

Prof. dr inż. Mieczysław Bukała

dr inż. Bogdan Burczyk

mgr inż. Jan Chlebicki

Katedra Technologii Przemysłu Organicznego
Politechniki Wrocławskiej

Ocena własności pianotwórczych
terpenowych odczynników flotacyjnych

Wstęp

Stosowanie odczynników pianotwórczych w procesach wzbogacania minerałów na drodze flotacji pianowej jest niezbędnym warunkiem rozdziału mieszaniny minerałów na składniki użyteczne i nieużyteczne. Działanie odczynników pianotwórczych w procesie flotacji jest wielokierunkowe [1, 2]; niemniej głównym zadaniem odczynnika pianotwórczego jest wytworzenie odpowiednio trwałej piany o takich własnościach, które by zapewniały maksymalną mineralizację pęcherzyków gazu (powietrza), a dalej łatwość odzyskania koncentratu (rzadziej odpadu) z piany.

Odczynniki pianotwórcze należą do grupy związków powierzchniowych czynnych. Cechą charakterystyczną tych związków jest znany fakt, że cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej, rozpuszczone w wodzie, adsorbują się na granicy faz: woda - powietrze. Konsekwencją tego zjawiska jest obniżenie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów substancji powierzchniowo czynnych, jeśli do wnętrza takiego roztworu wprowadzimy w jakikolwiek sposób gaz (powietrze), wówczas na powierzchni tego roztworu powstanie na ogół piana.

Ogromna liczba substancji powierzchniowo czynnych nie odpowiada wymogom procesu flotacji. Istnieje więc konieczność wy-

selekcjonowania takich związków, które by mogły spełniać rolę flotacyjnego odczynnika pianotwórczego. Najskuteczniejszą metodą selekcji jest sam proces flotacji. Laboratoryjne badania flotacyjne są jednak na ogół bardzo pracochłonne, stąd też rolę wstępnego selekcjonera winny spełniać metody fizykochemiczne, a przede wszystkim pomiary napięcia powierzchniowego wodnych roztworów odczynników pianotwórczych. Do dalszych metod można zaliczyć metody badania własności pianotwórczych wodnych roztworów omawianych odczynników. Uzyskane wyniki stanowią wstępną ocenę przydatności badanej substancji powierzchniowo czynnej jako odczynnika pianotwórczego. Duże znaczenie mają wymienione badania fizykochemiczne w przypadku operowania odczynnikami, stanowiącymi mieszaninę kilku związków chemicznych. Pozwalają one na zorientowanie się, który ze składników mieszaniny posiada najkorzystniejsze własności pianotwórcze.

Określenie zdolności pianotwórczej substancji powierzchniowo czynnych, a więc flotacyjnych odczynników pianotwórczych, natrafia na duże trudności, ponieważ piana jest układem termodynamicznie bardzo niestabilnym. Istnieje ponadto szereg często trudno uchwytnych czynników, powodujących rozpad piany. Z tych względów w dążeniu do uzyskania powtarzalnych i obiektywnych wyników, opracowano szereg metod oceny zdolności pianotwórczej związków powierzchniowo czynnych. Jedną z tych metod, szczególnie przydatną do określenia zdolności pianotwórczej odczynników flotacyjnych, jest metoda Suna [3]. Sun, w oparciu o pomierzoną objętość piany oraz czas zaniku (gaśnięcia) piany, wprowadził pojęcie wskaźnika zdolności pianotwórczej (frothability index) oraz wskaźnika stabilności piany (stability index), wyrażonych liczbami bezwymiarowymi. Wskaźniki te wyrażają w procentach stosunek objętości i czasu zaniku piany badanej substancji, do objętości i czasu zaniku piany substancji wzorcowej, przy zachowaniu identycznych warunków pomiaru. Jako substancji wzorcowej Sun użył alkoholu n-heksylowego.

