

Janusz Lekki
Janusz Laskowski

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

PIANY W UKŁADACH FLOTACYJNYCH I KLASYFIKACJA ODCZYNNIKÓW PIANOTWÓRCZYCH

Dwuskładnikowe układy dyspersyjne, takie jak np. emulsje czy też piany, nie są stabilne jeżeli nie zawierają trzeciego składnika. Tym trzecim składnikiem niekoniecznie musi być związek powierzchniowo czynny, może to być również rozdrobione ciało stałe. Stabilizujące działanie ciała stałego w przypadku emulsji jest dobrze znane i ciała takie nazwano stałymi emulgatorami [1]. Wiadomo również z praktyki flotacyjnej, że można otrzymać tzw. suche piany, w których czynnikiem stabilizującym pianę jest ciało stałe. Tak w jednym jak i w drugim przypadku ciało takie musi być częściowo hydrofobowe, tylko wtedy bowiem jego ziarna będą się znajdowały na granicy kontaktu obu faz tworzących układ dyspersyjny.

Piany w układach flotacyjnych są nieodłącznym elementem tego procesu. Dla ich wytworzenia stosuje się tzw. spieniające odczynniki flotacyjne. Ich mechanizm działania został opisany w większości monografií traktujących o procesie flotacji [2, 3, 4] jak również w publikacjach specjalnie poświęconych temu zagadnieniu [5, 6, 7]. W większości z tych prac w analizie układów flotacyjnych dyskutuje się jednakże własności pianotwórcze wodnych roztworów, a zatem mówi się o trwałości pian dwu-fazowych. Klassen i Mokrousov podają [3], że wprowadzenie ziarn mineralnych zwiększa trwałość piany, tym bardziej im mocniejsza jest adhezja ziarn do pęcherzyków powietrza, tzn. czym minerał ten jest bardziej hydrofobowy. Wg nich jeśli spieniacz i regulatory procesu flotacji nie zmieniają warunków przytwierdzenia się ziarna do pęcherzyka, to wtedy na pianę trójfazową wpływają one tylko w takim stopniu w jakim wpływają na pianę dwu-fazową. Jednakże jeśli odczynniki te zmieniają siłę przytwier-

dzenia ziarna do pęcherzyka, to czynnik ten ma decydujący wpływ na trwałość pian trójfazowych.

Efekt ten ponadto zależy od wielkości cząstek ciała stałego.

Stabilizację pian dwufazowych uzyskuje się przez wprowadzenie związków powierzchniowo czynnych. W pianach trójfazowych czynnikiem stabilizującym może być także hydrofobowe ciało stałe. W takim przypadku obecność związku powierzchniowo czynnego wpłynie szczególnie silnie na trwałość piany trójfazowej wtedy, gdy związek ten będzie oddziaływał na ciało stałe i nie wynika z tego warunek, aby substancja ta musiała być związkiem powierzchniowo czynnym.

Prace prowadzone parę lat temu pozwoliły wykazać, że alkohol dwuacetonowy jest dobrym spieniaczem we flotacji rud miedzi [8]. Odczynnik ten nie jest związkiem powierzchniowo czynnym, posiada dwie grupy polarne i jest łatwo rozpuszczalny we wodzie. Praktyka przemysłowa, a także porównanie go z α -terpineolem mówi jednakże o jego bardzo dobrych własnościach flotacyjnych [9]. Podobnie dobre własności flotacyjne posiada inny związek nieczyny powierzchniowo-acetal. Wskazuje to na celowość ponownego przebadania mechanizmu działania speniaczy flotacyjnych oraz opracowania nowej ich klasyfikacji.

Metodyka badań

Własności pianotwórcze odczynników spieniających podano ogólnie przyjętym sposobem poprzez pomiar wysokości słupa piany przy stałym przepływie powietrza [7].

Doświadczenia mikroflotacyjne prowadzono w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda. Przepływ powietrza wynosił 1,5 l/min, na-
ważka minerału 2 g. Do regulacji pH stosowano NaOH. Mierzono pH zawiesiny przed i po flotacji.

Drugim etapem pracy obejmował laboratoryjne próby flotacji rudy miedzi. Flotacje rudy prowadzono bez użycia ksantogenianu używając jedynie speniaczy o stężeniu $6 \cdot 10^{-4}$ M, pH początkowe wynosiło 9.

Dla zbadania współdziałania speniaczy z ksantogenianem etylowym przeprowadzono próby flotacji stosując planowanie czynnikowe na wielu poziomach. Wyniki prób flotacji /uzysk i zawartości miedzi w koncentracie/ analizowano na maszynie cyfrowej Odra 1130.

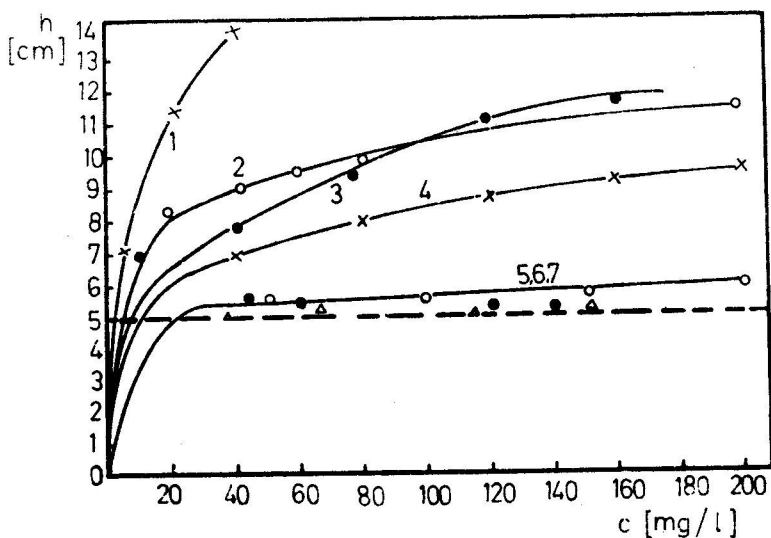
Do prób mikroflotacji używano chalkozyn syntetyczny o zawartości 78% Cu.

Laboratoryjne próby flotacji wykonano na rudzie zawierającej 1,9 - 2% Cu.

Odczynniki spieniające były w stopniu czystości cz.d.a. Etylowy ksantogenian potasu stosowano po jego dwukrotnej rekrytalizacji z acetonu.

Wyniki

W pracy tej nie zamieszczamy własnych wyników pomiarów napięć powierzchniowych dla wodnych roztworów badanych alkoholi alifatycznych ponieważ dane takie można znaleźć w wielu publikacjach [10, 11, 12]. Na rys. 1 pokazano jedynie wyniki pomiarów pianotwórczości szeregu alkoholi alifatycznych oraz α -terpineolu, alkoholu dwuacetonowego i acetalu etylowego.



