu od stężenia wodnych roztworów chlorowodoru dodecyloaminy, przy $\text{pH}=9,8 \pm 0,2$



Rys. 10. Zależność potencjału elektrokinetycznego siarki i kalcytu od stężenia wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodu, przy $\text{pH}=9,8 \pm 0,2$

przyjmuje jeszcze wartości ujemne. Przy stężeniach wyższych od $5 \cdot 10^{-5}$ m/l, którym odpowiadają dodatnie wartości potencjału elektrokinetycznego siarki, następuje znaczne pogorszenie wskaźników charakteryzujących proces mielenia rudy (rys. 7 i 9).

Analizując wyniki uzyskane z mielenia rudy w roztworach wodnych dodecylosiarczanu sodu, a także dane uzyskane z pomiarów potencjału elektrokinetycznego należy stwierdzić fakt, że ze wzrostem potencjału elektrokinetycznego kalcytu rośnie wskaźnik efektywności mielenia K_Y . Najlepsze rezultaty uzyskuje się dla wyższych stężeń dodecylosiarczanu sodu, powyżej 10^{-4} m/l, którym odpowiada gwałtowny wzrost potencjału elektrokinetycznego kalcytu (rys. 8 i 10).

2.2. Wpływ mieszanin odczynników flotacyjnych na efektywność procesu mielenia rudy siarkowej

W dalszych seriach doświadczeń badano wpływ wybranych mieszanin dwóch odczynników flotacyjnych na proces mielenia rudy siarkowej. W każdej serii doświadczeń ilość jednego składnika mieszaniny była stała, a zmieniano zużycie tylko drugiego składnika mieszaniny. Do mielenia

stosowano następujące mieszaniny odczynników flotacyjnych: dekan (w ilości 200 mg/kg), z heksanolem (w ilościach 50, 100, 150 i 200 mg/kg) oraz heksanol (w ilości 100 mg/kg) z dekanem (w ilościach 100, 200, 400 i 600 mg/kg).

Dodatek wody destylowanej w każdym z doświadczeń był stały i wynosił 30% wagowych. Wyniki uzyskane z doświadczeń zestawiono w tabeli 3.

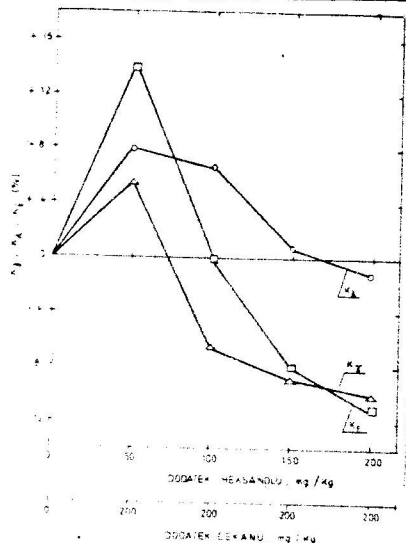
T a b e l a 3

Dodatek mieszaniny odczynników		$\chi - 0,1$ %	$\lambda - 0,1$ %	$\varepsilon - 0,1$ %
Dekan 200 mg/kg z heksanolem	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	50 "	48,82	25,8	63,52
"	100 "	43,23	25,5	55,59
"	150 "	42,18	24,1	51,26
"	200 "	41,64	23,6	49,56
Heksanol 100 mg/kg z dekanem	0 mg/kg	46,20	23,9	55,68
"	100 "	42,38	24,6	52,57
"	200 "	43,23	25,5	55,59
"	400 "	43,88	25,9	57,31
"	600 "	44,20	26,2	58,40

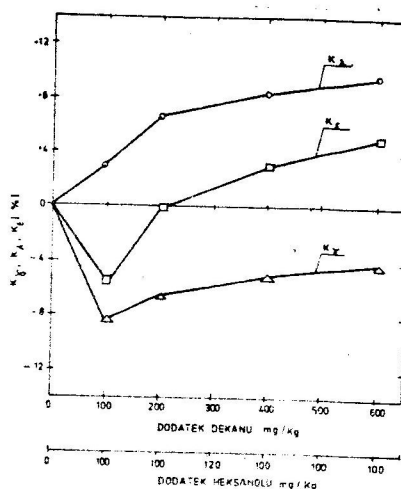
Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 3 wyliczono, dla poszczególnych doświadczeń, wskaźniki K_χ , K_λ i K_ε charakteryzujące proces mielenia rudy z dodatkiem mieszaniny odczynników w stosunku do mielenia rudy bez użycia odczynników. Za punkt odniesienia przyjęto dane uzyskane z mielenia rudy siarkowej z dodatkiem 30% wagowych wody ($\chi_0 = 46,20\%$, $\lambda_0 = 23,9\%$, $\varepsilon_0 = 55,68\%$).

