

Mgr inż. Janusz LEKKI
Doc. dr inż. Janusz LASKOWSKI
Kat. Przer. Mech. Kopaln Pol. Śląskiej

BADANIA WPŁYWU TERPINEOLU NA FLOTACJĘ CHALKOZYNU

1. Wstęp

Przy sprzyjających okolicznościach - stworzonych działaniem różnych czynników możliwe jest przytwierdzenie ziarna do pęcherzyka w warunkach flotacyjnych. Mimo wielu badań zagadnienie wpływu poszczególnych odczynników na ten podstawowy akt w procesie flotacji nie jest jeszcze zupełnie jasne.

Jednym z takich problemów, ważnych dla praktyki przemysłowej [1] jest wpływ związku pianotwórczego tak na różne elementy (jednostkowe zjawiska) procesu flotacji jak i na samą flotację, uzysk składnika użytecznego i selektywność rozdzielu.

W stosunkowo obszernej literaturze przedmiotu, traktującej o współdziałaniu spieniaczy ze zbieraczami warto zacytować podstawowe badania Leji i Schulmana [2], jak również i inne prace w których niejednokrotnie napotyka się bardzo ciekawe i zaskakujące wzmianki. Tak np. wydaje się być bardzo istotnym spostrzeżenie Whelana i Browna [3], że w badanych przez niego warunkach węgiel mimo bardzo wysokiej naturalnej hydrofobowości nie flotował bez dodatku odczynnika zbierającego. Z kolei Arbiter ze współpracownikami [4] stwierdził, że dla ciał wystarczająco hydrofobowych spieniacz nie powodował zmiany kąta zwilżania wpływając jednak istotnie na czas indukcji. Nowe światło na to zagadnienie rzucają badania Benésza [5], w których flotacje prowadzono przy różnych ilościach odczynnika zbierającego i pianotwórczego, a obszar zawartości składnika użytecznego w funkcji tych zmiennych podano równaniem regresji opisującym hiperboliczną paraboloidę. Benesz nie podaje jednak fizykochemicznej interpretacji otrzymanych równań. Otrzymanie tego typu zależności świadczy o współdziałaniu od-

odczynników zbierających z odczynnikami pianotwórczymi i mogło to ująć uwadze innych badaczy traktujących problem jednoparametrowo. Takie podejście do zagadnienia prowadziło zwykle do wniosku o zbierających właściwościach odczynnika pianotwórczego.

Celem niniejszej pracy jest przebadanie przy flotacji chalkozynu - współdziałania odczynnika pianotwórczego alfa-terpineolu z odczynnikiem zbierającym etylowym ksantogenianem sodu. Złożoność zagadnienia nakazywała oprzeć się głównie na wynikach doświadczeń flotacyjnych, inne badania prowadząc w warunkach możliwie bliskich doświadczeniom flotacyjnym.

Już ze wstępnych pomiarów kąta zwilżania wynikało, że bardzo ważne może tu być prześledzenie badanych zjawisk w czasie. Wpływ współdziałania obu odczynników na proces stawał się wyraźny tylko przy badaniach kinetyki zjawiska. Dlatego też wszystkie pomiary traktowano porównawczo, przy pewnych ustalonych - dla danego pomiaru - warunkach mieszania.