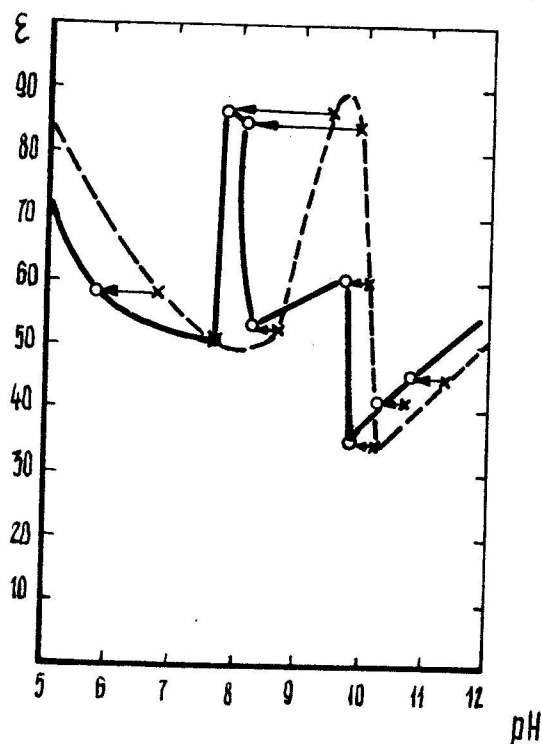
Rys. 1. Zależność wysokości słupa piany od stężenia speniaczy

$/H_0$ - wysokość słupa piany po napowietrzeniu/.

1. oktanol, 2. α -terpineol, 3. heksanol, 4. butanol,
5. alkohol dwuacetonowy, 6. etanol, 7. acetal etylowy.

Alkohole alifatyczne obniżają napięcie powierzchniowe, ich własności powierzchniowo czynne rosną wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego. Przy stężeniach flotacyjnych /do 200 mg/l/ alkohol etylowy nie obniża jeszcze napięcia powierzchniowego. Alkohol dwuacetonowy i acetal nie wykazują również cech związków powierzchniowo-czynnych.

Adsorpcję tych związków z wodnych roztworów na powierzchni ciała stałego, modelem którego była rtęć, badali Zembala i Pomiano-wski /13, 9/. Ich wyniki zamieszczono w tablicy 1. Z danych tych wynika, że wszystkie badane spieniacze adsorbują się na powierzchni rtęci przy potencjałach bliskich potencjałowi ładunku zerowego. Nie dysponując metodami analitycznymi, które umożliwiałyby pomiar adsorpcji spieniaczy na powierzchni mineralnej, przeprowadzono badania wpływu spieniaczy na wzrost wyniesienia chalkozynu w bezpiecznym aparacie flotacyjnym. W próbach wstępnych badano przy jakim pH efekt oddziaływania spieniacza jest największy. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Stwierdzono, że spieniacz wpływa bardzo wyraźnie



Rys. 2. Wpływ pH na flotowalność chalkozynu w roztworze α -terpineolu o stężeniu 100 mg/l /x - pH początkowe, o - pH końcowe/

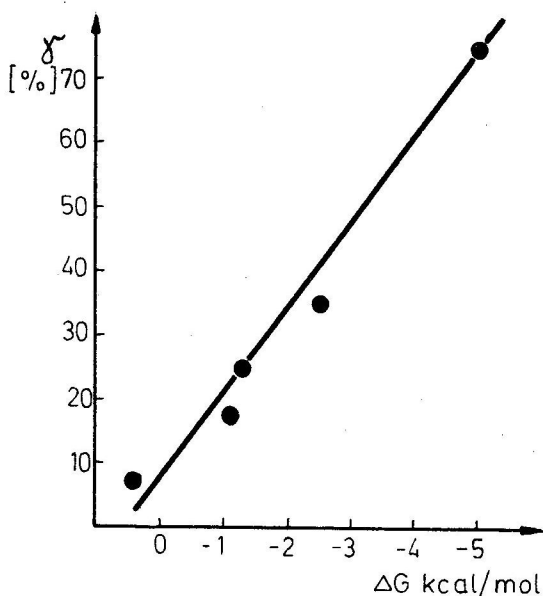
Tablica 1. Charakterystyka aktywności spieniaczy flotacyjnych na powierzchni rtęci
w roztworze 1n KCl /13,9/

Substancja	Potencjał standardowy adsorpcji G kcal/mol	Stała oddziaływa- nia zaadsorbowa- nych cząsteczek, a	Zakres potencjałów V adsorpcji wzgl. SCE przy pokryciach ok. 25% ok. 75%
etanol	+0,456	0,84	
butanol	-1,221	1,40	0,1 - 1,2 0 - 1
heksanol	-2,495	1,40	0,25 - 0,8 0,25 - 0,9
alkohol dwu- acetonowy	-1,341	1,38	0,45 - 1,0 0,4 - 1,1
α-terpineol	-0,56 V wzgl. SCE	1,66	0,4 - 1,0 0,3 - 1,2
oktanol	-5,074		
wg /14/	- 7,8 - 0,55 V	około 2 zakładając, że można stosować równanie Lang- muira	0,85 roztw. $2,5 \cdot 10^{-4}$ m 1,0 roztw. nasycony $2 \cdot 10^{-3}$ m
wg /15/	- 9,0 - 0,55 V		

na wzrost wyniesienia chalkozynu przy pH 9 i przy pH 7. Biorąc pod uwagę, że na powierzchni chalkozynu jest obecny $\text{Cu}/\text{OH}/_2$, którego $\text{IEP} \approx 9$, oraz, że ZPC chalkozynu wynosi około 7/16/ można przyjąć, że mechanizm adsorpcji spieniaczy na powierzchni mineralnej jest taki sam jak na powierzchni rtęci, tzn. że najintensywniejsza adsorpcja następuje w pobliżu ładunku zerowego powierzchni.

Próby flotowalności chalkozynu obejmujące wpływ różnych spieniaczy na wychód przy pH = 9 przedstawiono na rys. 3.

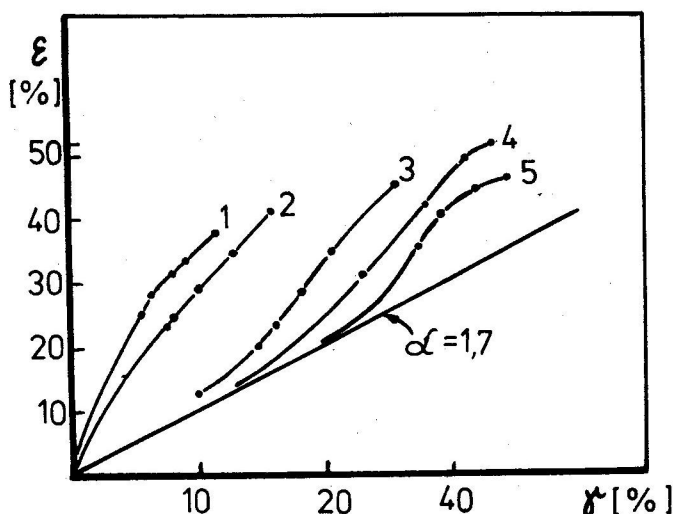
Wyniki te przedstawiono w układzie $\gamma = f/\Delta G$, wartości ΔG pochodzą z tablicy 1.



Rys. 3. Korelacja pomiędzy flotowalnością chalkozynu a standardowym potencjałem adsorpcji spieniaczy na rtęci /pH = 9, stężenia spieniaczy 6.10^{-4}M /.

Daje się zauważyć dobrą korelację pomiędzy γ a wartością ΔG . Korelacja taka istnieje jednak dla alkoholi alifatycznych do alkoholu heksylowego włącznie, alkohol oktylowy nie wykazuje już powiązania korelacyjnego. Obserwowane zależności stanowią potwierdzenie, że mechanizm sorpcji spieniacza na powierzchni mineralnej jest podobny jak na rtęci.