Uzyskane w tym ujęciu wyniki przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 11 i 12. Analizując wyniki mielenia z dodatkiem mieszaniny ze stałą ilością dekanu należy stwierdzić, że najlepsze efekty uzyskano dla mieszanin z niewielkim dodatkiem heksanolu (poniżej 100 mg/kg rys. 11). Przy wyższym dodatku heksanolu w mieszaninie następuje znaczne pogorszenie wskaźników, czego należało się spodziewać w oparciu o wcześniejsze wyniki mielenia z dodatkiem samego heksanolu.

W przypadku mieszaniny ze stałą ilością heksanolu stwierdzono, wraz ze wzrostem dodatku dekanu do mieszaniny, znaczną poprawę wskaźników mielenia. Potwierdza to wcześniejsze już stwierdzenie o pozytywnym oddziaływaniu dekanu na proces mielenia rudy siarkowej.



Rys. 11. Zależność wskaźników mielenia K_x , K_λ i K_ϵ od zużycia mieszanin heksanolu ze stałą ilością dekanu 200 mg/kg



Rys. 12. Zależność wskaźników mielenia K_x , K_λ i K_ϵ od zużycia mieszanin dekanu ze stałą ilością heksanolu 100 mg/kg

3. Podsumowanie i wnioski końcowe

Na podstawie praktyki przemysłowej i doświadczeń laboratoryjnych jednoznacznie można stwierdzić, że najefektywniejszym środowiskiem dla mielenia ciał stałych jest woda. Mokre mielenie w obecności dobranej ilości wody jest o wiele wydajniejsze niż mielenie suche (rys. 1 i 2).

Porównując wyniki mielenia rudy siarkowej przy udziale 30% wagowych ilości wody bez dodatków i z dodatkiem różnych ilości związków pianotwórczych heksanolu i flotanolu SW, należy stwierdzić ujemny wpływ tych związków powierzchniowo-czynnych na intensywność mielenia badanej rudy (rys. 3, 4). W tym przypadku pogorszenie efektu mokrego mielenia rudy z dodatkiem związków powierzchniowo-czynnych mogło być spowodowane pienieniem zawiesiny wodnej. Częstki rudy uwiecznione w pianie będą niewątpliwie unikać ścierania lub uderzania przez kule. W takich warunkach maleje wydajność mielenia ziarn drobnych (np. poniżej 0,1 mm / tab. 2 i rys. 3 i 4).

Tego rodzaju zjawisko w niektórych przypadkach może oddać korzystne usługi przy regulowaniu składu granulometrycznego w procesie mielenia materiału.

Częściowe zahamowanie tworzenia się nadmiernie dużej ilości ziarn bardzo drobnych przez substancję powierzchniowo-czynną w procesie mielenia może być efektem nader pozytywnym ze względu na operacje flotacyjnego rozdziału składników rudy.

Wyniki badań procesu mielenia rudy siarkowej z dodatkiem różnych ilości zbieraczy niepolarnych takich jak dekan i olej napędowy pozwalają stwierdzić zdecydowaną poprawę wskaźników charakteryzujących proces mielenia, przy niewielkich ich dodatkach do ok. 200 mg/kg (rys. 5 i 6). W przedziale tej ilości dodatków badanych związków, wzrost intensywności mielenia rudy jest wyższy niż w obecności tylko samej wody (30% H₂O).

Po przekroczeniu dawki 200 mg/kg uzyskuje się ujemne wskaźniki charakteryzujące proces z wyjątkiem mielenia z dodatkiem dekanu, dla którego wskaźniki efektywności mielenia K_X w całym badanym zakresie przyjmuje wartości dodatnie (rys. 6).