Zaletą omawianej metody jest możliwość porównywania zdolności pianotwórczej różnych odczynników za pomocą omawianych wskaźników, które - jak to wykazały badania Suna - są w zna-

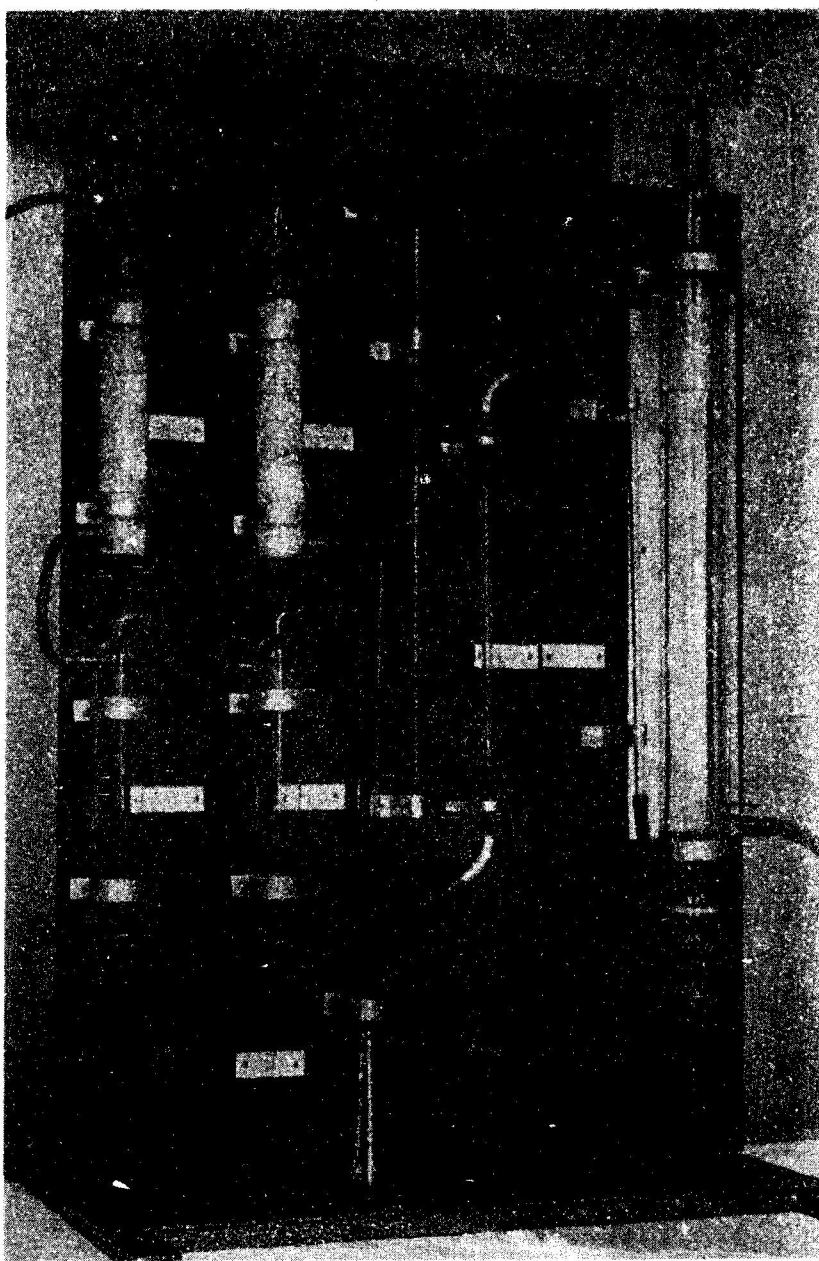
cznym stopniu niezależne od warunków prowadzenia pomiarów, jak również od szczegółów konstrukcyjnych aparatury.