W następnym etapie badań przeprowadzono badania flotowalności rudy miedzi w rotworach spieniaczy bez użycia zbieracza /rys.4/.



Rys. 4. Zależność uzysku od wychodu dla flotacji rudy miedzi w roztworze speniaczy o stężeniu $6.10^{-4}M$.
1. acetal etylowy, 2. alkohol dwuacetonowy, 3. heksanol, 4. α -terpineol, 5. oktanol.

Przedstawione wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem własności powierzchniowo czynnych speniacze dają coraz większe wychody. Dla alkoholu oktylowego i α -terpineolu wychody te są takie jak w trakcie flotacji ze zbieraczem, co świadczy o tym, że wzrost intensywności pienienia pociąga za sobą mechaniczne wyniesienie minerałów płonnych. Alkohol dwuacetonowy i acetal nie dające pian dwufazowych dają bardzo niskie wychody przy uzyskach zbliżonych do pozostałych speniaczy. Otrzymanie takich samych uzysków przy dwu albo nawet trzykrotnie mniejszych wychodach koncentratu świadczy o większej selektywności flotacji.

W ostatnim etapie badań przeprowadzono laboratoryjne próby flotacji rudy miedzi w celu sprawdzenia wniosków odnośnie selektywności działania badanych speniaczy. W tym etapie przeprowadzono próby flotacji dla trzech wytypowanych speniaczy. Pierwszą serię wykonano dla odczynnika AD - jako przedstawiciela grupy związków nie obniżających napięcia powierzchniowego, drugą serię flotacji wykonano stosując klasyczny odczynnik α -terpineol, przedstawicielem trzeciej grupy, tj. grupy odczynników wykazujących własności silnie powierzchniowo-czynne był alkohol oktylowy.

Tablica 2. Zależność ϵ , oraz β dla flotacji rudy miedzi od zużycia ksantogenu i odczynnika AD.

1	Równanie regresji $w = g_0 + g_1x + g_2y + g_3x^2 + g_4y^2 + g_5xy$ o współczynnikach g_0 g_1 g_2 g_3 g_4 g_5 /x= zużycie AD /g/t/ /y= zużycie NaXEt /g/t/	w = ϵ	w = β
		60,79912 0,2234259 0,1104235 - 0,0004817 - 0,0002574 - 0,0004488	37,33319 -0,30250 -0,15490 0,000935 0,000527 0,000210
2	Suma kwadratów odchyłeń zniesionych przez regresję	126,338	127,4156
3	Reszkowa suma kwadratów odchyłeń	23,88817	30,0678
4	Wariancja oszacowywania $s^2 / \hat{w}$	1,137532	1,4318
5	Wartość F /test Fishera/ przy stopniach swobody $s_1=21$ $s_2=5$ $F_{0,01}=4,04$	22,21278 $F_{obl} > F_{tabl}$	17,7979 $F_{obl} > F_{tabl}$
6	Postać kanoniczna równania $z = u_1t_1^2 + u_2t_2^2$ $u_1 =$ $u_2 =$	- 0,000118679 -0,00062041	0,0009607 0,0005017
7	Współrzędne początku nowego układu osi t_1, t_2 równe współrzędnym punktu, w którym występuje ekstremum. $f_0 =$ $x_0 =$ $y_0 =$ $\varphi =$	86,77 222,24 20,745 121°43'	5,7809 148,53 117,32 13°37
8	Równanie opisuje paraboloidę eliptyczną. Przekroje płaszczyznami z_{0i} są:	elipsami	elipsami
9	Krzywe konturowe "obszaru prawie stacjonarnego" przedstawiono na rys.	5	7

Tablica 3. Zależność β , oraz ξ dla flotacji rudy miedzi od zużycia ksantogianu i terpineolu.

1	Równanie regresji $w = g_0 + g_1x + g_2y + g_3x^2 + g_4y^2 + g_5xy$ o współczynnikach g_0 g_1 g_2 g_3 g_4 g_5 /x= zużycie α -terp. g/t/ /y= zużycie NaXEt g/t/	w = β	w = ξ
		2,17236 0,041448 0,0680189 -0,000026 0,0000326 -0,0006911	-40,9696 1,941365 1,069910 -0,010184 -0,004522 -0,002463
2	Suma kwadratów odchyłeń zniesionych przez regresję $\sum c^2$	15,6739	4442,935
3	Reszkowa suma kwadratów odchyłeń $\sum \hat{w}^2$	4,643579	134,502
4	Wariancja oszacowywania $s^2 / \hat{w}$	0,4643579	13,4502
5	Wartość F /test Fishera/ przy stopniach swobody $s_1=10$ F $s_2=5$ $F_{0,01}$	6,75079 5,64	66,0649 5,64
6	Postać kanoniczna równania $z = u_1t_1^2 + u_2t_2^2$ u_1 u_2	-0,00035 -0,00034	-0,004266 -0,014404
7	Współrzędne początku nowego układu osi t_1, t_2 równe współrzędnym punktu w któ- rym występuje ekstremum f_0 x_0 y_0 ρ	6,08756- 103,34 52,14 132°34'	91,41737- 83,7665 95,4777 101°45'
8	Równanie opisuje paraboloidę: Przekroje płaszczyznami z_{0i} są:	hiperbol. hiperbol.	eliptyczną elipsami
9	Krzywe konturowe "obszaru prawie stacjonarnego" przedstawiono na rys.	8	6

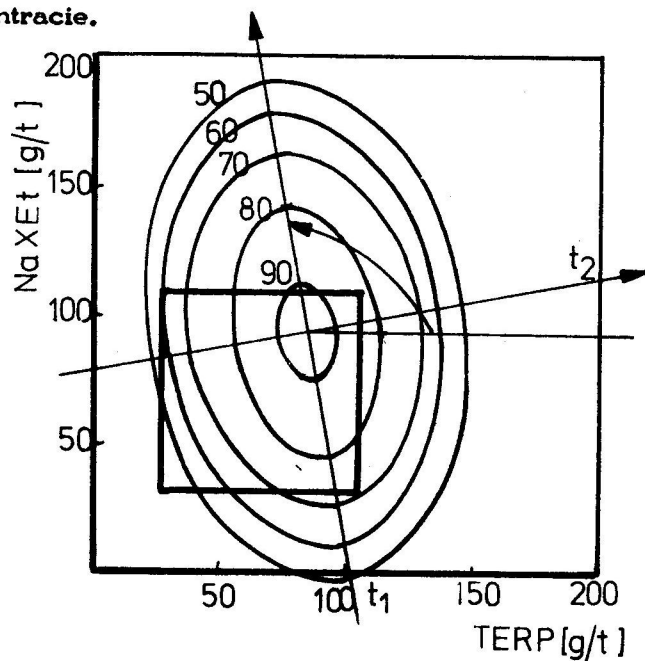
Tablica 4. Zależność β dla flotacji rudy miedzi od zużycia ksantogenianu i aktanolu.

