

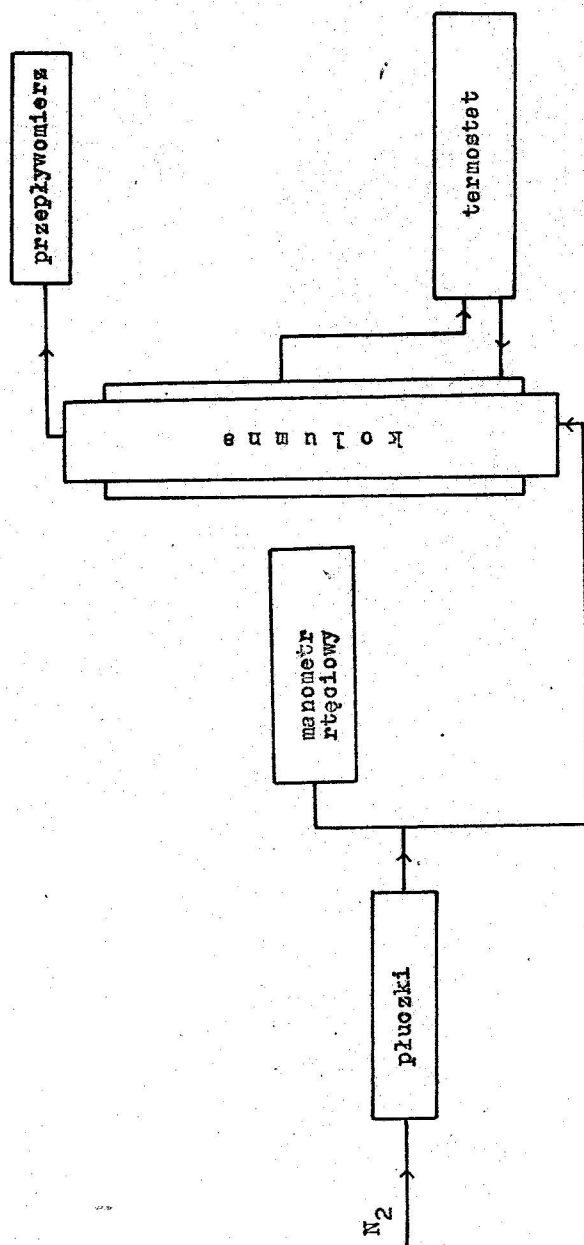
Kazimierz MAŁYSA, Andrzej POMIANOWSKI
Zakład Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN
Kraków

CHARAKTERYSTYKA WSPÓŁDZIAŁANIA FLOTACYJNEGO SPIENIACZA I KOLEKTORA

Spieniacz i kolektor są podstawowymi odczynnikami stosowanymi w procesie flotacji. Od ich właściwego doboru zależy wynik flotacji, tzn. wydajność i selektywność rozdzielu. Zadaniem zbieracza jest zhydrofobizowanie powierzchni ziarn minerału użytecznego, co umożliwia zlepianie się tak przygotowanego ziarna z bańką gazową.

Dobrym speniaczem będzie substancja, która umożliwi otrzymanie niezbyt obfitej i dostatecznie szybko gasnącej piany i która, działając w parze kolektor - speniacz nie będzie psuła selektywności rozdzielu flotacyjnego. Według teorii Schulmana i Leji [1] speniacz może odzyskać także istotną rolę w zajiściu elementarnego aktu flotacji, tj. w połączeniu się ziarna minerału z bańką gazową. Czynnikiem decydującym o powstaniu trwałego agregatu bańka gazu - ziarno minerału są wzajemne oddziaływania między cząsteczkami zbieracza i speniacza, nazywane często synergizmem.

Ze wspomnianej teorii wynika, że dla prawidłowego działania pary kolektor - speniacz ważny jest rodzaj substancji użytej jako speniacz. Rozwinięcie i przeniesienie na warunki dynamiczne poglądów Leji i Schulmana znajdujemy w pracach [2,3]. Jeżeli wzajemne oddziaływania statyczne i dynamiczne między cząsteczkami zbieracza i speniacza są rzeczywiście decydujące dla flotacji, to w układach o tej samej wielkości powierzchni styku gaz-ciecz i o tych samych własnościach peniących, wyniki mimo to powinny być różne przy użyciu różnych substancji peniących. Wyniki te mogą być podobne w przypadku gdy oddziaływania cząsteczek kolektora z cząsteczkami dwóch różnych substancji peniących są podobne. Im większe różnice w tych oddziaływaniach, tym większe powinny być różnice w wynikach flotacji. Mowa tu o flotacji modelowej zbliżonej do "pojedynczo-bańkowej" nie zaś o flotacji rzeczywistej, dla której dodatkowo wymaga dokładniejszego omówienia silna "mineralizacja" pęcherzyków gazu, czyli występowanie pian trójfazowych.



Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego

Część eksperymentalna

Własności pniące roztworów mierzono metodą dynamiczną w warunkach stacjonarnych. Stosowano nieco zmodyfikowany zestaw pomiarowy zaproponowany przez Suna [4]. Schemat zestawu pomiarowego przedstawia rysunek 1. Kolumnę pomiarową stanowi termostatowana rura szklana o średnicy wewnętrznej 4 cm z wtopionym na dnie spiekem szklanym G-2. Azot z butli jest oczyszczany w szeregu płuczek i suszek i podawany do kolumny poprzez spiek szklany. Prędkość przepływu azotu jest regulowana precyzyjnym zaworem iglicowym i mierzona przepływomierzem umieszczonym na wyjściu kolumny. W pomiarach używano zawsze 500 ml badanego roztworu. Mierzono, w funkcji prędkości przepływu gazu, wysokość słupa piany i całkowitą objętość gazu zawartego w układzie, tak w pianie jak i w roztworze. Każdorazowo pomiaru dokonywano po upływie 5 minut od momentu ustalenia nowej prędkości przepływu gazu. Pomiarów wykonano w temperaturze 20 °C.

Modelowe flotacje wykonano w rurce Hallimonda [5,6] z mieszadłem magnetycznym. Badano flotację proszku miedzi o uziarnieniu +0,075 - -0,102 mm. Naważka 0,5 g proszku miedzi była kondycjonowana przez 10 minut w 60 ml badanego roztworu. Flotację prowadzono przez 5 minut w objętości 160 ml roztworu, przy prędkości przepływu gazu 1,0 l/h. Pomiarów wykonano w temperaturze 20 °C.

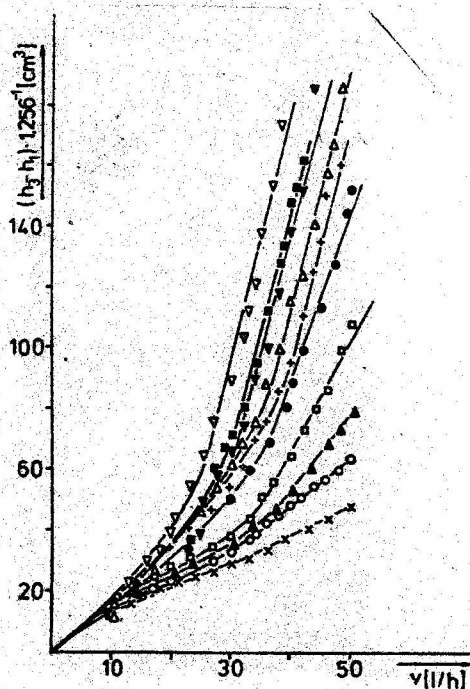
Napięcia powierzchniowe roztworów mierzono metodą ważenia kropli [7] w temperaturze 20 °C. Czas życia kropli wynosił 1 minutę.

Odczynniki

W pomiarach stosowano etylowy ksantogenian potasu (EtXK) jako zbieracz. Alkohol dwuacetonowy (AD), tlenek mezytylu (TM), α -terpineol (α -T) i alkohol etylowy (EtOH) były używane jako spieniacze. Stosowany etylowy ksantogenian potasu był przekrystalizowany z acetonu, a jego stężenie kontrolowano spektrofotometrycznie. Alkohol dwuacetonowy, tlenek mezytylu i α -terpineol były odczynnikiami chemicznymi o stopniu czystości "cz.", a alkohol etylowy był handlowym spirytusem spożywczym. Odczynniki te były używane w pomiarach bez dalszego oczyszczania.