Powyższą metodę zastosowaliśmy w naszych badaniach nad określeniem zdolności pianotwórczej głównych przedstawicieli trzech grup związków monoterpenowych: węglowodorów, ketonów i alkoholi [4]. Wymienione związki występują w krajowych naturalnych olejach sosnowych [5], są również składnikami opracowanych w Katedrze Technologii Przemysłu Organicznego Politechniki we Wrocławiu syntetycznych terpenowych odczynników pianotwórczych, tzw. SFT-5 i SFT-10 [6, 7]. Celem naszych badań, których wyniki pragnęlibyśmy w tym miejscu przedstawić, było określenie wskaźników zdolności pianotwórczej oraz stabilności piany wymienionych związków terpenowych, jak również handlowych olejów sosnowych oraz syntetycznych odczynników pianotwórczych SFT-5 i SFT-10.

Metodyka badań

Podstawowym warunkiem uzyskania rzetelnych rezultatów pomiarów własności pianotwórczych badanego związku jest jego czystość. W naszych badaniach położyliśmy szczególny nacisk na powyższy warunek, przyjmując jako kryterium czystości wyniki analizy jakościowej i ilościowej, uzyskane metodą chromatografii cieczowo-gazowej. Pomiarów własności pianotwórczych przeprowadziliśmy na chemicznie czystych związkach terpenowych. Ich własności fizykochemiczne oraz względne czasy retencji zestawiliśmy w tabeli 1. W przypadku handlowych olejów sosnowych oraz syntetycznych odczynników pianotwórczych operowaliśmy próbkami o znanym składzie jakościowym i ilościowym; charakterystykę badanych odczynników zawiera tabela 2.

Oznaczenie własności pianotwórczych badanych związków przeprowadziliśmy na aparaturze Suna [3], której zdjęcie przedstawia rys. 1. Aparatura ta składa się z 5 płuczek, służących do oczyszczania powietrza, rotametu o zakresie skali 10-180 l/godz oraz cylindra pomiarowego o średnicy 54 mm i długości 700 mm. Cylinder ten posiada wtopioną u dołu wkładkę porowatą, wykona-



Rys. 1. Zdjęcie aparatury do oznaczania własności pianotwórczych

Tablica 1

Własności fizykochemiczne badanych związków terpenowych

Lp.	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Grupa polarna	Rodzaj związku	n_D^{20}	d_4^{20}	Temperatura topnienia	Temp. wrzenia (mmHg)	Względny czas retencji
1.	α - Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	alkohol III rzęd.	1,4835	0,9335		218-219°	1,63 ^x
2.	β - Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	"			32°	209-210°	1,22
3.	Terpinenol-4	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	"	1,4784	0,9371		86-87° (10)	1,19
4.	Sylweterpineole	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	"	1,4836	0,9370		106-108° (20)	1,63
5.	α - Fenchol	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	alkohol II rzęd.			46°	199,5°	0,96
6.	Berneol	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	"		1,01-1,02	208°	212°	1,43
7.	Izoberneol	$C_{10}H_{18}O$	C-OH	"			212°		1,27
8.	Kaufora	$C_{10}H_{16}O$	C=O	keton			178,8°		1,00
9.	Fenchon	$C_{10}H_{16}O$	C=O	"	1,4623	0,9443	5,5°	193,5°	0,73
10.	α - Pinen	$C_{10}H_{16}$	nie ma	węglowodór	1,4655	0,8585		155,5°	0,50 ^{xx}
11.	β -Karene	$C_{10}H_{16}$	"	"	1,4725	0,8645		170°	0,81
12.	Limonen	$C_{10}H_{16}$	"	"	1,4726	0,8419		177,6°	1,00
13.	p-Cymen	$C_{10}H_{14}$	"	"	1,4903	0,8556		176°	1,40

x) względny czas retencji alkoholi i ketonów terpenowych podano w stosunku do kamfory,

xx) względny czas retencji węglowodorów terpenowych podano w stosunku do limonenu.