1	Równanie regresji $w = g_0 + g_1 x + g_2 y + g_3 x^2 + g_4 y^2 + g_5 xy$		$w = \beta$
	o współczynnikach		
	g_0		10,78667
	g_1		-0,9606
	g_2		0,43835
	g_3		0,0033466
	/x= zużycie aktanolu g/t/	g_3	-0,0021295
	/y= zużycie NaXEt g/t/	g_4	0,00024
		g_5	
2	Suma kwadratów odchyłeń zniesionych przez regresję $\sum C^2$		15,697
3	Reszkowa suma kwadratów odchyłeń $\sum \hat{W}^2$		11,79487
4	Wariancja oszacowywania $s^2 / \hat{W}$		0,65527
5	Wartość kanoniczna równania $s_1=18 \quad s_2=5 \quad F_{0,01}=9,68$		4,791 $F_{obl} > F_{tabl.}$
6	Postać kanoniczna równania u_1 $z = u_1 t_1^2 + u_2 t_2^2$ u_2		0,003349 -0,002132
7	Współrzędne początku nowego f_0 układu osi t_1, t_2 równe x_0 współrzędnym punktu w któ- y_0 rym występuje ekstremum φ		139,5435 110,786 1°15'
8	Równanie opisuje paraboloidę hiperboliczne. Przekroje płaszczyzn są:		hiperbolami
9	Krzywe konturowe "obszaru prawie stacjonarnego" przedstawiono na rys.		9

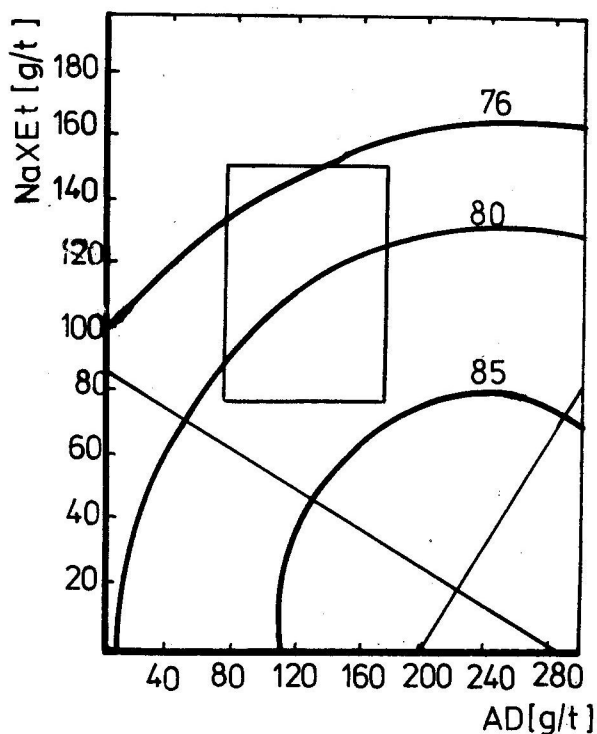
Tablica 5. Klasyfikacja pianotwórczych odczynników flotacyjnych.

Podział na grupy	Charakter wodnych roztworów	Oddziaływania na granicy ciecz-gaz w stężeniach flotacyjnych	Piany
Powierzchniowo czynne	Dające w wodzie roztwory koloidalne kwasy tłuszczowe, aminy	Silnie obniżają napięcie powierzchniowe wody	Dają piany dwu i trójfazowe
	Dające w wodzie roztwory rzeczywiste alkohole	Obniżają napięcie powierzchniowe wody	Dają piany dwu- i trójfazowe
Powierzchniowo nieczynne	Związki organiczne dające w wodzie roztwory rzeczywiste acetal, etylowy, alkohol dwuacetonowy	Nie zmieniają napięcia powierzchniowego wody	Dają wyłącznie piany trójfazowe
	Elektrolity nieorganiczne	Podwyższają napięcie powierzchniowe wody	Dają słabe piany dwu- i dobre piany trójfazowe z minerałami hydrofobowymi

Wszystkie badania prowadzono jako doświadczenia dwuczynnikowe na co najmniej pięciu poziomach. Badano wpływ stężenia spieniacza i ksantogenianu na wyniki flotacji. Wyniki przedstawione w tablicach 2, 3, i 4 opracowano na maszynie cyfrowej Odra i przedstawiono graficznie na rys. 5 i 6 w formie płaszczyzn odpowiedzi dla uzysków 60 70 i 80% oraz na rys. 7, 8 i 9 dla zawartości miedzi w koncentracie.



Rys. 5. Powierzchnie izouzytków z flotacji rudy miedzi w funkcji zużycia α -terpineolu i ksantogenianu /prostokątem oznaczono obszar, w którym przeprowadzono eksperymenty/.



Rys. 6. Powierzchnie izouczysków z flotacji rudy miedzi w funkcji zużycia alkoholu dwuacetonowego i ksantogenianu /prostokątem oznaczono obszar, w którym przeprowadzono eksperymenty/.

Na rys. 5 pokazano wpływ ksantogenianu i $\mathcal{L}$ -terpineolu na wyniki flotacji rudy miedzi. Pokazana zależność w formie elipsoidy obejmuje zakres pomiarowy. Wyniki te dowodzą, że zależności obserwowane dla minerału tj. optymalne zużycie EtX i $\mathcal{L}$ -terpineolu są słuszne również dla flotacji rudy. Duży kąt nachylenia osi elipsoidy wskazuje na współdziałanie odczynników [17, 18].

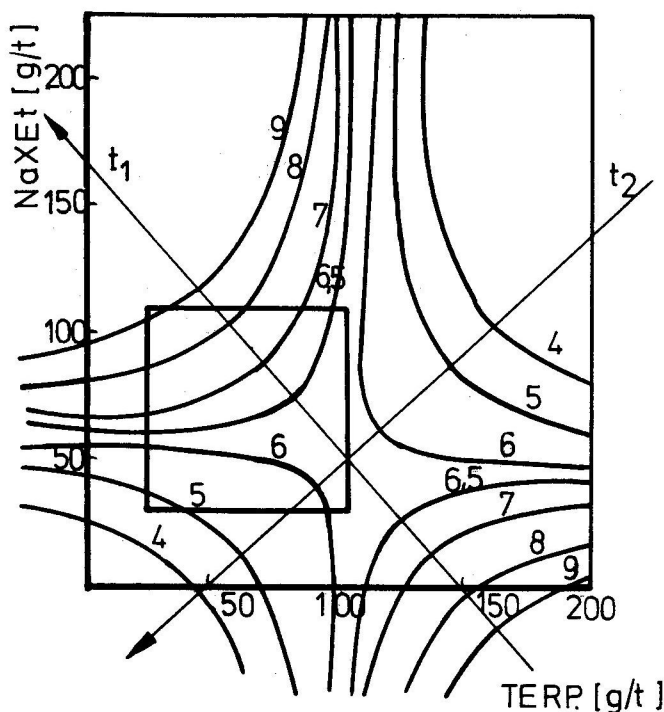
Na rys. 6 pokazano wpływ zużycia alkoholu dwuacetonowego i EtX na uzysk miedzi. Porównanie otrzymanych zależności z rys.5 wskazuje, że odczynnik ten pozwala na otrzymanie wysokich uzysków przy zwiększonych jego zużyciach.

Opracowanie danych z tablicy 4 dla aktanolu wykazało, że otrzymane zależności mieściły się w zakresach błędów pomiarowych, były więc statystycznie nieistotne. Średni uzysk otrzymany w tej serii badań był niski i wynosił 82%.

