

Dr inż. Stefan Gustkowicz

Mgr inż. Andrzej Pfeffer

Centr. Lab. Kop. Sur. Chemicznych
Warszawa

Technika "odwrócenia faz"

metoda szybkiej oceny flotowalności minerałów solnych

W wyniku stałego podnoszenia się poziomu techniki zachodzi konieczność stosowania coraz lepszych i szybszych metod badawczych. Dotyczy to również przemysłu kopalnych surowców chemicznych. Musimy do swej pracy wprowadzić coraz więcej metod pozwalających przy minimalnej pracochłonności na osiągnięcie maksimum efektów. Szczególnie dużą pracochłonnością badań cechuje się proces flotacji. Jak uczy praktyka, mimo posiadania analiz chemicznych i mineralogicznych, wymagany jest jeszcze duży nakład pracy, aby stosując klasyczne metody badań, móc określić optymalne warunki procesu flotacji, dokonać wyboru właściwego odczynnika flotacyjnego. Dzieje się tak dlatego, że trzeba wykonywać b.wiele analiz chemicznych, fizycznych i obliczeń bilansowych.

Badawcze ośrodki uczelni czy instytutów różnymi drogami dążą do ograniczenia tego nakładu czasu i pracy, stosując w tym celu metody, które ogólnie przyjęto nazywać mikrotechniką laboratoryjną.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej będą to metody związane ze zjawiskami elektrokinetycznymi, np. pomiar potencjału przepływu, które zalecają Gaudin [1] - czy pomiar adsorpcji Leja [2] Shubert [3], Singewold [4], Gustkowicz [5] pomiar kąta skrajnego Fuerstenau [6], lub też związane z korelacją pomiędzy adhezją powietrza na powierzchni minerału a współczyn-

nikiem rozprzestrzeniania - Watson [7], Joy [8], jak również pomiar czasu kontaktu itp. Tego typu mikrotechniki są jednak dość uciążliwe bo wymagają precyzyjnego wyposażenia aparaturowego, a interpretacja ich wyników odpowiednio wysokich kwalifikacji. Nadają się one raczej dla prowadzenia badań podstawowych aniżeli w pracach przemysłowych.

Technolog sięga do metod znacznie mniej skomplikowanych, ale równocześnie zapewniających najkrótszą drogą otrzymanie odpowiedzi na postawione pytanie i zabezpieczających powtarzalność i możliwość uogólnienia wyników.

Z minerałami trudnorozpuszczalnymi w wodzie nie ma większych trudności i takie techniki badawcze jak flotacja w rurkach "Halimonda", technika flotacji próżniowej i inne są powszechnie znane, o tyle jeżeli chodzi o minerały soli łatwo rozpuszczalnych, niektóre z nich są nieprzydatne. Np. wymieniona flotacja próżniowa dla roztworów solnych z powodu nikłej ilości zawartego w nich powietrza jest trudna, a wyniki nie zawsze powtarzalne.

Poza tym techniki bazujące na podwójnej warstwie elektrycznej, w przypadku minerałów solnych ograniczone do takiej grubości, że można o niej powiedzieć, iż praktycznie nie istnieje (np. w molarnym roztworze soli jednowartościowego elektrolitu grubość podwójnej warstwy wynosi około $3 \text{ \AA}$, grubość ta w nasyconym roztworze KCl maleje do $1 \text{ \AA}$) nie mogą być stosowane.

Gustkowicz [5] badając flotowalność minerałów solnych karnalitu - kizerytowego w celu opracowania procesu koncentracji KCl i $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sylwinu i kizerytu) posłużył się w głównej części pracy metodami mikrotechnicznymi. Pozostałą część, tj. sprawdzenie schematów jakościowego i ilościowego, została oparta o flotację tradycyjną.

Początkowo stosowano [5] do tego celu dwie skrajnie różne techniki. Pierwszą z nich opisaną przez Praksta i Schumanna [9] była "flotacja próżniowa". Zestaw doświadczalny dla tej techniki przedstawiony jest na rys. 1.

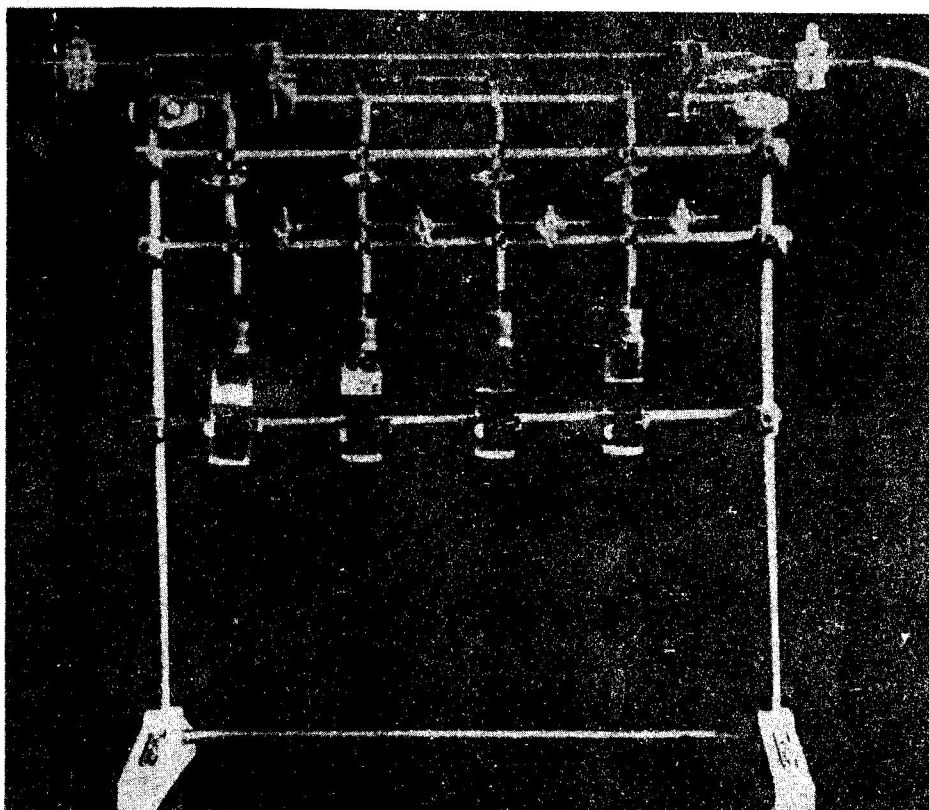
Technika ta jednak okazała się nieodpowiednia z uwagi na niską rozpuszczalność powietrza w nasyconych roztworach solnych