Tablica 2

Charakterystyka naturalnych i syntetycznych
terpenowych odczynników flotacyjnych

Lp.	Nazwa odczynnika pianotwórczego	d_4^{20}	n_D^{20}	20 D	Liczba kwasowa	Zawartość wody % wag.	Zawartość alkoholi % wag.
1.	Olej sosnowy z Czarnej Wody	0,9225	1,4874	+ 42,10	6,22	0,95	51,60
2.	Olej sosnowy z Kozienic	0,9201	1,4840	+ 39,50	3,59	1,25	62,50
3.	Olej sosnowy z Rudnika	0,9221	1,4849	+ 31,90	6,56	1,20	61,60
4.	Olej sosnowy ze Szcze- brzeszyna	0,9108	1,4820	+ 35,40	4,25	0,90	52,20
5.	Odczynniki pianotwórcze SFT-5	0,9335	1,4832	0	0	0	95,10
6.	Odczynniki pianotwórcze SFT-10	0,9217	1,4819	+ 27,80	0	0	81,25

ną ze spieku szklanego G2 oraz skalę i płaszczyzn wodny do utrzymania stałej temperatury roztworu w czasie pomiaru za pomocą ultratermostatu Hoepplera.

Do pomiarów używano za każdym razem 1000 ml wodnego roztworu badanego związku lub gotowego odczynnika pianotwórczego o stężeniu 20 mg/l. Roztwór przygotowywano przez rozpuszczenie substancji w wodzie destylowanej o $\text{pH} = 7,8 \pm 0,2$; pH wody destylowanej nastawiono przy pomocy 0,1 n roztworów NaOH lub HCl, stosując pH -metr typu LBS-61 produkcji krajowej. Warunki pomiarów były następujące: temperatura pomiaru: 20°C , szybkość przepływu powietrza (z butli): 90 l/godz. (co odpowiada 25 ml/sek), czas napowietrzania (mierzony stoperem): 6 min. Mierzono: objętość piany (w cm^3/cm^2 powierzchni przekroju cylindra) oraz czas zaniku (gaśnięcia) piany (w sek).

W oparciu o pomierzone wielkości wyznaczono wskaźniki: zdolności pianotwórczej oraz stabilności piany, korzystając z wzorów:

$$\text{WP} = 100 \cdot \frac{f_1}{f_2}$$

$$\text{WS} = 100 \cdot \frac{s_1}{s_2}$$

gdzie:

WP - wskaźnik zdolności pianotwórczej,

WS - wskaźnik stabilności piany,

f_1 - objętość piany badanej substancji,

f_2 - objętość piany alkoholu n-heksylowego,

s_1 - czas zaniku piany badanej substancji,

s_2 - czas zaniku piany alkoholu n-heksylowego.

Omówienie wyników badań

W tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów objętości piany oraz jej czasu zaniku, a także wskaźniki zdolności pianotwórczej oraz stabilności piany wodnych roztworów związków terpenowych. Z przedstawionych danych wynika, że węglowodory terpenowe α -pinen, 3-karen, limonen i p-cymen nie posiadają własności pianotwórczych. "Piana" tworząca się na powierzchni roztworów tych węglowodorów nie różni się od "piany" otrzymanej w czasie napowietrzania wody destylowanej. Lepsze własności pianotwórcze posiadają ketony terpenowe: fenchon i kamfora; własności te są rzędu własności pianotwórczych substancji wzorcowej - alkoholu n-heksylowego.

W obrębie przebadanych alkoholi terpenowych można wyróżnić 3 grupy, różniące się wyraźnie własnościami pianotwórczymi. Do pierwszej grupy alkoholi, posiadających najlepsze własności pianotwórcze, należy zaliczyć α - i β -terpineole oraz α -fenchol; alkohole te mają najwyższe wskaźniki zdolności pianotwórczej oraz stabilności piany, przy czym na uwagę zasługuje fakt, że najlepsze własności wykazuje β -terpineol. Drugą grupą związków, o wyraźnie niższych wskaźnikach pianotwórczych, stanowią sylweterpineole oraz terpinenol-4. Własności pianotwórcze tych alkoholi są pośrednie między własnościami terpineoli i wzorcowego alkoholu n-heksylowego. Wreszcie do 3 grupy można zaliczyć drugorzędowe alkohole - borneol i izoborneol, o własnościach pianotwórczych zbliżonych do ketonów terpenowych, własności te są nieznacznie lepsze od własności alkoholu n-heksylowego.