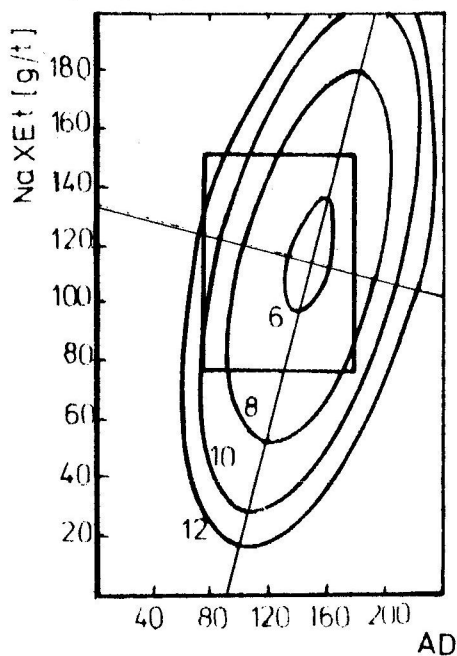
Przedstawione na rys. 7 zależności zawartości miedzi w koncentracji od zużycia EtX i α -terpineolu obejmują badany obszar. Punkt osobliwy mieści się w obszarze badanym co pozwala na postawienie hipotezy o innych mechanizmach współdziałania odczynników przy ich małych zużyciach - zwiększenie zużycia obu odczynników prowadzi do szybkiego wzrostu zawartości miedzi w koncentracji. Po przekroczeniu pewnych wartości zużycia obu odczynników tj. przy przedawkowaniu następuje już spadek β , proces biegnie wtedy mniej selektywnie. Należy zauważyć, że w warunkach technologicznych - gdzie proces jest kontrolowany przez analizę β , obniżenie zawartości metalu w koncentracji stanowi na ogół podstawę dla zwiększenia zużycia ksantogenu - analiza takiej decyzji na podstawie rys. 5 wykazuje jej niecelowość, a porównanie z rys. 7 mówi wręcz, że decyzja taka jest błędna. Prawidłowa analiza danych przedstawionych na rys. 7 wskazuje, że przedozowanie odczynników powoduje spadek selektywności procesu. Potwierdza to wniosek, że spieniacze powierzchniowo-czynne utrzymują stały wychód koncentratu bez względu na obecność minerału użytecznego. Przez odpowiednie dobranie kolektora w planie następuje zastąpienie ziarn skały płonnej minerałem użytecznym.

Wystąpienie dużego kąta nachylenia osi na rys. 7 świadczy o współdziałaniu ksantogenu z terpineolem.

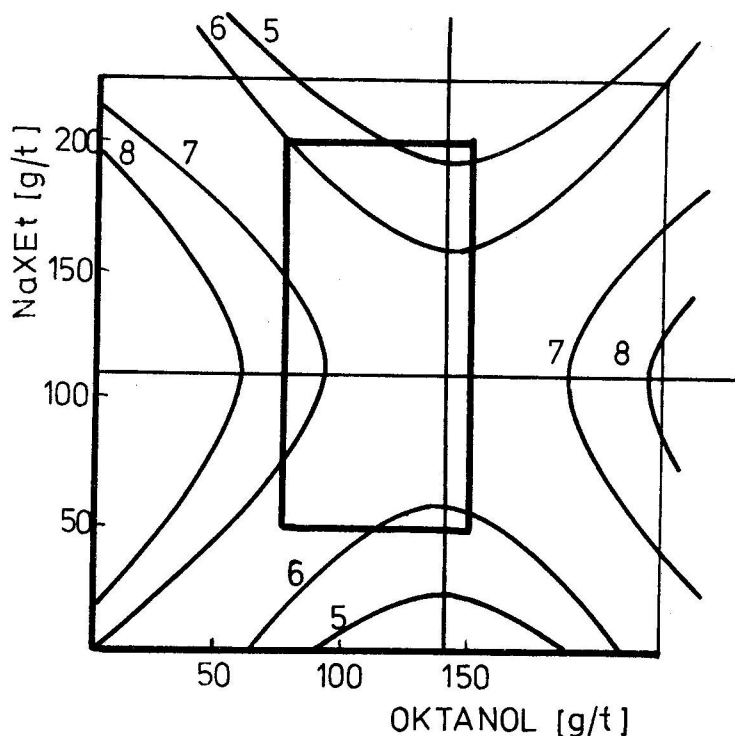
Związki nie wykazujące własności powierzchniowo czynnych dają pianę jedynie w obecności minerału użytecznego. Układ taki jest układem bardzo łatwym do regulacji. Rys. 8 pokazuje, że zależność od zużycia alkoholu dwuacetonowego i EtX ma postać elipsoidy z wyraźnym ekstremum. Obniżenie zużycia ksantogenu poniżej ilości niezbędnej wywołuje zanik piany, jest to wskazówka, że należy podwyższyć zużycie kolektora. Przy dobrej pianie spadek zawartości metalu w koncentracji jest świadectwem, że należy obniżyć zużycie odczynników.



Rys. 7. Zależność zawartości miedzi w koncentracie od zużycia α -terpineolu i ksantogenu /prostokątem oznaczono obszar, w którym przeprowadzono eksperymenty/.



Rys. 8. Zależność zawartości miedzi w koncentracie od zużycia alkoholu dwuacetonowego i ksantogenu /prostokątem oznaczono obszar, w którym przeprowadzono eksperymenty/.



Rys. 9. Zależność zawartości miedzi w koncentracji od zużycia oktanolu i ksantogenianu /prostokątem oznaczono obszar, w którym przeprowadzono eksperymenty/.

Zależności przedstawione na rys. 9 pokazują, że odczynniki obniżające w dużym stopniu napięcie powierzchniowe tak jak oktanol, nie wykazują już współdziałania z kolektorem - kątem nachylenia krzywych nie uległ zmianie. Odczynnik ten jest ponadto mało selektywny. Wydaje się, że w tym przypadku bardziej prawidłowym byłoby traktować oktanol, związek charakteryzujący się wysoką energią adsorpcji jako drugi, dodatkowy odczynnik zbierający.

Dyskusja

Porównanie zdolności pianotwórczych szeregu alkoholi alifatycznych oraz α -terpineolu, alkoholu dwuacetonowego i acetalu etylowego (rys. 1) ze zdolnością do obniżania napięcia powierzchniowego [10, 11, 12] wykazuje, że ze wzrostem własności powierzchniowo-czynnych zwiększają się zdolności pianotwórcze. Ten wniosek znany z chemii powierzchni został przyjęty za kryterium działania spieniaczy we flotacji. Podejście takie prowadzi zwykle do stwierdzenia,

że spieniaczami są związki powierzchniowo-czynne, które w roztworach wodnych już przy niskich koncentracjach dają duże zmiany napięcia powierzchniowego. Prosta konsekwencją tego stwierdzenia jest metodyka testowania spieniaczy flotacyjnych. Polega ona przede wszystkim na pomiarze napięcia powierzchniowego wodnych roztworów oraz na określeniu zdolności do tworzenia piany [7]. Za przykład może tu służyć publikacja poświęcona pianotwórczym własnościom acetalu jako odczynników flotacyjnych [19]. W pracy tej przebadano różne acetale, na podstawie badań pianotwórczości i pomiarów napięcia powierzchniowego odrzucono wstępnie te, które nie wykazywały cech odczynników powierzchniowo-czynnych i tylko pozostałe wytypowano do doświadczeń flotacyjnych.