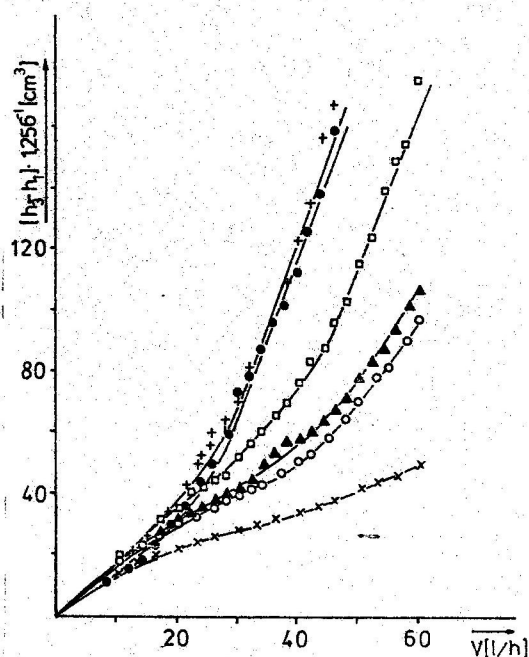
Wyniki i ich dyskusja

Rysunki 2-5 przedstawiają wyniki pomiarów własności pieniających roztworów, odpowiednio: α -terpineolu, alkoholu dwuacetonowego, tlenku mezytylu i alkoholu etylowego. Krzywe ilustrują przebieg zależności ilości gazu zawartego w układzie (piana + roztwór) od prędkości przepływu gazu. Poszczególne krzywe, na każdym z rysunków, odnoszą się do różnych stężeń roztworów badanych substancji. Aby nie zaciemniać obrazu na wykresach podano tylko wyniki dla kilku roztworów w przebadanych zakresach stężeń.

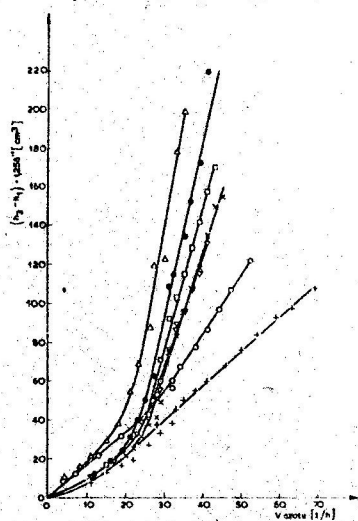


Rys. 2. Zależność objętości gazu zawartego w pianie i w roztworze od prędkości przepływu gazu. Stężenia α -terpineolu wynoszą odpowiednio: $\times$ - $3 \cdot 10^{-5}$ M, $\circ$ - $6 \cdot 10^{-5}$ M, Δ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, $\square$ - $2 \cdot 10^{-4}$ M, $\bullet$ - $3 \cdot 10^{-4}$ M, $+$ - $5 \cdot 10^{-4}$ M, $\triangle$ - $7 \cdot 10^{-4}$ M, ∇ - $9 \cdot 10^{-4}$ M, $\blacksquare$ - $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, $\triangledown$ - $1,4 \cdot 10^{-3}$ M.

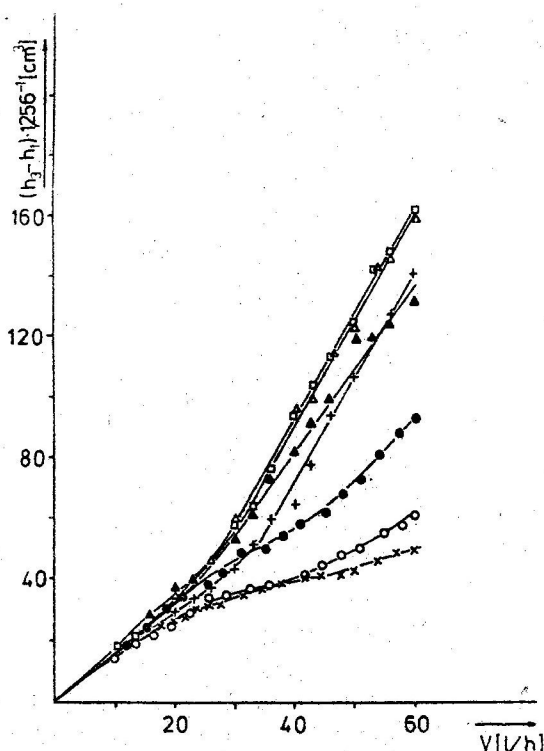
Na każdej krzywej zależności całkowitej objętości gazu w kolumnie od jego prędkości przepływu można wyróżnić prostoliniowy odcinek dla wyższych prędkości przepływu gazu. W oparciu o ten fakt wprowadzono wcześniej [8,9] dla opisu własności pieniających parametr nazwany "czasem przejścia (CP)".