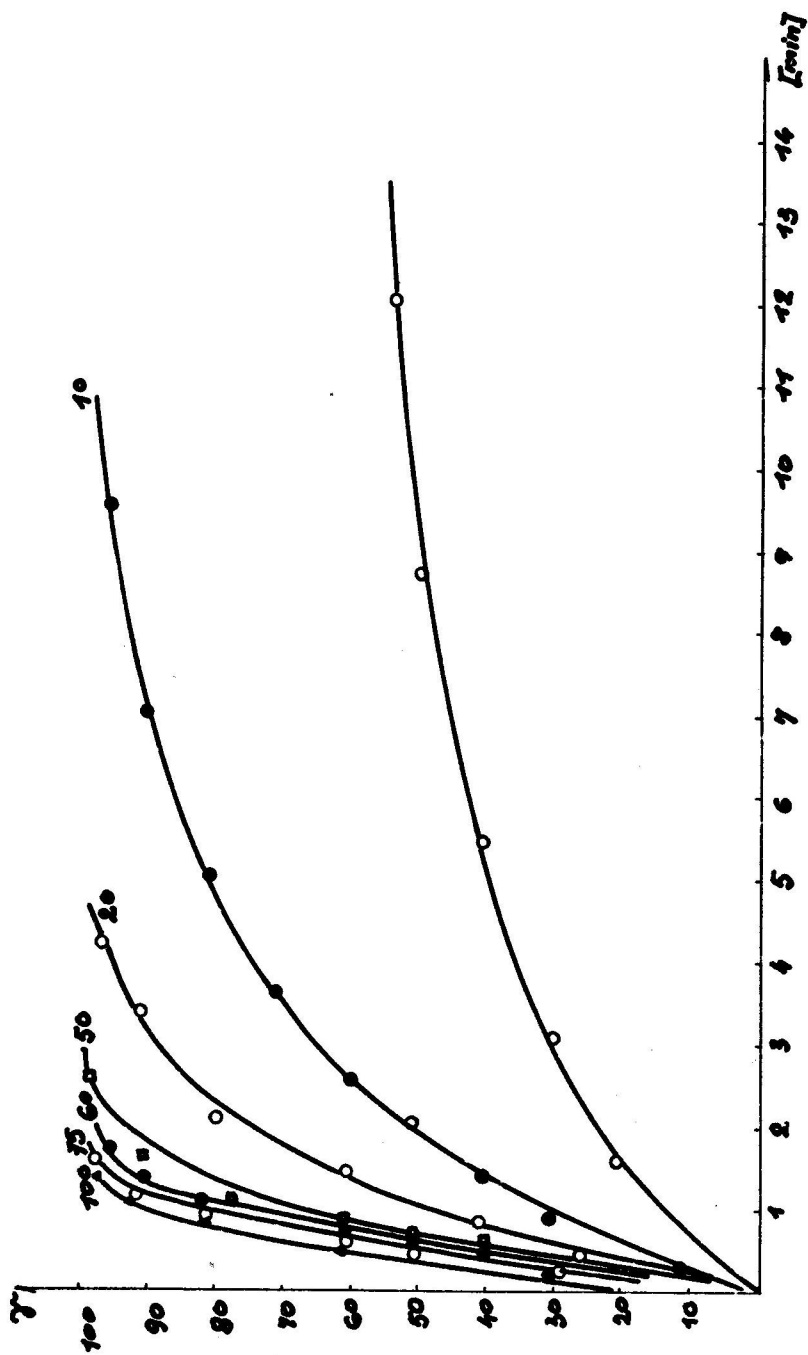
2. Metodyka badań

Do wszystkich prób używano odczynniki czda oraz alfa-terpineol cz. produkcji Merk i etyloksantogenian sodu produkcji Zakładów w Bytomiu rekrytalizowany z acetomu.