Podobnie Burczyk [20] przebadał produkty przyłączenia alkoholi alifatycznych do α -pinenu. W pierwszym etapie określono aktywność powierzchniową otrzymanych produktów poprzez pomiar napięcia powierzchniowego i pianotwórczości. Do drugiego etapu - badań flotacyjnych wytypowano tylko etery metyloterpenowe, których aktywność powierzchniowa była tego samego rzędu co dla α -terpineolu.

Podejście takie do zagadnienia pian flotacyjnych jest szeroko rozpowszechnione. Warto tu jednak odnotować spostrzeżenia innych badaczy mogące wskazywać na dodatkowe aspekty tego interesującego zagadnienia.

I tak we wczesnych publikacjach De Witta i Ropera [21] oraz Warka [22] pokazuje się, że przy ilościach stosowanych w praktyce flotacyjnej, obniżenie napięcia powierzchniowego roztworów oleju sosnowego i terpineolu są bardzo nieznaczne (rzędu dziesiątych dyn na cm). Na tej podstawie Wark utrzymywał nawet, że obniżenie statycznego napięcia powierzchniowego roztworów nie jest warunkiem działania spieniacza.

W niektórych pracach stwierdzono, że zastosowanie nieczynnego powierzchniowo alkoholu etylowego poprawia flotację rtęci [23], a także minerałów siarczkowych [24]. A ponadto zbadano, że najlepiej pieniące się substancje nie stanowią najlepszych spieniaczy flotacyjnych.

Warto tu przypomnieć, że już w roku 1952 J. H. Schulman [25] wysunął hipotezę, że najważniejszą rolę odgrywaną przez spieniacz w akcie zderzenia ziarna z pęcherzykiem jest specyficzne współ-

działanie z kolektorem zaadsorbowanym na powierzchni ziarna mineralnego, Pogląd ten był dalej rozwinięty w teorii penetracji /26, 27, 28/ i został powszechnie przyjęty. W cytowanych pracach nie podano jednak bezpośrednich danych o adsorpcji spieniaczy na powierzchni mineralnej i dysponowano jedynie metodami pośrednimi /podwyższenie napięcia powierzchniowego roztworu spieniaczy po wprowadzeniu ziarn pokrytych kolektorem, analiza równania Younga/. Podstawową trudnością w wyjaśnieniu mechanizmu działania spieniacza był i jest brak dostatecznie czułych metod analitycznych. Płaksin ze współpracownikami /24/ starali się ominąć te trudności przez użycie do badań alkoholu etylowego znacznego węgłem C^{14} . W cytowanej pracy stwierdzono adsorpcję alkoholu na minerałach siarczkowych również i bez ksantogenu /wykonane przez tych badaczy mikroradiogramy ziarn minerałów siarczkowych wykazywały różnice w stopniu pokrycia ziarn ksantogenem w zależności od stężenia i charakteru spieniacza co świadczyłoby o adsorbowaniu się spieniacza na innych miejscach powierzchni niż ksantogenu/. Badacze japońscy /29/ stwierdzili wzrost wyniesienia galeny zhydrofobizowanej ksantogenem w zależności od długości łańcucha stosowanego alkoholu alifatycznego.

Wyniki przedstawione w tablicy 1 mówią, że wszystkie spieniacze adsorbują się na powierzchni rtęci. Adsorpcja ta zachodzi jednakże przy potencjałach bliskich potencjałowi ładunku zerowego - jak to postulował jeszcze Frumkin /30/.

Standardowy molowy potencjał termodynamiczny adsorpcji wzrasta dla alkoholi wraz z długością ich rodnika. Energia adsorpcji dla alkoholu dwuacetonowego jest bliska energii adsorpcji butanolu, znacznie wyższa jest energia adsorpcji α -terpineolu - wyższa nawet niż dla heksanolu, najwyższą energią adsorpcji stwierdza się dla oktanolu.

Na rysunku 3 pokazano korelację pomiędzy wychodami z flotacji chalkozynu prowadzonej przy pH 9 w roztworach spieniaczy o stężeniu $6 \cdot 10^{-4} M$, a standardowym molowym potencjałem termodynamicznym adsorpcji spieniaczy na rtęci. Wystąpienie tej korelacji może świadczyć o podobnym mechanizmie adsorpcji spieniaczy na rtęci i na minerałach siarczkowych. Przy takiej interpretacji doświadczeń należałoby się spodziewać największych efektów flotacyjnych dla oktanolu.

Wyjaśnienia wymaga jeszcze analogia jaką się zakłada w mechanizmie adsorpcji spieniaczy na powierzchni siarczków i na rtęci. Na rtęci adsorpcja następuje w pobliżu zera elektrokapilarnego, przy przyłożeniu potencjałów tak dodatnich jak i ujemnych osłaga się potencjały desorpcji. Potencjał powierzchni siarczku zmienia się w zależności od utlenienia, rozpuszczania, hydrolizy, pH, oraz od stężenia odczynników flotacyjnych. Prowadząc flotację chalkozynu bez ksantoganianu w roztworze spieniacza wytwarza się warunki, w których o potencjale powierzchni decyduje pH. Na rys. 2 przedstawiono wpływ α terpineolu na wyniesienie chalkozynu. Na rysunku tym zaznaczono też zmianę pH zawiesiny. Można zauważyć, że maksimum wyniesienia otrzymuje się jedynie we flotacjach, w których pH początkowe wynosiło około 9, a pH końcowe około 7,5. Przedstawione efekty wzrostu wyniesienia wywołane więc są zmianą pH początkowym. 9 spieniacz adsorbuje się na miejscach powierzchni zajętych przez $\text{Cu}/\text{OH}/_2$. Obniżenie pH powoduje desorpcję spieniacza a następnie adsorpcję, gdy pH zbliży się do pH_{ZPC} .

W nierównowagowych warunkach flotacyjnych, w których ciągle następuje rozpuszczanie minerałów i readsorpcja z roztworu, w których przepływający strumień pęcherzyków ciągle zmienia stężenie odczynników flotacyjnych, potencjał powierzchni nieustannie zmienia się dążąc jednak do warunków równowagowych czyli do osiągnięcia ZPC. Musi to więc wpływać na wytworzenie sytuacji, w której warunki adsorpcji spieniacza przy IEP ulegają zmianom i przez obniżenie pH doprowadzają do desorpcji. Desorpcja i ponowna adsorpcja przy zbliżeniu się do ZPC zachodzi oczywiście łatwiej dla związków o niższych energiach adsorpcji. Czym niższa jest energia adsorpcji spieniacza tym łatwiej reaguje on na zmiany warunków fizykochemicznych. Reagowanie to polega na nieustającym procesie uzupełniającej adsorpcji lub desorpcji.

Adsorpcyjno-desorpcyjne oddziaływanie spieniacza ułatwia kontakt ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza. Efekty takie ze względu na ich działanie w czasie nazwalismy efektem dynamicznym [31]. Końcowym etapem tych procesów jest wytworzenie filmu mieszanego i adhezja ziarna do pęcherzyka zgodnie z teorią Leji i Schulmana.