Rys. 3. Zależność objętości gazu zawartego w pianie i w roztworze od prędkości przepływu gazu. Stężenia alkoholu dwuacetonowego wyższą odpowiednio: x - $1 \cdot 10^{-3}$ M, o - $3 \cdot 10^{-3}$ M, Δ - $5 \cdot 10^{-3}$ M, □ - $8 \cdot 10^{-3}$ M, ● - $1,5 \cdot 10^{-2}$ M, + - $2 \cdot 10^{-2}$ M



Rys. 4. Zależność objętości gazu zawartego w pianie i w roztworze od prędkości przepływu gazu. Stężenie TM wynosi odpowiednio: + - $1 \cdot 10^{-3}$ M, o - $5 \cdot 10^{-3}$ M, ∇ - $6 \cdot 10^{-3}$ M, x - $9,8 \cdot 10^{-3}$ M, □ - $1,2 \cdot 10^{-2}$ M, ● - $3 \cdot 10^{-2}$ M, Δ - $8,8 \cdot 10^{-2}$ M



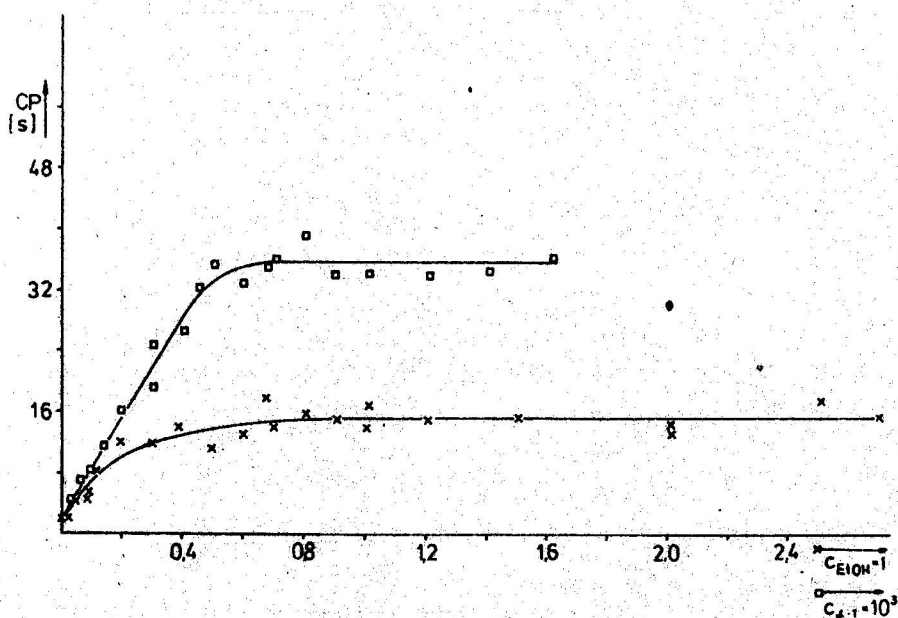
Rys. 5. Zależność objętości gazu zawartego w pianie i w roztworze od prędkości przepływu gazu. Stężenia EtOH wynoszą odpowiednio: $\times$ - $2 \cdot 10^{-2}$ M, o - $7,5 \cdot 10^{-2}$ M, $\bullet$ - $1,15 \cdot 10^{-1}$ M, $\blacktriangle$ - $1,9 \cdot 10^{-1}$ M, $\square$ - $9 \cdot 10^{-1}$ M, Δ - 1,5 M, $+$ - 2,7 M

Aby parametr opisujący pienienie można było uznać za "charakterystyczny", to jego wartość powinna zależeć od natury badanych substancji, ich stężenia w roztworze i podstawowych parametrów fizycznych pomiaru (takich jak temperatura i ciśnienie), powinna być natomiast możliwie niezależna od szczegółów konstrukcyjnych stosowanej aparatury i drobnych odstępów od procedury eksperymentalnej.