dając w wyniku ubogie i powolne formowanie się banieczek powietrza. Z tego powodu, praktycznie całość pracy wykonano [5] przy zastosowaniu techniki "odwrócenia faz", której autorami są Takakuwa i Takamori [10]. Metoda ta bazuje, podobnie jak proces flotacji, na różnicach zwilżalności powierzchniowej różnych minerałów. Stanowi ona jedną z kolejnych technik stosowanych do badania zmian w zwilżalności zachodzących pod wpływem odczynników, a opisanych przez Warka i Sutherlanda w książce "Zasady Flotacji" [11].

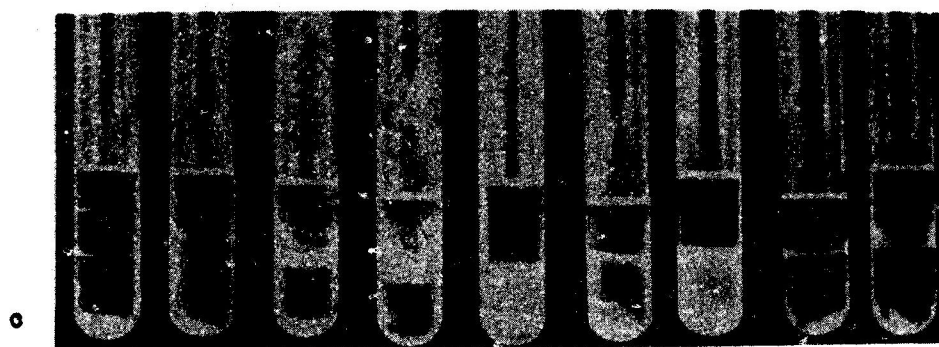
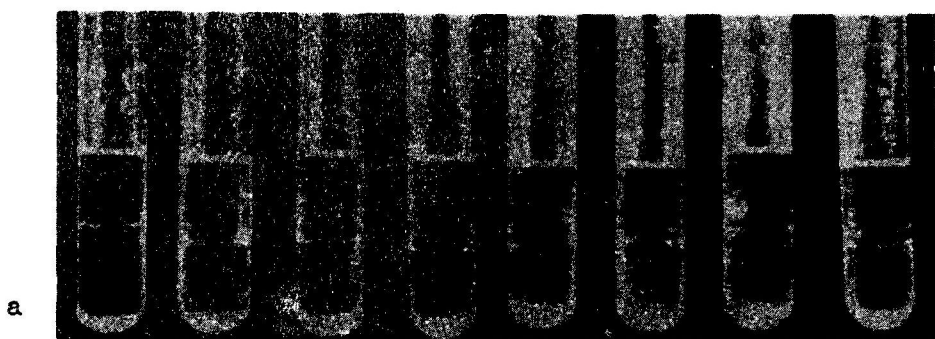
Technika "odwrócenia faz" ogólnie opiera się na znanym w chemii kolloidów fakcie, że emulcje olej - woda są stabilizowane przez sproszkowane ciała stałe. Jaki typ emulsji otrzyma się, tj. czy będzie to olej - woda czy odwrotnie woda - olej, zależy czy kąt skrajny jest mniejszy albo większy od 90° (mierzony przez fazę wodną). Tak więc stosując tę technikę obserwować można zmiany w zwilżalności minerału w sąsiedztwie kąta skrajnego wynoszącego 90° na styku faz minerał - olej - woda lub roztwór.

Zastosowanie tej techniki dla minerałów solnych wymagało jej adaptacji, tym bardziej, że było to jedno z pierwszych jej zastosowań.