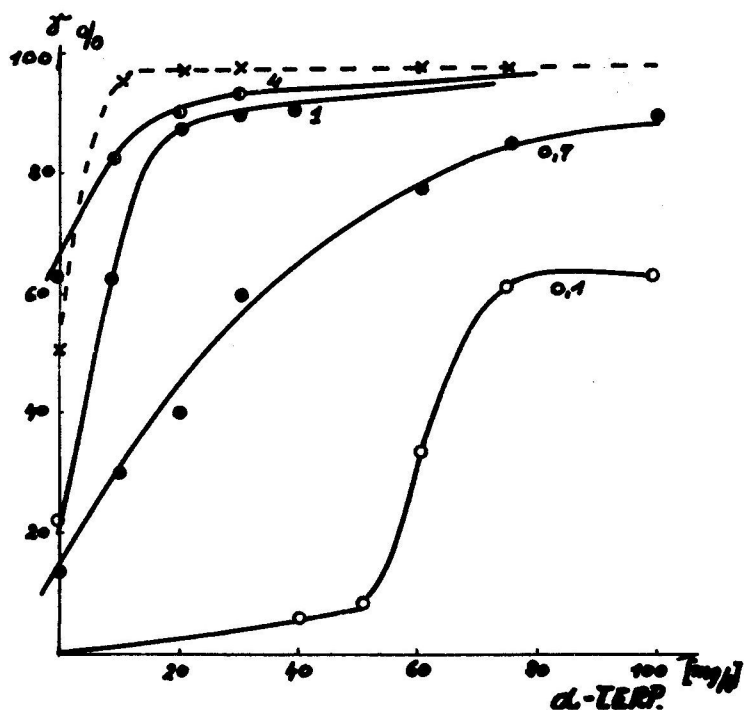
Do flotacji używano chalkozynu sztucznego o zawartości miedzi 78%, w klasie ziarnowej 0,15-0,1 mm, do pozostałych badań w klasie 0,2-0,15 mm, oznaczenia ksantogenianu wykonywano na spektrofotometrze punktowym firmy Zeiss. Czas indukcji mierzono aparatem kontaktowym wykonanym w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu M.C. Skłodowskiej w Lublinie. Próby flotacji były prowadzone w aparacie Hallimonda-Fuerstenaua. Czas kontaktu ziarn mineralnych z roztworem odczynnika przed flotacją wynosił 1 minutę, przepływ powietrza 1,3 l/h.

3. Wyniki

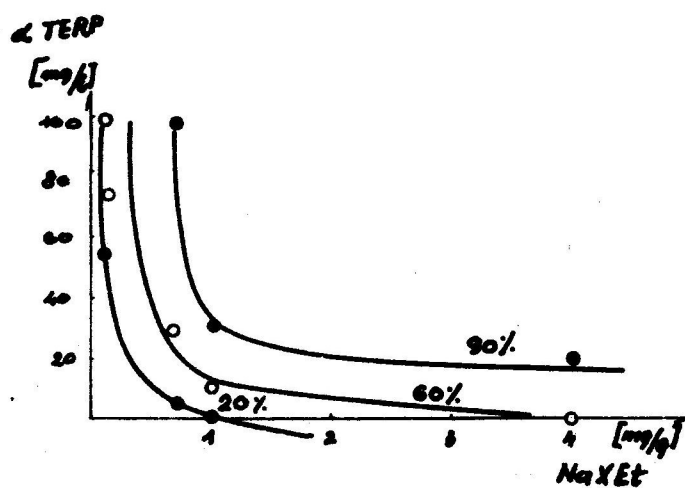
Flotacja. Wyniki flotacji pokazano na rys, 1, 2 i 3, rezultaty wyraźnie wskazują na występującą zależność pomiędzy stężeniem zbieracza i stężeniem odczynnika pianotwórczego.