Uzyskane wyniki badań są różne od wyników Suna [3], który określił własności pianotwórcze niektórych spośród przebadanych przez nas związków terpenowych. Przede wszystkim alkohole terpenowe, zaliczane przez nas do pierwszej grupy, posiadają 3-4 krotnie wyższe wskaźniki zdolności pianotwórczej, niż to podał Sun. Jeśli chodzi o dane jakościowe, to wyniki naszych badań potwierdziły jedynie spostrzeżenie Suna, że najlepsze własności pianotwórcze posiada β -terpineol, natomiast nie uży-

Własności pianotwórcze składników naturalnych i syntetycznych terpenowych odczynników flotacyjnych

Lp.	Nazwa związku	Objętość piany cm^3/cm^2	Wskaźnik zdolności pianotwórczej	Czas gaśnięcia piany sek.	Wskaźnik stabilności piany
1.	Alkohol n-heksylowy	2,3	100,2	8,5	100
2.	α - Terpineol	9,0	391,3	16,4	192,9
3.	β - Terpinenol	9,6	417,4	16,8	194,7
4.	Terpineol - 4	4,6	200,0	12,6	148,2
5.	Sylweterpineole	5,6	243,5	13,6	160,0
6.	α - Fenchol	8,1	352,1	15,1	177,6
7.	Berneol	3,0	130,4	10,8	126,0
8.	Izoborneol	3,2	139,1	11,0	129,4
9.	Kamfora	3,0	130,4	10,6	124,7
10.	Fenchon	2,8	121,7	10,3	121,2
11.	α - Pinen	0,7	30,4	2,5	29,4
12.	β - Karen	0,7	30,4	2,5	29,4
13.	Limonen	0,7	30,4	2,5	29,4
14.	p - Cyment	0,7	30,4	2,5	29,4
15.	Woda destylowana	0,5	-	1,9	-

skaliśmy takich samych wyników dla α -fencholu, który w przeciwieństwie do Suna - ma wyraźnie gorsze wskaźniki niż α - i β -terpineole.

Zróżnica rozbieżności między wynikami Suna i naszymi upatrujemy w tym, że Sun nie używał chemicznie czystych związków terpenowych. Jak widać z danych przedstawionych w tabeli 3, obecność niewielkich nawet ilości węglowodorów terpenowych we frakcjach alkoholowych mogła wyraźnie obniżyć własności pianotwórcze tych alkoholi.

Przejrzystym potwierdzeniem takiego wniosku są wyniki pomiarów zdolności pianotwórczej handlowych olejów sosnowych: wyniki te zestawiono w tabeli 4. Z przytoczonych danych widać, że własności pianotwórcze krajowych olejów sosnowych są zbliżone do własności alkoholu n-heksylowego, przy czym wskaźniki zdolności pianotwórczej są nieco niższe niż dla alkoholi n-heksylowego, natomiast wskaźniki stabilności piany są na poziomie wskaźnika stabilności piany omawianego alkoholu. Wiąże się to z tym, że oleje sosnowe zawierają ok. 30-40% węglowodorów terpenowych.

Wydaje się również, że duży wpływ na własności pianotwórcze handlowych olejów sosnowych wywierają kwasy żywiczne, obecne w tych olejach. Do takiego wniosku skłania powiązanie własności pianotwórczych badanych olejów z ich liczbą kwasową. Tak więc olej sosnowy z Kozienic posiada niższy wskaźnik zdolności pianotwórczej niż oleje z czarnej Wody czy Rudnika mimo, że zawiera najwięcej alkoholi terpenowych. Posiada on jednak równocześnie prawie o połowę niższą liczbę kwasową, niż wymienione dwa oleje. Kwasy żywiczne odznaczają się wysoką zdolnością pianotwórczą, jednakże ich obecność w olejach sosnowych jest niepożądana ze względu na ich silne własności zbierające.