Postępowanie polegało na wstrząsaniu bardzo drobno sproszkowanych czystych minerałów z roztworem flotacyjnym i benzenem (ten ostatni użyto jako fazy olejowej) i obserwacji otrzymanego stanu emulsji. Hydrofobowość powierzchni minerału stwierdzono wówczas, gdy minerał był preferencyjnie zwilżany przez benzen lub gdy stabilizował emulsję wodną w benzenie. Na rysunku 2 przedstawione są dla porównania wyniki analizy flotowalności KCl z kolektorem "Armac CD" przy zmiennych pH i stałym stężeniu zbieracza (rys. a i b) i rys. c, przy zmiennym stężeniu zbieracza i pH = 6. Na rysunku 2a widoczne są dwa typy warstw. KCl pozostaje w warstwie roztworu flotacyjnego (w fazie wodnej). Jedynie przy pH = 6 dają się zauważyć pierwsze zmiany międzyfazowe charakteryzujące początkową hydrofobizację KCl. Zmiany te na rys. 2b w granicach pH $2 \div 6$ są już znaczne. Najsilniejsze zhydrofobizowanie występuje przy pH = 6, aczkolwiek



Rys. 1. Zestaw doświadczalny dla stosowania tzw. "metody flotacji próżniowej"



Rys. 2. Flotowalność KCl przy użyciu kolektora "Armac CD"
 a - kolektor 10^{-5} M/l; pH - 1,5 ÷ 8, b - kolektor 10^{-4} M/l;
 pH - 1,5 ÷ 8, c - kolektor 10^{-5} ÷ $2 \cdot 10^{-3}$ M/l; pH 6

stężenie zbieracza (10^{-5} m/l) jest jeszcze niewystarczająca aby całość minerału znalazła się w emulsji.

Na rys. 2c pokazano przykładowo zmiany typu emulsji jakie zachodzą ze wzrostem stężenia zbieracza.

Początkowo przy niskim stężeniu widoczny jest minerał pozostający w fazie wodnej (pierwsze dwa naczynka). W trzecim osiągnięto częściową flotowalność czemu towarzyszy utworzenie się emulsji typu benzen/woda, widocznej w fazie benzenowej. Najlepszą flotowalność w KCl przedstawia naczynko czwarte. W następnych naczynkach w miarę dalszego wzrostu stężenia zbieracza hydrofobizacja KCl maleje, minerał przestaje być flotowalny a otrzymana emulsja jest typu woda/benzen, co przejawia się powrotnym przejściem powstałego zespołu do fazy wodnej.

Jakkolwiek technika ta została użyta w ogóle po raz pierwszy dla soli, wydaje się być wyjątkowo odpowiednią gdyż w znacznej większości przypadków otrzymywane wyniki były jednoznacznie określone typem emulsji. W niewielu tylko przypadkach były wątpliwości co do oceny jej typu. Istniało to wówczas gdy te emulsje miały charakter przejściowy.

Tok postępowania doświadczalnego był następujący:

- 1) około 0,3 g czystego minerału i 2 ml roztworu flotacyjnego o znanym stężeniu odczynników (modyfikator, aktywator, kolektor) i pH wstrząsano razem w próbówce przez około 2 minuty, w celu agitacji minerału;
- 2) dodawano 2 ml benzenu i wstrząsano ponownie przez 2 minuty;
- 3) po pozostawieniu próbek w spokoju przez 5 minut określano typ emulsji albo typ zwilżenia minerału (rys. 2).

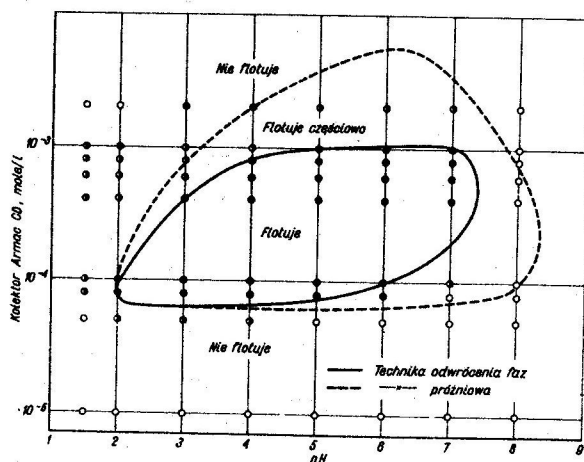
Zwykle dla jednego układu np. kolektor - pH, do poszczególnych próbek o znanych pH wprowadzano dalsze ilości kolektora zwiększając stopniowo jego stężenie bez zmiany naczynka. W podobny sposób analizowano skutki zmiany aktywatora lub depresora.

Technika "odwracania faz" podobnie jak technika "flotacji próżniowej" wymaga b. dużej staranności w postępowaniu i czystości naczyń, roztworów i badanych minerałów. Szkło laboratoryjne było każdorazowo b. dokładnie wyjaławiane. Z zasady

pozostawiono je w kąpeli "chromianki azotowej" przez 16 godzin, po czym dopiero płukano i suszono chloroformem.

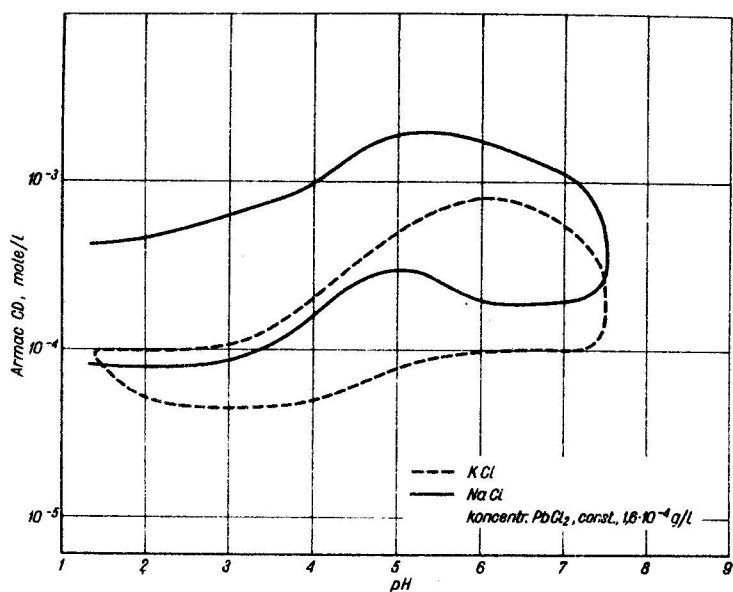
Jako minerału używano chemicznie czystych kryształów chlorku potasowego i sodowego, rozdrobionych poniżej 0,074 mm (200 mesh.). Roztworem flotacyjnym był nasycony, wodny roztwór KCl, NaCl, $MgCl_2$ o składzie: 92 g/l KCl, 90 g/l NaCl, 338 g/l $MgCl_2$. Odczynniki dozowano mikropipetami pozwalającymi na odmierzenie ich ilości rzędu $5 \cdot 10^{-3}$ ml. Pipety były silikaty-zowane i kalibrowane.