Następnym etapem badań było mokre mielenie rudy siarkowej w roztworach o różnych stężeniach chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczuanu sodu (rys. 7 i 8). Określono również wpływ stężeń tych związków na zmiany potencjału elektrokinetycznego minerałów siarki i skały płonnej (kalcytu) (rys. 9 i 10).

Wyniki badań wykazują wzrost intensywności mielenia rudy w roztworach wodnych chlorowodoru dodecyloaminy, przy niewielkich stężeniach niższych od $5 \cdot 10^{-5}$ m/l.

Wyższe stężenia tego związku powodują znaczne pogorszenie efektywności procesu mielenia, przy czym dla stężeń powyżej 10^{-4} m/l następuje nieznaczna poprawa ujemnych wskaźników charakteryzujących proces w kierunku wartości dodatnich (rys. 7). Zjawisko to można tłumaczyć specyficzną adsorpcją kationów dodecyloaminy na powierzchni siarki. Adsorpcja dodatnich jonów dodecyloaminy na ujemnie naładowanej powierzchni siarki powoduje redukcję potencjału elektrokinetycznego (od wartości ok. -120 mV do -10 mV) przy stężeniach poniżej 10^{-5} m/l (rys. 9).

Tego rodzaju jony specyficznie zaadsorbowane, przy wyższej koncentracji zmieniają znak potencjału ξ na przeciwny i dalej mogą zwiększać jego wartość przy dalszym wzroście ich koncentracji. Koncentracja (CRZ) substancji powierzchniowo-czynnej, przy której potencjał ξ zmienia znak na przeciwny jest zależna od długości łańcucha węglowodorowego, pH i siły jonowej roztworu wodnego, oraz od położenia ładunku zerowego (ZPC) minerału.

W badanym przez nas układzie koncentracja (CZR) chlorowodoru dodecyloaminy, przy której powierzchnia siarki zmienia znak na przeciwny, wynosi ok. $2 \cdot 10^{-5}$ m/l, a dla kalcytu ok. $6 \cdot 10^{-4}$ m/l (rys. 9).

Pozwala to wciągnąć następujące wnioski.

Stężenia chlorowodoru dodecyloaminy niższe od CZR dla siarki (ujemna wartość potencjału ξ) wywierają dodatni wpływ na efekty procesu mielenia. W przeciwnym przypadku, jeśli stężenie chlorowodoru dodecyloaminy jest dużo wyższe od CZR dla siarki (powodujące zmianę znaku potencjału ξ) obserwuje się znaczne pogorszenie procesu mielenia (rys. 7 i 9).

Przy dalszym wzroście stężeń chlorowodoru dodecyloaminy, powyżej 10^{-4} m/l, obserwuje się łagodny wzrost wskaźników efektywności mielenia K_X i przypadku uzysku siarki (K_ξ) w kierunku wartości dodatnich. Zjawisko to można tłumaczyć przebiegiem zmian wartości potencjału ξ kalcytu (rys. 9). Należy podkreślić, że dla tych stężeń wskaźnik selektywności mielenia (K_λ) nie ulega zmianie, co tłumaczyć można prawie stałą dodatnią wartością potencjału ξ siarki (rys. 9).

Przechodząc do omówienia wyników badań mielenia rudy w roztworach wodnych dodecylosiarczanu sodu, można stwierdzić dodatni wpływ tego związku przy stężeniach powyżej 10^{-4} m/l. Przy niższych stężeniach tego związku obserwuje się znaczne pogorszenie wskaźników selektywności mielenia (K_λ) i przyrostu uzysku siarki (K_ξ) przy zachowaniu prawie stałej dodatniej wartości wskaźnika efektywności mielenia (K_X) (rys. 8). Porównując omówione wyżej wyniki z przebiegiem zmian potencjału elektrokinetycznego kalcytu w zależności od stężeń dodecylosiarczanu sodu, należy stwierdzić, że wraz ze wzrostem potencjału ξ począwszy od stężeń 10^{-4} m/l wzrastają wskaźniki charakteryzujące proces (rys. 8 i 10). Dla stężeń niższych, gdzie nie zachodzą wyrażne zmiany potencjału ξ kalcytu, wskaźnik efektywności mielenia (K_X) przyjmuje prawie stałą wartość dodatnią. Z przebiegu zmian potencjału elektrokinetycznego siarki, w zależności od stężeń dodecylosiarczanu sodu, można stwierdzić, że aniony dodecylosiarczanowe nie ulegają adsorpcji na ujemnie naładowanej powierzchni siarki. Spadek potencjału wywołany jest tutaj przypuszczalnie adsorpcją jonów sodu, albo wzrostem siły jonowej roztworu powodującej kompresję podwójnej warstwy elektrycznej na siarce (rys. 10).