Syntetyczne terpenowe odczynniki pianotwórcze posiadają zbliżone własności pianotwórcze do czystych składników, które w nich występują. Odczynnik SFT-5 zawiera ok. 95% alkoholi terpenowych, w tym ok. 80% α -terpineolu [6], stąd posiada on własności pianotwórcze zbliżone do własności czystego terpineolu. Podobne zależności istnieją w przypadku odczynnika SFT-10.

Własności pianotwórcze naturalnych i syntetycznych terpenowych odczynników flotacyjnych

Lp.	Nazwa odczynnika pianotwórczego	Objętość piany cm^3/cm^2	Wskaźnik zdolności pianotwórczej	Czas gaśnięcia piany sek.	Wskaźnik stabilności piany
1.	Alkohol n-heksylowy	2,3	100,0	8,5	100,0
2.	Olej sosnowy z Czanrej Wody	1,8	78,2	8,6	101,2
3.	Olej sosnowy z Kozienic	1,6	69,7	8,2	96,5
4.	Olej Sosnowy z Rudnika	2,2	95,6	9,0	106,0
5.	Olej sosnowy z Szczepieszyzna	1,3	56,5	8,0	94,1
6.	Odczynnik pianotwórczy SFT-5	7,6	330,4	15,8	185,8
7.	Odczynnik pianotwórczy SFT-10	5,3	230,4	13,8	162,3

Obydwa te odczynniki posiadają znacznie lepsze własności pianotwórcze, aniżeli krajowe oleje sosnowe.

Wnioski

1. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że najlepsze własności pianotwórcze posiadają α -i β -terpineole III-rzędowe alkohole monoterpene. Nieznacznie gorsze własności pianotwórcze posiada α -fenchol, a dalej sylweterpineole oraz terpinenol-4. Wyznaczone dla powyższych alkoholi wskaźniki zdolności pianotwórczej oraz stabilności piany znacznie odbiegają swymi wartościami liczbowymi od wartości, określonych przez Suna.

2. Stwierdzono, że węglowodory terpenowe nie posiadają własności pianotwórczych; z tego względu związki te stanowią niepotrzebny balast zarówno w naturalnych olejach sosnowych, jak i w syntetycznych terpenowych odczynnikach pianotwórczych.

3. Na przykładzie handlowych olejów sosnowych oraz syntetycznych terpenowych odczynników pianotwórczych SFT-5 i SFT-10 stwierdzono, że istnieje zależność między własnościami pianotwórczymi poszczególnych składników odczynnika, a wypadkowymi własnościami mieszaniny, stanowiącej dany odczynnik.

4. Stosunkowo słabe własności pianotwórcze krajowych olejów sosnowych są spowodowane obecnością znacznych ilości węglowodorów terpenowych w omawianych olejach. Dla polepszenia własności pianotwórczych tych olejów należałoby bądź zmienić technologię ich otrzymywania lub też poddać je dalszemu uszlachetnianiu; w obydwu przypadkach chodziłoby o usunięcie węglowodorów terpenowych, nie posiadających własności pianotwórczych oraz kwasów żywicznych, odznaczających się własnościami zbierającymi.

LITERATURA

- [1] A.M. Gaudin: Flotacja, Wyd. Śląsk, Katowice 1963.
- [2] W.I. Klassen, Flotacja węgla, Wyd. Śląsk, Katowice 1966.
- [3] S.C. Sun: Mining Eng., 4 (1), 65 (1952).
- [4] M. Bukała, B. Burczyk, J. Chlebicki: Rudy Metale (w druku).
- [5] M. Bukała, B. Burczyk, J. Chlebicki: Rudy Metale 12 (4), 171 (1967).
- [6] M. Bukała, B. Burczyk, J. Chlebicki, S. Kucharski, J. Rulińska, Chemia Stosowana, 2A, 1971 (1966).
- [7] J. Arct, B. Burczyk, M. Bukała, Wiad. Chem. 21, (5), 369, (1967).