Porównanie wyników flotowalności KCl z kolektorem "Armac CD" otrzymanych obydwu technikami, przedstawia rys. 3. Korelują one ze sobą, aczkolwiek technika "odwrócenia faz" zawęża je do warunków pewniejszych.

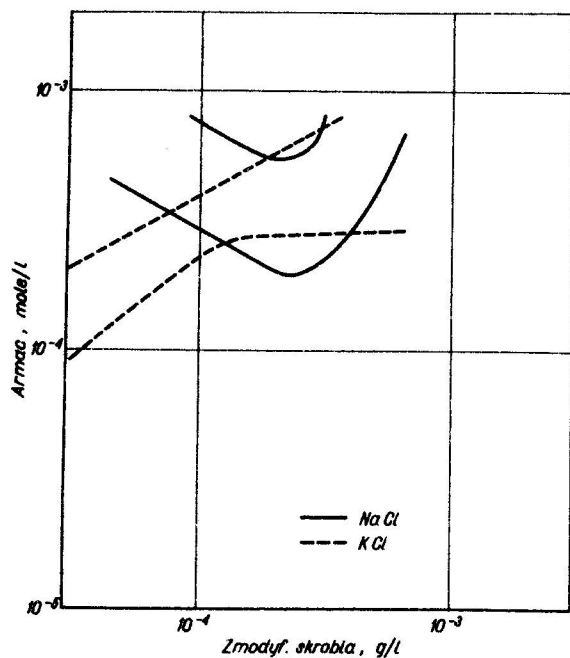


Rys. 3. Flotowalność KCl przy użyciu zbieracza "Armac CD"

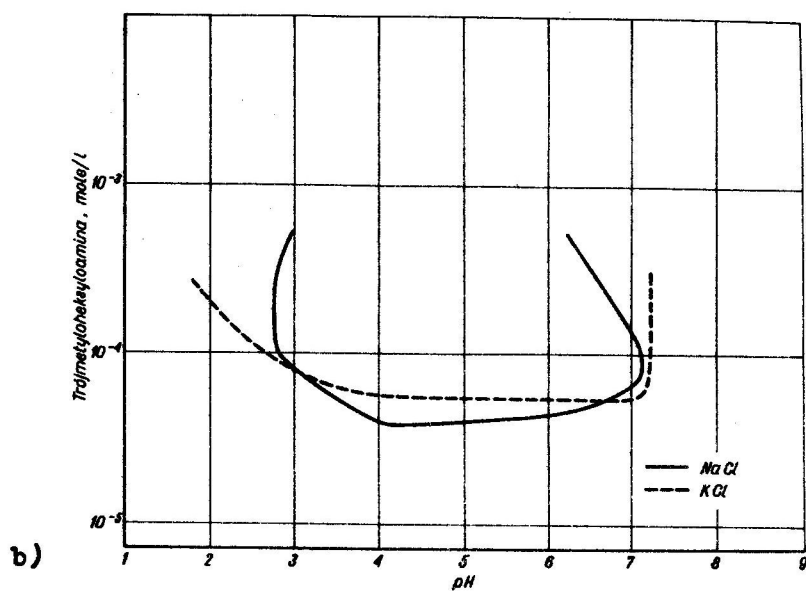
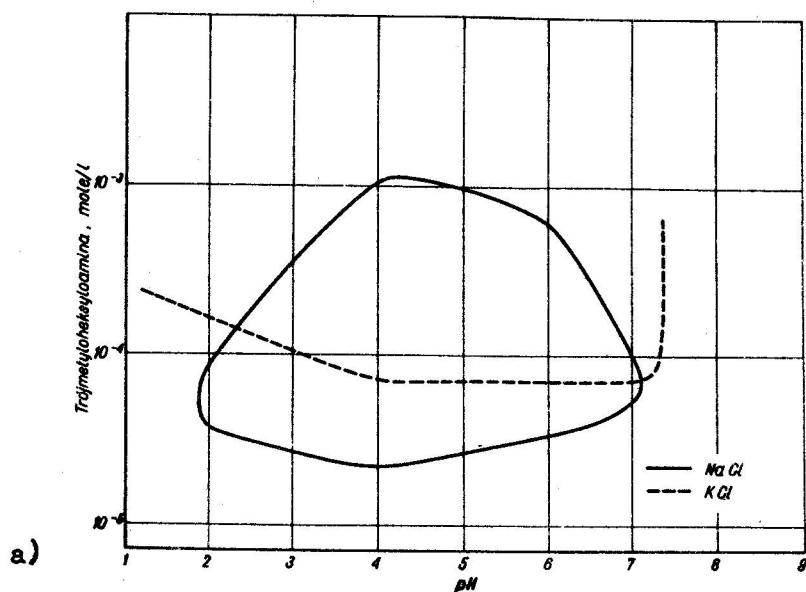
Stosując tę technikę przebadano szereg kolektorów, aktywatorów i wpływ temperatury na flotowalność sylwinu i halitu. Bardziej ciekawe wyniki przedstawione są na rysunkach 3 ÷ 8, a najlepsze warunki flotowalności KCl i NaCl w tabeli 1.