Czas przejścia (CP) został zdefiniowany jako tangens nachylenia prostoliniowej części krzywej zależności całkowitej ilości gazu zawartego w pianie jak i w roztworze, od prędkości przepływu gazu. Wartość liczbową CP ma wymiar czasu i jej sens fizyczny odpowiada średniemu czasowi przebywania jednostki objętości gazu w badanym układzie. Wielkość ta charakteryzuje układ w dynamicznym stanie, a najważniejszą jej zaletą jako parametru opisującego pienienie jest niezależność od prędkości przepływu gazu. Wartości CP nie zależą od średnicy kolumny po-

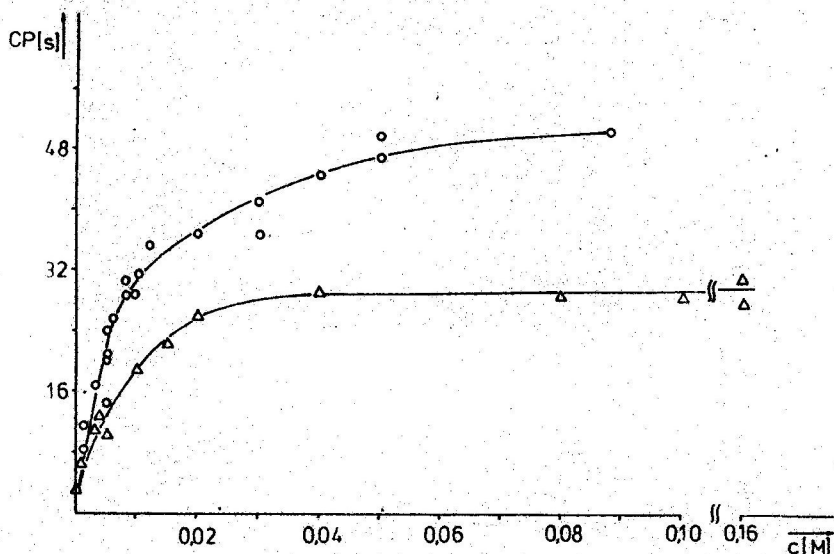
miarowej, gdy średnica ta jest na tyle duża, że nie występują efekty brzegowe. Także niewielkie różnice w objętości roztworu użytego w pomiarze praktycznie nie wpływają na wynik. (Niedokładność rzędu 1 ml w objętości użytego roztworu zmienia wartość CP o ok. $2 \cdot 10^{-2}$ sekundy, co jest wielkością praktycznie nie znaczącą przy wartościach pomiarowych CP rzędu kilkunastu lub kilkudziesięciu sekund).

Wartości czasu przejścia zależą natomiast wyraźnie zarówno od rodzaju badanej substancji jak i od jej stężenia w roztworze. Wydaje się obiecującą możliwość powiązania CP z Gibbsowską elastycznością powierzchniową filmów pianowych będącą czynnikiem decydującym o trwałości piany. Hipoteza ta została przedstawiona w naszych pracach [9,10].



Rys. 6. Zależność czasu przejścia (CP) od stężenia roztworu; α-terpineol, x - alkohol etylowy

Przebiegi zależności czasu przejścia od stężenia roztworów α-terpineolu i alkoholu etylowego przedstawiono na rysunku 6, a dla tlenku mezytylu i alkoholu dwuacetonowego na rysunku 7. Na obu wykresach podano także wartość CP dla wody używanej w pomiarach ($CP=2,4$ przy stężeniu substancji powierzchniowo aktywnej $C=0$).



Rys. 7. Zależność czasu przejścia (CP) od stężenia roztworu; o - tlenek mezytylu, Δ - alkohol dwuacetonowy

Wartości czasu przejścia rosną najszybciej (osiągając nawet maksymalne wartości) w obszarze najniższych stężeń, przy których można już obserwować mierzalne pienienie roztworów, a dla których równowagowe zmiany napięć powierzchniowych są na ogół znikome, rzędu 1 - 3 dyn/cm. W obszarze wyższych stężeń wartości CP rosną coraz wolniej dążąc, dla maksymalnych z przebadanych stężeń substancji, do wartości stałych.