W dalszych seriach doświadczeń badano wpływ wybranych mieszanin (odczynnika pianotwórczego i apolarnego zbieracza) na proces mielenia rudy siarkowej (rys. 11 i 12).

Dla mieszaniny 200 mg/kg dekanu ze zmienną ilością heksanolu obserwuje się początkowo dodatni wpływ tej mieszaniny na efekty procesu mielenia. Po przekroczeniu dawki 100 mg/kg heksanolu następuje znaczne obniżenie wskaźników efektywności i przyrostu uzysku (rys. 11). Jest to spowodowane pozytywnym oddziaływaniem dekanu w mieszaninie z niewielką

ilością heksanolu (przy dodatku heksanolu mniejszym od 100 mg/kg), na efekty mielenia.

Przy wyższej ilości heksanolu w mieszaninie uwydatnia się wpływ oddziaływania tego związku, który stosowany samodzielnie wpłynął ujemnie na proces mielenia rudy (rys. 3). W przypadku stosowania mieszaniny 100 mg/kg heksanolu ze zmienną ilości dekanu stwierdzono pogorszenie efektów mielenia przy niewielkich ilościach dekanu w mieszaninie (przewaga ujemnego oddziaływania heksanolu). Natomiast znaczą poprawę procesu mielenia obserwuje się przy wyższych ilościach dekanu w tej mieszaninie (przewaga pozytywnego oddziaływania dekanu).

Wielu autorów prowadząc swoje doświadczenia otrzymywało różne wyniki. Przyczyn w otrzymywaniu rozbieżnych wyników należy doszukiwać się w kontroli szeregu czynników mogących wpłynąć na efekt procesu mielenia ciał stałych. Dodatki powierzchniowo-czynne wywołują różnorodne działania i złożone zjawiska uboczne, które maskują ich skuteczne działanie na efekty mielenia. W przypadku gdy końcowy produkt mielenia wykazuje skłonności do aglomeracji cząstek dzięki odpowiedniemu dodatkowi odczynnika, wówczas efekt jego wpływu na zdolności rozdrabniania jest maskowany przez to zjawisko, a uwydatniony tylko efekt powierzchniowy. Wtedy dochodzi się do mylnych wniosków stwierdzających, że dany odczynnik powierzchniowo-czynny opóźnia proces mielenia. A zatem pogorszenie efektu mielenia mogło nastąpić przez wywołaną stratę części energii na deflokulację cząstek i hydrodynamikę zachowania się dużych flokuł w układzie procesu mielenia. Z tego też powodu otrzymane rezultaty mogą być mylące jeśli tutaj nie stosuje się specjalnych środków zapobiegających flokulacji cząstek, a w szczególności wtedy gdy obszar powierzchni lub wielkości cząstek są przedmiotem zainteresowania.

Mając na uwadze teorie usiłujące wyjaśnić role i działanie dodatków powierzchniowo-czynnych w procesie mielenia ciał stałych należy stwierdzić, że zmiana wolnej energii powierzchniowej dotyczy całego układu obejmującego zarówno cząstki ciała stałego jak i roztwór wodny. Tak więc jest to kryterium dla występowania adsorpcji, a nie tylko dla zmiany wolnej energii powierzchniowej ciała stałego. A.R.C. Westwood i inni [7 - 10] podali w swych pracach ważne dowody do podtrzymania zaproponowanej przez nich hipotezy. Jednakże ich argumenty przeciw hipotezie Rebintera są jeszcze dalekie od doskonałości, wobec tego problem ten wymaga dalszej kontynuacji badań. Proces rozdrabniania przebiega w dwóch etapach a mianowicie: inicjacji pęknięcia i poszerzenia tych pęknięć. Jeden proces zależy od drugiego.

Dodatki związków chemicznych niekiedy pomagają przy tworzeniu się

nowych pęknięć poprzez miejscową korozję, powstałą w wyniku niejednorodności powierzchni ciała stałego.