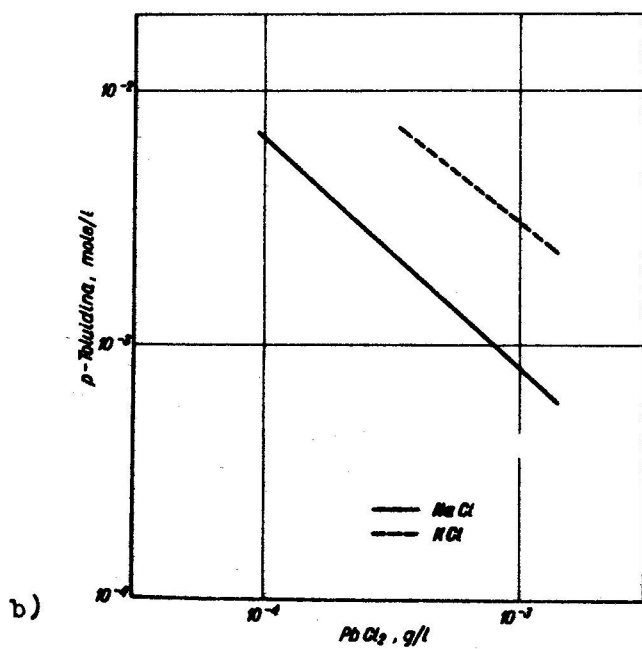
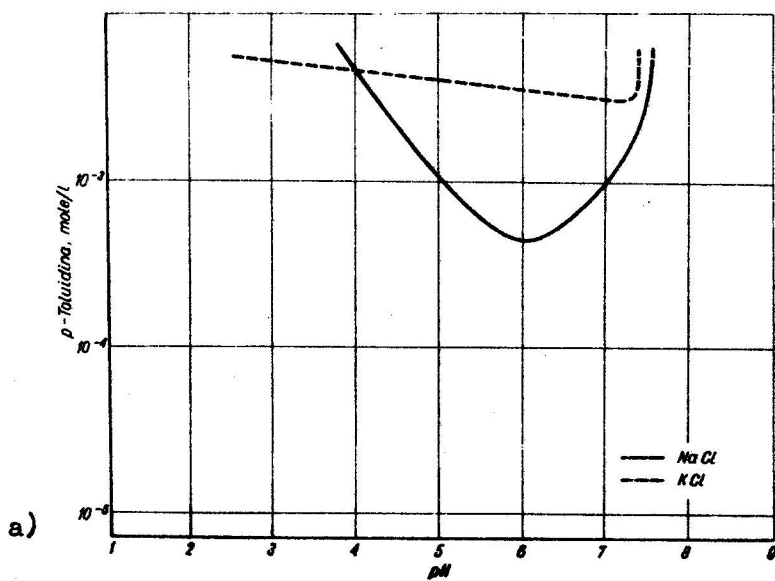
Rys. 4. Porównanie flotowalności KCl i NaCl przy pomocy zbieracza "Armac CD" i aktywacji NaCl przez Pb^{+2}



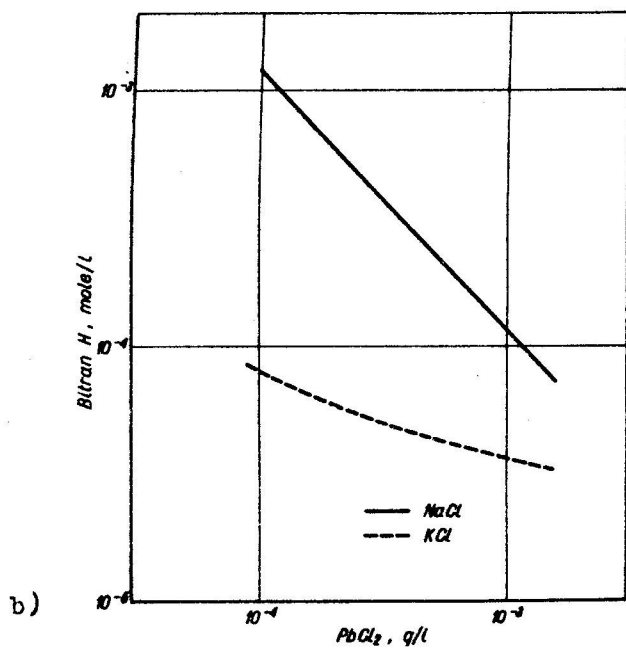
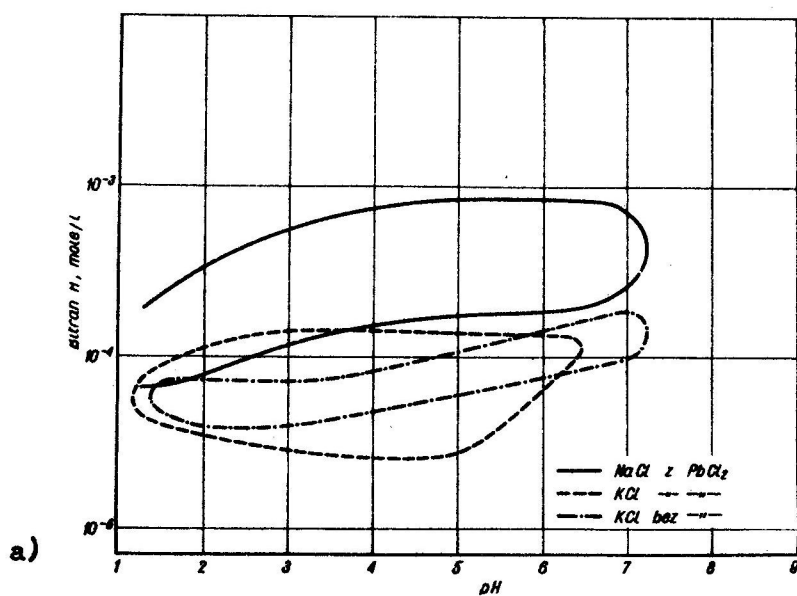
Rys. 5. Flotowalność KCl i NaCl ze zbieraczem "Armac CD" i skrobią modyfikowaną; $PbCl_2$ - const. - $2 \cdot 10^{-4}$ g/l; pH const. - 6