Do charakterystyki pienienia danej substancji powierzchniowo aktywnej w warunkach realnych układów flotacyjnych może służyć wartość CP_{lim} . Wartość CP_{lim} jest zdefiniowana jako:

$$CP_{lim} = \left(\frac{\partial CP}{\partial c} \right)_{T,p,c \rightarrow 0}$$

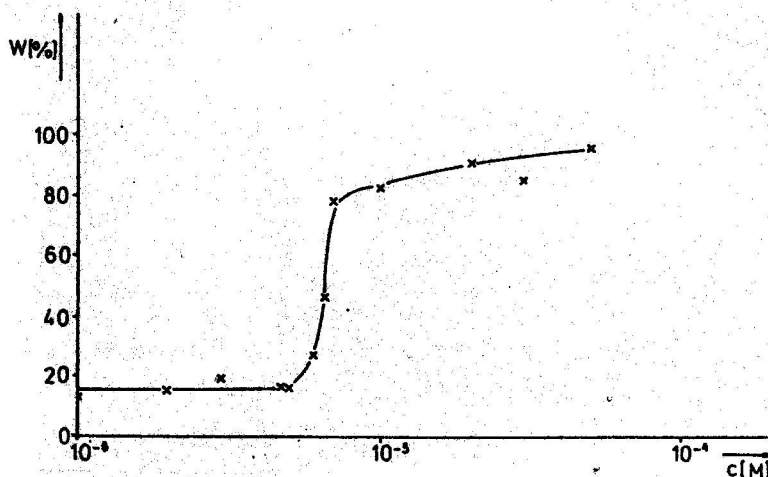
CP_{lim} charakteryzuje jednocześnie rodzaj substancji pieniącej, podając szybkość narastania CP w obszarze najniższych (a więc z reguły interesujących dla flotacji) stężeń substancji.

Wartość CP_{lim} dla badanych spieniaczy zestawiono w tabeli 1 (wartości liczbowe zależą oczywiście od jednostek w jakich są wyrażone stężenia roztworów).

T a b e l a 1

Związek	CP_{lim}	
	$\left[\frac{g \cdot l}{mol}\right]$	$\left[\frac{g \cdot l}{g}\right]$
α -terpineol	$720 \cdot 10^2$	467
tlenek mezytylu	$66 \cdot 10^2$	67
alkohol dwuacetonowy	$23 \cdot 10^2$	19,8
alkohol etylowy	$0,49 \cdot 10^2$	1,1

Z tabeli widać, że zdolności pienne badanych substancji wyrażone wartością CP_{lim} maleją w szeregu $\alpha-T > TM > AD > EtOH$, jeśli prowadzić porównanie w obszarze najniższych stężeń. Dla zwiększenia w tym obszarze pienienia o tę samą wartość trzeba użyć np. około 460 razy większej masy EtOH niż $\alpha-T$ i około 23 razy większej masy alkoholu dwuacetonowego niż $\alpha-T$. Z punktu widzenia wyłącznie pienienia korzystniej jest zatem użyć α -terpineolu ponieważ, w porównaniu z innymi badanymi substancjami, dla osiągnięcia tego samego efektu stężenie jego może być najniższe.



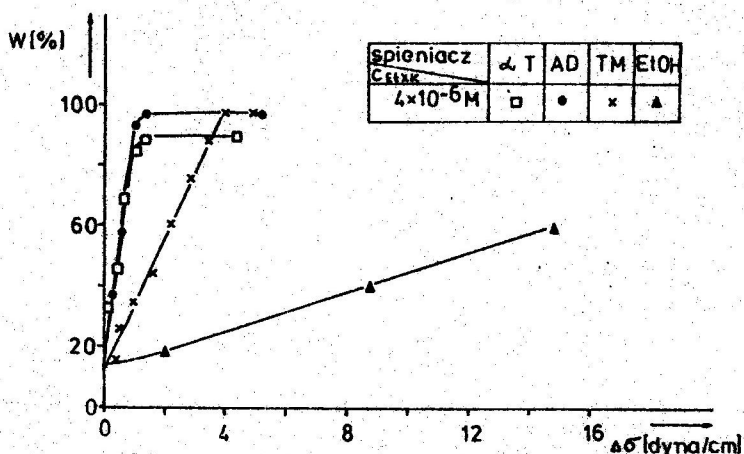
Rys. 8. Zależność wyniesienia proszku miedzi od stężenia EtXK w roztworze