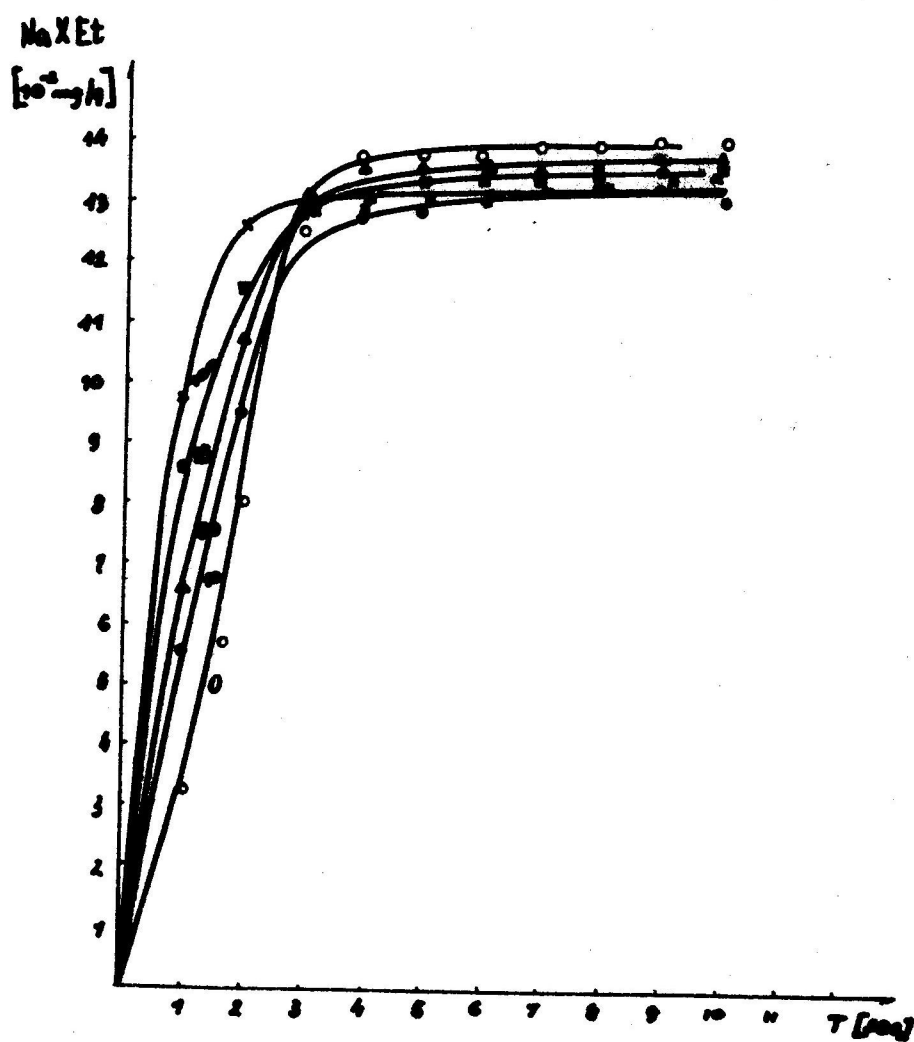
Rys. 1. Kinetyka flotacji chalkosymu w zależności od stężenia terpineolu (zużycie ksantogenu 0,7 mg/g)



Rys. 2. Zależność uzysku chalkozymu od stężenia α -terpineolu (zużycie ksantogenianu: 0,1, 0,7, 1,0, 4,0 mg/g)



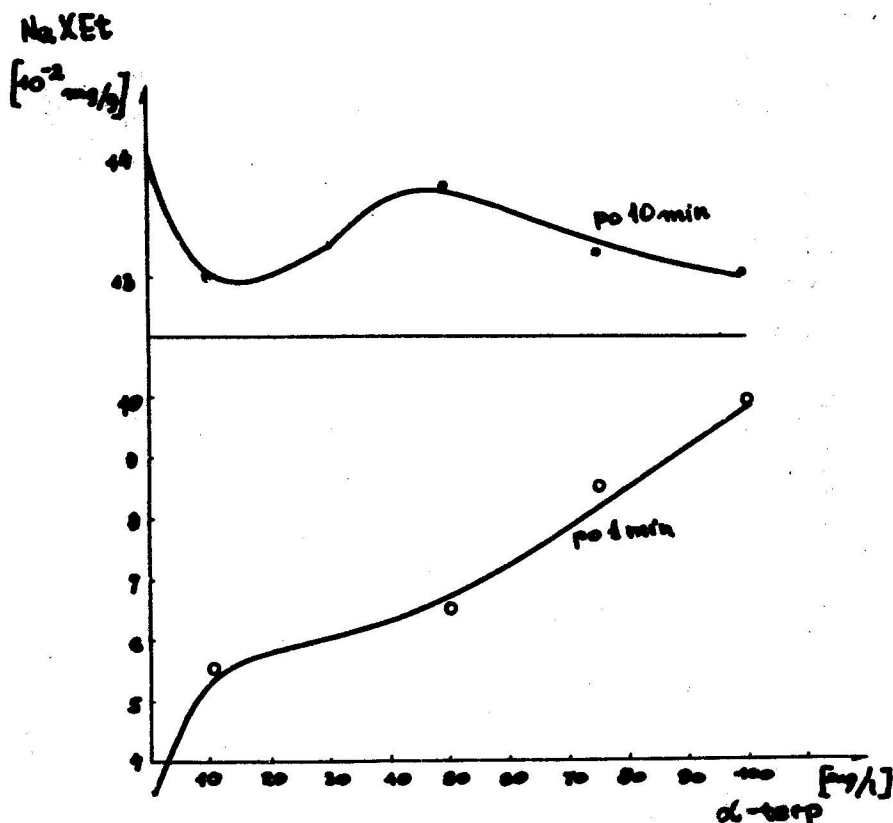
Rys. 3. Krzywe uzysków: 20%, 60%, 90% w zależności od zużycia ksantogenianu i α -terpineolu