Z uwagi na fizykochemiczny charakter procesu mielenia należy uwzględnić takie czynniki jak: pH i wielkość siły jonowej roztworu wodnego, skład chemiczny, ciśnienie parcjale niektórych gazów w atmosferze, zdolność aglomeracji cząstek, dyslokacje powierzchniowe ciała stałego oraz fizykochemiczne własności międzyfazowych powierzchni układów w których zachodzi mielenie ciał stałych.

Sądzić należy, że dopiero dokładne zaznajomienie się z rolą i mechanizmem działania tych czynników może doprowadzić do zrozumienia wielu zjawisk i procesów zachodzących podczas mokrego mielenia ciał stałych. Rola substancji powierzchniowo-czynnych, w procesie mielenia jest nie łatwa do wyjaśnienia i stanowi problem nadal otwarty.

LITERATURA

- 1 REBINDER P.A.: Nature (London) 159, 866-7 (1947).
- 2 REBINDER P.A., LICHTMAN V.: Effect of surface Active Media on Strains and Rupture in solids, Proc. Inst. Congr. Surface Activ., Znd, London, England. Vol. III, 563-80/1957/.
- 3 REBINDER P.A., VENSTREM E.K.: Koki, Akad. Nauk SSSR, 68, 2(1949).
- 4 SOMASUNDARAN P., ISRAEL, LIN I.: Effect of the Nature of Environment on Commimution process, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol. 11, No 3, (p.321-30 / 1972).
- 5 RYNCARZ A., LASKOWSKI J.: Efekt Rebindera a wpływ odczynników flotacyjnych na proces mielenia. Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Kom. Gór. PAN Sekcja Wykorzyst. Kopal. Z. 7, 231-248 (1973).
- 6 BUKOWIECKI J.: Badania procesu dynamicznego mielenia żelaza w ośrodku ciekłym, Praca doktorska, AGH Kraków(1972).
- 7 WESTWOOD A.R.C., GOLDEIM D.L.: Mechanizm for the Environmental Control of Driling in MgO and CaF₂ Mouocrystals, Office of Noval Research Projeckt NR-036-055, RIAS, Mortin Marietta Corp. Boltimore, MD, August 1969.
- 8 WESTWOOD A.R.C., GOLDHEIM D.L.: Occurrence and Mechanizm and Rebin-der Effects in CaF₂ I. Appl. Phys. 39 /7/, 3401-05 (1968).
- 9 WESTWOOD A.R.C., GOLDHEIM D.L., LYE R.G.: Further Observations on Rebin-der Effects in MgO, I. Appl. Phys. 17 /149/ 951-9 (1968).
- 10 WESTWOOD A.R.C., LATANISION R.M.: Environment - Sensitive Machining Behavior of Non-Metals, in "Science of Ceramic Machining and Surface Frothing" NBS monograph (1972).

- 11 GRZYMEK J., GUSTAW K., OSTAP K.: Wpływ dodatków powierzchniowo-czynnych na proces mielenia klinkieru portlandzkiego, Cement - Wapno - Gips, t. 20-32, z. 1, 1-7 (1965).
- 12 GRZYMEK J., GUSTAW K., OSTAP K.: Intensyfikacja procesu mielenia klinkieru portlandzkiego przy użyciu dodatków powierzchniowo-czynnych, Cement - Wapno - Gips, nr 11, 297 (1966).
- 13 GRZYMEK J., GUSTAW K., OSTAP K.: Wpływ substancji powierzchniowo-czynnych na proces rozdrabniania ciał stałych o różnej budowie strukturalnej, Cement - Wapno - Gips, 7/8, 1-7, (1969).
- 14 ROBINSON L.H.: Soc. Petrol. Eng. I., 7, 295-300 (1967).
- 15 WEYL W.A.: "Wetting of Solids as Influenced by the Polarizability of Surface Ions" in "Structure and Properties of Solid Surface", Gomer and C.S. Smith, Eds, 147-84, Univ. Chicago II. (1953).
- 16 FUERSTENAU D.W.: AIME Trans. 205, 834 (1956).
- 17 STACHURSKI J.: Rola pewnych zjawisk elektrycznych w procesie flotacji, Zesz. Probl. Górn. PAN, z. 1 (1969).