Rys. 6. Flotowalność KCl i NaCl z trójmetryloheksyloaminą i PbCl_2 , PbCl_2 const. - $2 \cdot 10^{-4}$ g/l
a - temp. 22°C , b - temp. 35°C



Rys. 7. Flotowalność KCl i NaCl z p - Toluidyną i $PbCl_2$
 a - $PbCl_2 = 4 \cdot 10^{-4}$ g/l, b - pH - const.



Rys. 3. Flotowalność KCl i NaCl z "Bitranem H" i $PbCl_2$
 a - $PbCl_2$ - const - $4 \cdot 10^{-4}$ g/l, b - pH - 6

Tabela 1

Warunki selektywnej flotacji KCl i NaCl

Minerał	Zbieracz	Stężenie zbieracza M/l	Stężenie Pb Cl ₂ g/l	pH
NaCl	"Armac CD"	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	2-4
	Trójmetryloheksyloamina	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	3-5
	p-Toluidyna	$5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	5,5-6,5
	"Bitran H"	$5 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$	6-7
KCl	"Bitran H" (imidazolina)	$6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$	-	2,5-3,5

Sposób zapisu wyników np. wpływu składu jonowego roztworu flotacyjnego na flotowalność KCl i NaCl przy zastosowaniu zbieraczy "Armac" przedstawiono w tabelach 2 i 3.

W celu sprawdzenia otrzymanych w skali "mikro" wyników flotowalności KCl z mieszaniny sylwin - kizeryt - halit - anhydryt w nasyconym wodnym roztworze tych soli i chlorku magnezowego wykonano flotację w 0,5 kg maszynie flotacyjnej. Jako kolektor użyto "Bitran H". Otrzymane wyniki przedstawiono wykreślnie na rysunkach 9 i 10.

Z wykresów tych zarysowuje się alternatywne rozwiązanie usunięcia NaCl z mieszaniny minerałów otrzymanej jako koncentrat po zimnym rozkładzie karnalitu - kizerytowego i rozdzielania sylwinu od kizerytu.:

- przez flotację sylwinu przy niskim stężeniu "Bitranu H", pomiędzy $5 \cdot 10^{-5}$ i 10^{-4} M/l, następnie po dodaniu pewnej ilości zbieracza przez flotację produktu pośredniego zawierającego halit z pozostałością sylwinu;
- przez flotację sylwinu z halitem przy wysokim stężeniu zbieracza około $3 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ M/l i następnie przez flotację oczyszczającą celem otrzymania NaCl w odpadach.

Tabela 2

Flotowalność KCl w nasyconych roztworach:
pH - 4; kolektor "Armac CD" i "Armac THD"

Stężenie kolektora M/l	"Armac CD"				"Armac THD"			
	KCl	KCl + MgCl_2	KCl + NaCl	KCl + NaCl + MgCl_2	KCl	KCl + MgCl_2	KCl + NaCl	KCl + NaCl + MgCl_2
$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	+	-	-
10^{-4}	-	+	-	-	-	++	-	+
$1,5 \cdot 10^{-4}$	-	++	-	+	+	+++	-	++
$2 \cdot 10^{-4}$	-	+++	-	+	++	+++	-	++
$3 \cdot 10^{-4}$	+	+++	-	++	++	+++	-	+++
$4 \cdot 10^{-4}$	+	+++	-	+++	+++	+++	-	+++
$5 \cdot 10^{-4}$	++	+++	-	+++	+++	+++	-	+++
$6 \cdot 10^{-4}$	+++	+++	-	+++	+++	++	-	+++
$7 \cdot 10^{-4}$	+++	+++	-	+++	++	+	-	++
$8 \cdot 10^{-4}$	+++	++	-	+++	+	-	-	+
$9 \cdot 10^{-4}$	+++	++	-	+++	-	-	-	+
10^{-3}	+++	+	-	+++	-	-	+	-
$1,5 \cdot 10^{-3}$	+	-	+++	++	-	-	++	-
$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	+++	++	-	-	+++	-
$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	-	+++	++	-	-	+++	-
$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	++	-	-	-	++	-
$3,5 \cdot 10^{-3}$	-	-	+	-	-	-	-	-
$4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-	-