W warunkach flotacji pianowej przechodzenie minerału użytecznego do produktu pianowego jest charakteryzowane uzyskiem i jakością koncentratu. Spieniacz wpływa na oba te wskaźniki zarówno poprzez swój udział w akcie przytwierdzenia się ziarn mineralnych do pęcherzyków jak i poprzez zdolność do tworzenia pian trójfazowych. Prześledzenie wpływu trzech różnych spieniaczy na uzyski i zawartość metalu w koncentracie umożliwia pokazanie wpływu wzrostu własności powierzchniowo-czynnych na wskaźniki jakości procesu flotacji pianowej.

Doświadczenia flotacyjne rudy miedzi wykonane w roztworach spieniaczy przy pH początkowym około 9 /rys. 4/ wykazały, że przy stosowaniu odczynników nie obniżających napięcia powierzchniowego otrzymuje się pianę trójfazową zawierającą głównie minerał użyteczny. Zwiększenie łańcucha węglowodorowego w alkoholach dawało wzrost wychodu /rys. 4/ powodowany mechanicznym wynoszeniem ziarn płonnych w stabilnej pianie dwu-fazowej.

Na podstawie tych obserwacji należy stwierdzić, że wzrost własności powierzchniowo-czynnych, a więc pianotwórczych w sensie tworzenia pian dwufazowych, wpływa niekorzystnie na selektywność flotacji.

Próby flotacji rudy wykonane dla trzech spieniaczy wykazały, że wysokie uzyski otrzymuje się dla alkoholu dwuacetonowego i α -terpineolu /rys. 5 i 6/. Oktanol daje uzyski niższe o około 6%. Otrzymane zależności dla alkoholu dwuacetonowego i α -terpineolu posiadają maksimum. Świadczy to o tym, że flotacja zachodzi najintensywniej przy odpowiednim dobraniu ilości spieniacza i zbieracza. Duże nachylenie osi jest świadectwem współdziałania tych odczynników. Dla prób flotacji z oktanołem nie stwierdzono żadnych zależności istotnych statystycznie. Średni uzysk wynosił około 82%. Potwierdza to wniosek, że dla minerału użytecznego oktanol stanowi uzupełniający zbieracz, a równocześnie w jego trwałej pianie następuje wyniesienie ziarn płonnych.

Wpływ aktywności powierzchniowej w doświadczeniach flotacyjnych bardzo mocno uwidacznia się w jakości koncentratu. Widać, że charakter tych zależności jest podobny dla α -terpineolu /rys. 7/ i oktanolu /rys. 9/. Zupełnie inne zależności otrzymuje się dla alkoholu dwuacetonowego /rys. 8/. Wzrost aktywności powierzchniowej od

$\angle$ -terpineolu do oktanolu przejawia się spadkiem zawartości miedzi w koncentracie oraz zmniejszeniem współdziałania ze zbieraczem /ką nachylenia osi dla oktanolu wynosi 0° /.

Dwa fakty wydają się mieć istotne znaczenie w działaniu spieniacza: z jednej strony możliwość jego adsorbowania się na powierzchni ciała stałego, czy też koadsorbowania się wraz ze zbieraczem, z drugiej strony ruchliwość jego cząsteczek określająca zdolność dyfuzji takiego związku do czy też z powierzchni ciała stałego w ułamkach sekundy, w których kontaktuje się ziarno mineralne z pęcherzykiem. Jeżeli dyfuzja spieniacza przez warstwę hydratacyjną do czy też z powierzchni mineralnej ma zachodzić w trakcie zderzenia się ziarna z pęcherzykiem to prędkość dyfuzji musi być bardzo wysoka, a należy pamiętać, że kontakt ziarna z pęcherzykiem trwa tylko tysięczne sekundy.

W warunkach stosowania jednego odczynnika, np. dodecyloaminy w przypadku flotacji kwarcu, forma cząsteczkowa i jonowa tego związku mogą być traktowane jako spieniacz i zbieracz /25/.

Sandwik i Digre /32/ potwierdzili, że uzupełniająca sorpcja dodecyloaminy z pęcherzyka na powierzchnię ziarna zachodząca w momencie zderzenia ma ważne znaczenie dla aktu flotacji.

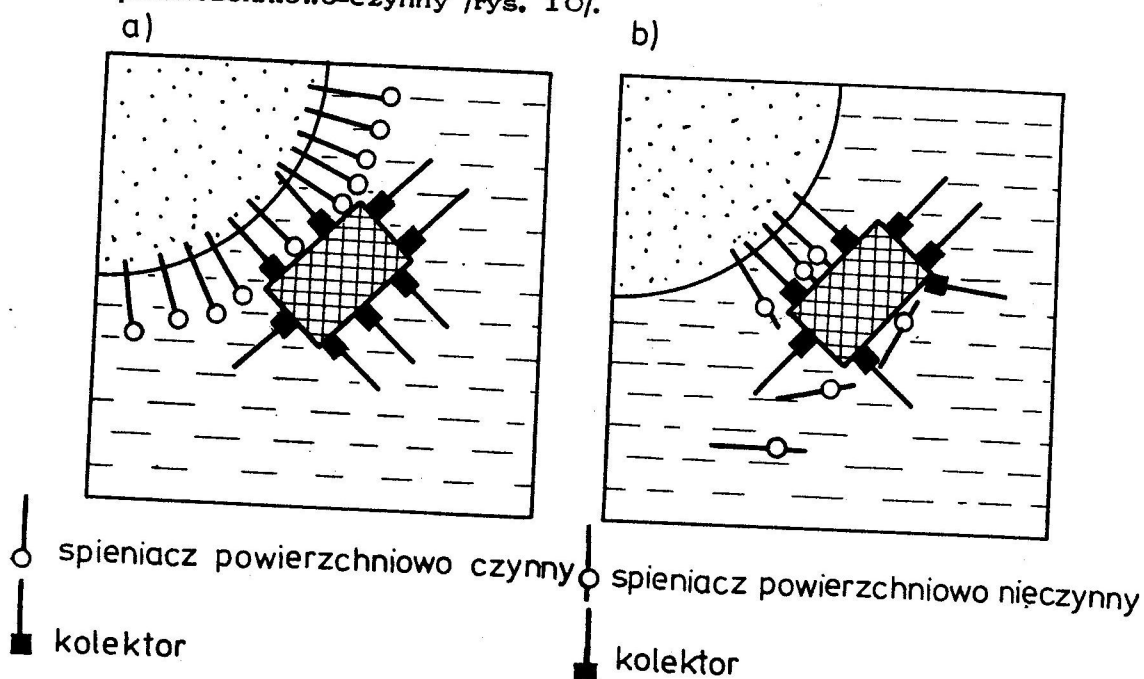
Ward i Tordai /33/ na podstawie dyskusji wyników pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego podają, że w roztworach alkoholu amyłowego równowagowe napięcia powierzchniowe są osiągane w czasach tysięcznych sekundy, podczas gdy dla alkoholu oktylowego osiągnięcie równowagi wymaga czasów rzędu dziesiętnych sekundy. Dane te o prędkości dyfuzji, jak i załączone wyniki pomiarów energii adsorpcji dobrze korelują z proponowaną hipotezą efektów dynamicznych.