Rysunek 8 przedstawia wyniki modelowej flotacji proszku miedzi (w rurce Hallimonda) w roztworach etylowego ksantogenu potasu (EtXK). Wykres ilustruje przebieg zmian wydajności flotacji w funkcji stężenia EtXK podanego w skali logarytmicznej. W warunkach pomiaru gwałtowny wzrost wydajności flotacji następuje w zakresie stężeń od

5 do $7 \cdot 10^{-6}$ M EtXK. Przy niższych stężeniach EtXK wyniesienie proszku nie przekracza 20%.

Dla określenia wpływu spieniacza na wydajność flotacji proszku miedzi wykonano pomiary w roztworach o stężeniu EtXK ustalonym na poziomie $4 \cdot 10^{-6}$ M i o zmniejszających się stężeniach badanego spieniacza. Wyniki, dla wszystkich badanych speniaczy (α -T, AD, TM, EtOH) zestawiono na rysunkach 9 i 10.

Rysunek 9 przedstawia przebieg zmian wydajności flotacji w funkcji obniżenia napięcia powierzchniowego roztworu flotacyjnego.



Rys. 9. Zależność wyniesienia proszku miedzi od obniżenia napięcia powierzchniowego roztworów

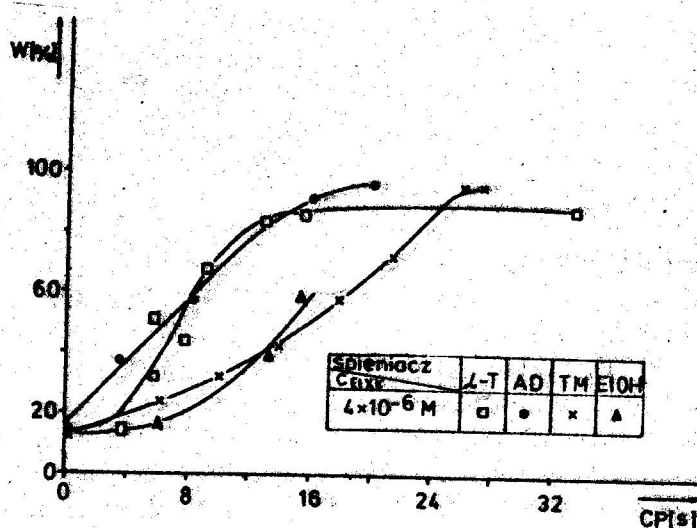
Wszystkie pomiary flotacyjne wykonywane były w tej samej rurce Hallimonda i przy zachowaniu, każdorazowo, opisanej powyżej metodyki postępowania. We wszystkich badanych roztworach kolektor + speniacz, stężenie kolektora (EtXK) było ustalone na tym samym, stałym poziomie. Przyjmując założenie, że:

1. w roztworach o jednakowych napięciach powierzchniowych otrzymujemy w rurce taki sam rozkład wielkości baniek wprowadzonego w czasie doświadczenia gazu, oraz

2. zmiany w rozkładzie wielkości baniek ze zmianą napięcia powierzchniowego są takie same lub podobne dla każdego z porównywanych roztworów.

Równość napięć powierzchniowych dla roztworów różnych speniaczy jest równoznaczna z wystąpieniem takiego samego rozwinięcia powierzchni międzyfazowej. Jeżeli rola speniacza sprowadzałaby się tylko do zwiększenia powierzchni międzyfazowej roztwór-gaz, wtedy w układach o ta-

kim samym rozwinięciu powierzchni międzyfazowej, niezależnie od rodzaju substancji użytej jako speniacz, wyniki flotacji powinny być takie same. Na wykresie zależności wydajności flotacji od obniżenia napięcia powierzchniowego roztworów wyniki powinny układać się wzdłuż jednej krzywej niezależnie od rodzaju substancji użytej jako speniacz, w parze z tym samym kolektorem.