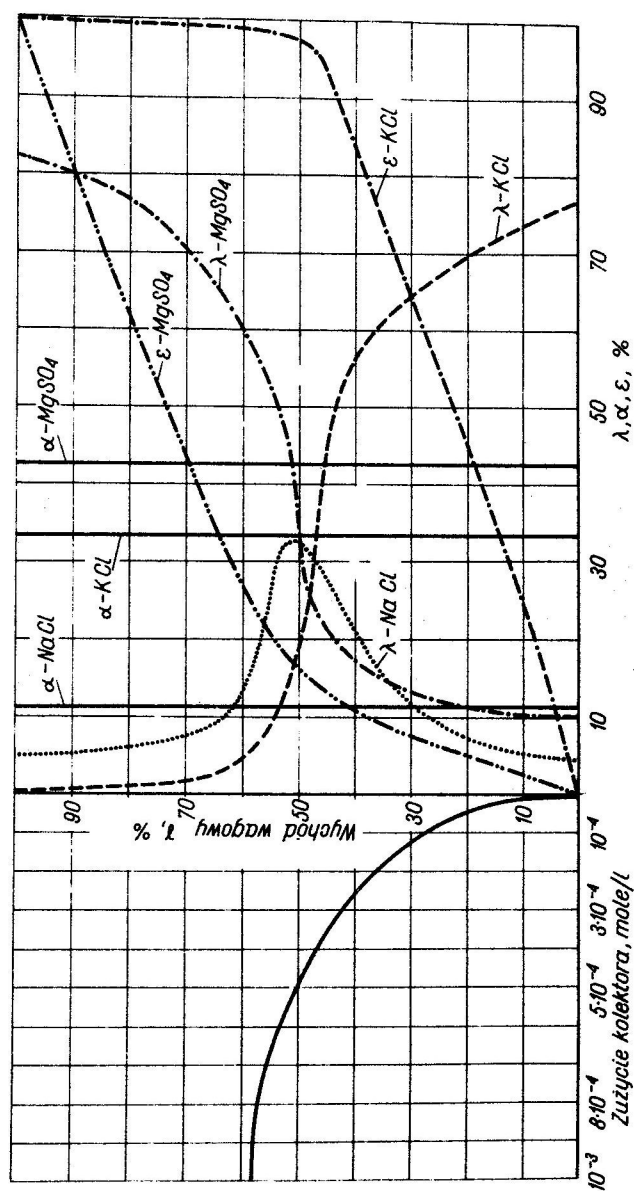
- nie flotuje,
+ flotują pojedyncze ziarenka,
++ flotacja częściowa,
+++ flotacja.

Tabela 3

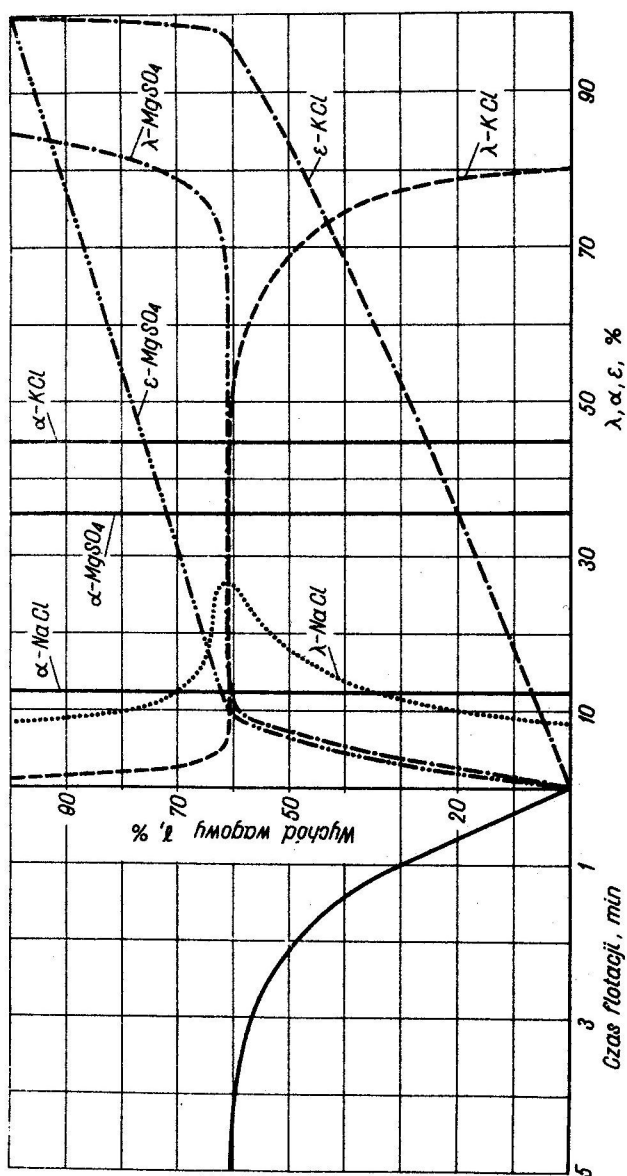
Flotowalność NaCl w roztworach nasyconych, pH = 4, kolektor:
 "Armac CD" i "Armac THD"
 aktywator: PbCl_2 - koncentracja: $1,4 \cdot 10^{-3}$ M/l