W pracy tej opisano działanie nowej grupy odczynników, której przedstawicielami są alkohol dwuacetonowy i acetal.

Odczynniki te mają po dwie grupy polarne usytuowane nie tak jak w typowych związkach powierzchniowo-czynnych. Są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Adsorbują się na powierzchni ciał stałych /tabl. 1/ jednak adsorpcja ta przy stężeniach flotacyjnych nie wywołuje hydrofobizacji powierzchni mineralnej. Nie są związkami powierzchniowo-czynnymi a zatem nie dają pian dwufazowych /rys. 1/. Dają jednak

piany flotacyjne, piany trójfazowe i dlatego są traktowane jako spieniacze flotacyjne. Oznacza to, że ich akumulacja na granicy ciała stałego nie wywołuje hydrofobizacji tej powierzchni, ale umożliwia przytwierdzenie się ziarna do pęcherzyka i zwiększa stabilność piany trójfazowej /rys. 4/. Związek ten nie dając mierzalnych efektów na granicy ciała stałego - ciecz, zachowuje się widocznie inaczej, gdy w pobliżu tej powierzchni znajduje się pęcherzyk ułatwiając przytwierdzenie się ziarna do pęcherzyka. Wszystkie te efekty wzięte razem najlepiej mogą być wytłumaczone efektami dynamicznymi.

Niezależnie od przyjętego mechanizmu współdziałania wyniki tej pracy świadczą o tym, że dłużej nie można utrzymać poglądu, że spieniacz flotacyjny musi mieć własności powierzchniowo-czynne. Spieniacze nieczynne powierzchniowo, ale adsorbujące się na powierzchni ciała stałego, są orientowane przez ziarna ciała stałego w pianie tak jak orientuje się na granicy faz ciecz - gaz związek powierzchniowo-czynny /rys. 10/.



Rys. 10. Mechanizm działania spieniacza flotacyjnego powierzchniowo-czynnego (a) i spieniacza nieczynnego powierzchniowo (b).

W większości klasyfikacji spieniaczy flotacyjnych, za kryterium podziału przyjęto ich budowę chemiczną /4,5/. Jedynie Rebinder /3/ podzielił speniace według ich własności na związki powierzchniowo-czynne dające w wodzie roztwory rzeczywiste oraz związki powierzchniowo-czynne dające roztwory koloidalne. Nasza poprzednia praca /9/ oraz wyniki przedstawione w tej pracy są dowodem, że klasyfikacja ta musi zostać poszerzona o grupę związków nieczynnych powierzchniowo. Za kryterium należy uznać oddziaływania na granicy faz ciało stałe ciecz łącznie z uwzględnieniem oddziaływań na granicy ciecz - gaz. Klasyfikację tako przedstawiono w tabelicy 5.

Literatura

1. P.A.Rebinder, Коллоидный Журнал, 8, 1946, 157.
2. A.M. Gaudin, Flotation. Wyd. II, McGraw-Hill Book, New York 1957.
3. V.I.Klassen i V.A.Mokrousov, Введение в теорию флотации, Москва 1959.
4. S.W. Dudenkow i inni, Основы теории и практика применения флотационных реагентов. Изд. Nedra, Москва 1969.
5. S.A.Wrobel, Flotation frothers, their action, composition, properties and structure, Recent Development in Mineral Dressing, Inst.Min. Metall, London 1953, 431.
6. R.B. Booth and W.L. Freyberger, Froth and frothing agents. Froth Flotation - 50th Anniversary Volume, AIME, New York 1962, 258.
7. S.C.Sun, Trans. AIME /Mining Engineering, 4, 1952, 65/.
8. M.T. Oktawiec i K. Olender, Rudy i Metale Nieżelazne, 14, 1969, 192.
9. J. Lekki, M.T.Oktawiec, A.Pomianowski i J.Laskowski, Role of frothers in flotation: the case of copper ore flotation. Congreso Latinoamericano de Minería y Metalurgia, Santiago 1973.
10. C.C.Addison, J.Chem.Soc., 1945, 98.
11. A.M.Posner, J.A.Anderson and A.E.Alexander, J.Coll.Sci., 7, 1952, 623.

12. J.R.Hommelen, *J.Coll.Sci.*, 14, 1959, 385.
13. M.Zembala i A.Pomianowski, Adsorpcja spieniaczy flotacyjnych na powierzchni rąci. IX Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice 1970.
14. B.Damaskin, O.A.Petrij and V. Batrakov, Adsorption of organic compounds on electrodes. *Izd. Nauka, Moskwa* 1968, s. 126, 131.
15. W.Lorenz, F.Möchel and W.Müller, *Z.Phys.Chem.N.F.*, 25, 1960, 145.
16. J.Lekki, Badania granicy faz: chalkozyn-woda. XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice 1973.
17. M.Beneš, Matematické modely pro optimalisaci flotačnicko procesu. *Prispevky k problematice rudného hornictví a upravnictví. UV R, Praha* 1963, s. 83.
18. A.A.Barskij, J.B.Rubinstein, Kibernetičeskije metody w obogaszchenii poleznych iskopajemych. *Izd. Niedra, Moskwa* 1970.
19. B.L.Rauhvarger, N.A.Gerstein i S.V.Labutin, Pienoobrazujuszczije acetalej. Obogaszczebije poleznych iskopajemych. *Izd. Akad. Nauk ZSRR, Moskwa* 1960, 94.
20. B.Burczyk, *Chemia Stosowana*, 14, 1970, 91.
21. De Witt and I. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1932, 440.
22. I.Wark, *Austr. N.Z.Ass.Adv.Sci.*, 74, 1935 /według S.A. Wrobel - poz. 5/.
23. A. Pomianowski, Electric phenomena accompanying the process of flotation. *Proc. 2-nd Intern. Congress Surf. Activity, Butterworths, London* 1957, vol. 3, 332.
24. I.N.Płaksin, G.N.Chazinskaja i D.W.Maksimow, O sowmiestnom diejstwii sobirateliej i pienoobrazowateliej. Obogaszczeniije poleznych iskopajemych. *Izd. AN SSSR, Moskwa* 1960, 60.
25. J. Schulman, Discussion. *Bull. Inst. Min. Metall*, No 577, 1954, 125.
26. J.H.Schulman and J. Leja, *Mining Engineering*, 6, 1954, 221.
27. J. Leja, *Bull. Inst. Min. Metall*, No 607, 1957, 425.
28. J. Leja, Interactions at interfaces in realation to froth flotation. *Proc. 2nd Intern. Congress Surface Activity, Butterworths, London* 1957, vol. 3, 273.
29. Mukai Shigeru, Wakamatsu Takahide and Takahashi Katsuyuki, Mutual interaction between collectors and frothers in flotation. *Met. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 34, 1972, No 3, 279.

30. A.N. Frumkin, V.S. Bagocki, Z.A. Ioffa i B.N. Kabanow, Kinetika elektrodnych processow. Izd. Moskowskiego Uniwersiteta, Moskwa 1952.
31. J. Lekki and J. Laskowski, Trans. IMM, Section C, 80, 1971, C 174.
32. M. Digre and K.L. Sandvik, Trans. IMM, Section C, 77, 1968, C 61.
33. A.F.H. Ward and L. Tordai, J. Phys. Chem., 14, 1946, 453.