Rys. 10. Zależność wyniesienia proszku miedzi od wartości czasu przejścia w badanych roztworach

Z rysunku 9 widać, że przy tym samym obniżeniu napięcia powierzchniowego, w roztworach o tym samym stężeniu EtXK, wyniesienie flotacyjne zależy od rodzaju użytego speniacza. Badane substancje można, ze względu na poprawę przez nie wyniesienia flotacyjnego, uszeregować następująco: α -T $\approx$ AD $>$ TM $>$ EtOH. Wyniki tak prowadzonej analizy potwierdzają pogląd, że roli speniacza nie można sprowadzić tylko do zwiększenia powierzchni międzyfazowej.

Rysunek 10 przedstawia zmiany wydajności flotacji w funkcji wartości czasu przejścia (CP) dla badanych roztworów EtXK + speniacz. Jeżeli przyjmiemy, że nierówność napięć powierzchniowych, lecz te same wartości czasu przejścia charakteryzują dynamiczne własności pieniące różnych roztworów, wtedy porównania wydajności flotacji należy dokonać przy tych samych wartościach CP.

Gdyby rola speniacza ograniczała się tylko do ustalenia wartości tak zdefiniowanego spienienia roztworów flotacyjnych, wtedy doko-

nując porównania wydajności flotacji, przy tym samym CP roztworów, powinniśmy otrzymać takie same wyniesienia niezależnie od rodzaju substancji użytej jako spieniacz.

Jak widać z rysunku 10, przy tych samych wartościach czasu przejęcia wydajności flotacji są różne i zależne od rodzaju i ilości substancji użytej jako spieniacz, w roztworach o stałym stężeniu kolektora.

I przy tym sposobie porównywania, odpowiadającym dynamicznemu charakterowi układu flotacyjnego, spieniaczami dającymi podobnie dobre wyniesienie proszku miedzi są α -terpineol i alkohol dwuacetonowy, natomiast gorsze wyniki daje tlenek metylo- i etylowy. Przedstawione wyniki, przy podanym na wstępie sposobie wnioskowania, potwierdzają opinię, że roli speniacza nie można sprowadzić tylko do zwiększenia powierzchni międzypowierzchniowej roztwór-gaz lub ustalenia dynamiki pienienia roztworów flotacyjnych. Obserwowane różnice w wydajności flotacji, przy tym samym obniżeniu napięcia powierzchniowego oraz przy tych samych wartościach CP, w roztworach różnych badanych speniaczy, mogą wynikać z różnic w wielkości oddziaływań cząsteczek kolektora z cząsteczkami poszczególnych speniaczy. Im silniejsze oddziaływania synergiczne, tym wyższe może być wyniesienie proszku miedzi i tym lepszy będzie dany spieniacz do flotacji miedzi.

Przedstawione tutaj badania rozwijamy w trzech kierunkach:

- uściślenia podstaw fizykochemicznych determinujących wartość CP różnych układów,
- ustalenie wpływu obecności ziarn różnych minerałów na wartości CP (piana trójfazowa),
- sprawdzenie możliwości zastosowania CP jako kryterium selektywności, poprzez badanie przy ustalonym CP flotowalności poszczególnych składników rudy oraz ich mieszanin.

LITERATURA

- 1 SCHULMAN J.H., LEJA J., Kolloid Z., 136, 107, 1954.
- 2 LEKKI J., OKTAWIEC M.T., POMIANOWSKI A., LASKOWSKI J., Congreso Latinoamericano de Minería y Metalurgia, Santiago 1973.
- 3 LEKKI J., LASKOWSKI J., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, s. 8, Wrocław 1974.
- 4 SUN S.Ch., Mining Eng., 4 [1], 65, 1952.
- 5 HALLIMOND A.F., Mining Magazine, 70, 87, 1944.
- 6 ROSSI S., Industria Mineraria, 20, 1, 1969.

- 7 POMIANOWSKI A., NAJBAR J., KRUK I., Zeszyty Nauk. UJ, Prace Chem., z. 13, 119, 1968.
- 8 POMIANOWSKI A., MAŁYSA K., Para G., Sprawozdanie ZKiFP dla IMN 1973.
- 9 MAŁYSA K., PAWLIKOWSKA-CZUBAK J., Bull. Acad. Polon. Sci., 23, [5], 423, 1975.
- 10 POMIANOWSKI A., MAŁYSA K., ZEMBALA M., Para G., Sprawozdanie ZKiFP dla IMN, 1975.