Stężenie kolektora NaCl M/l	"Armac CD"			"Armac THD"			
	NaCl+KCl	NaCl+MgCl ₂	NaCl+KCl+MgCl ₂	NaCl	NaCl+KCl	NaCl+MgCl ₂	NaCl+KCl+MgCl ₂
$5 \cdot 10^{-5}$ +	-	+	-	-	-	-	-
10^{-4} ++	-	++	+	-	-	-	-
$1,5 \cdot 10^{-4}$ ++	+	+++	++	-	-	+	-
$2 \cdot 10^{-4}$ ++	+	+++	++	-	-	++	-
$3 \cdot 10^{-4}$ ++	+	+++	+++	-	-	++	-
$4 \cdot 10^{-4}$ +++	+	+++	+++	-	-	+++	+
$5 \cdot 10^{-4}$ +++	+	+++	+++	+	-	+++	++
$6 \cdot 10^{-4}$ +++	++	+++	+++	++	+	+	+++
$7 \cdot 10^{-4}$ +++	++	+++	+++	+++	++	-	+++
$8 \cdot 10^{-4}$ +++	++	+++	+++	+++	+++	-	++
$9 \cdot 10^{-4}$ +++	++	+	+++	++	++	-	-
10^{-3} +++	++	-	+++	+	-	-	-
$1,5 \cdot 10^{-3}$ +	+++	-	-	-	-	-	-
$2 \cdot 10^{-3}$ -	+++	-	-	-	-	-	-
$2,5 \cdot 10^{-3}$ -	+	-	-	-	-	-	-
$3 \cdot 10^{-3}$ -	-	-	-	-	-	-	-
$4 \cdot 10^{-3}$ -	-	-	-	-	-	-	-

- nie flotuje,
 + flotuje pojedyncze ziarenka,
 ++ flotacja częściowa,
 +++ flotacja.



Rys. 9. Krzywe wzbogacalności flotacji KCl z koncentratu po zimnym rozkładzie oraz krzywa zużycia zbieracza "Bitran H"



Rys. 10. Krzywe wzbogacalności flotacji KCl z koncentratu po zimnym rozkładzie oraz krzywa czasu flotacji; zbieracz "Bitran H" - $5,5 \cdot 10^{-4}$ M/l

Selektywność w obydwu alternatywach można osiągnąć wykorzystując zmiany flotowalności związane ze zmiennością stężenia zbieracza.

Ostatecznie otrzymane wyniki z flotacji w maszynkach potwierdziły otrzymane wcześniej techniką "odwrócenia faz" co pozwala przyjąć ją za właściwą dla minerałów solnych. Poza tym po nabraniu pewnej wprawy szczególnie w odczytywaniu wyników technika ta okazała się bardzo szybką metodą pozwalającą na dokonanie oceny pełnego zakresu stosowalności odczynnika w czasie 1 ÷ 2 godzin. Technika ta jednakże ma jedną słabą stronę. Mianowicie to, że oscyluje tylko wokół kąta skrajnego wynoszącego 90° podczas gdy niektóre minerały flotują już znacznie wcześniej.

Autorzy przekazują powyższe w formie informacji. Opisana technika jako jednak z wielu weszła do normalnej praktyki w pracach technologicznych Centralnego Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych. Między innymi stosując tę technikę opracowano technologię flotacji barytów.

LITERATURA

- [1] A.M. Gaudin: Flotation. McGraw-Hill Book Company, Inc. London 1957.
- [2] J. Leja: Mechanism of collector adsorption and dynamic attachment of particles to air bubbles as derived from surface chemical studies. Trans. Inst. of Mining and Metallurgy 1957, 425.
- [3] H. Schubert i K. Rühlicka: Die Verwendung nichtionorganer Schäumer bei der Flotation von Kalisalzen mit Alkylamino-hydrochloriden, Freiberg, Forschungs., Ser.A, 1963 (128), 125.
- [4] D.W. Fuerstenau and M.C. Fuerstenau: Ionic size in Flotation Collection of Alkali Halides. Mining Engineering, 3, 1956, 302.

- [5] St. Gustkowicz: Metody badań wzbogacalności wieloskładni-
kowych soli rozpuszczalnych w wodzie (praca doktorska)
1966 - luty - AGH - Kraków,
- [6] A. Singewald: Verhalten oberflächen aktiver Stoffe in Al-
kalizalzlösungen. Aufbereitungs-technik 1961, 5, 175.
- [7] D. Watson, R.M. Manser, R. Rigby: Action of oils as Auxi-
leary Reagents in Flotation - Warren Spring Laboratory -
Stevenage, Anglia - niepublikowane.
- [8] A.S. Joy and D. Watson: Adsorption of Collectoe and Po-
tential-determining Ions in Flotation of Hematite with
Dodecylamina. Trans. of Min. and Metal., vol 73, 5, 1963-
-1964.
- [9] Jr. Schuman and Prakash: Effect of $BaCl_2$ and other
Activators on Soap Flotation of Quartz, Min. Eng. 1950,
2, 591.
- [10] I. Takakuwa and I. Takamari: Phase inversion method for
flotation study. Proc. Inst. Min. Proc. Congress (Cannes),
1963, paper No 1A.
- [11] K.L. Sutherland and I.W. Wazk: Principles of flotation,
Australien Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne,
1955.