Rys. 4. Kinetyka adsorpcji ksantogeniamu przy różnych stężeniach α -terpineolu (0, 10, 50, 75, 100 mg/l)

Pomiar kinetyki adsorpcji ksantogenianu. Pomiary wykonano metodą spektrofotometryczną. Dla uniknięcia błędów powodowanych zwykle operacjami przygotowawczymi, metoda ta została zmodyfikowana w sposób podany poniżej.

Do obu kuwet przyrządu pomiarowego wsypywano próbki rozdrobionego synetycznego chalkozynu oraz sadawano je roztworem α -terpineolu przy pH = 9,7, ponadto do kuwety pomiarowej wprowadzano ksantogenian (16 ml/l). Pomiary wykonywane w czasie, wykazały bardzo nieznaczną adsorpcję ksantogenianu, gdyż roztwór nie był mieszany. Proces był wtedy kontrolowany głównie przez dyfuzję. Wobec tego co minutę wstrząsano dwukrotnie kuwetą, mierząc stężenie ksantogenianu pomiędzy tymi operacjami.



Rys. 5. Adsorpcja ksantogenianu po jednej i po dziesięciu minutach mieszania

Wyniki pomiarów pokazano na rys. 4, 5 i 6. Druga seria pomiarów wykazała dobrą powtarzalność. Otrzymane rezultaty wskazują na duży wpływ terpineolu na prędkość adsorpcji ksantogenu, ilość adsorbującego się ksantogenu na chłochyźnie jest więc w pierwszych minutach pomiarów różna w zależności od stężenia terpineolu. Po kilkunastu minutach, po dojściu do równowagi, ilości zaadsorbowane różnią się nieznacznie.

Pomiar czasu indukcji. Dla uchwycenia podobnych - kinetycznych zależności - jak w poprzednich obserwacjach, pomiar czasu indukcji wykonywano w funkcji czasu kontaktowania się ziarna minerału z roztworem odczynników.

200 mg próbki minerału klasy 0,2-0,15 mm zadawano 10-mililitrami badanego roztworu w kuwecie przyrządu kontaktowego. Czas tworzenia pęcherzyka wynosił około 1 sek., średnica pęcherzyka około 2,5 mm. Uruchamiano stoper i przeprowadzano pomiary czasu indukcji rozpoczynając od 0,0001 sek. Z chwilą uzyskania przyczepienia co najmniej 3 ziarn cały pomiar powtarzano, w razie otrzymania powtarzalnego wyniku notowano czas jaki upływał od rozpoczęcia doświadczenia. Wyniki pokazano na rys. 6 i 7. Na rys. 6 krzywe oznaczone 0 i 0' przedstawiają wartości skrajne trzech takich samych pomiarów.

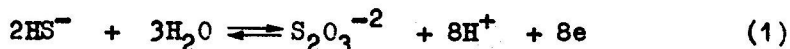
Pomiar grubości warstwy przyściennej. W literaturze można spotkać różne dane co do odwracalności elektrod siarczkowych [6, 7]. Uważa się, że są one raczej odwracalne w stosunku do jonów metalicznych niż siarczkowych [7]. Mimo tych niejasności zdecydowano się zastosować metodę "polarograficzną" zaproponowaną przez Tuwinera i Kormana [8] dla pomiaru grubości tzw. warstwy przyściennej.

W technice polarograficznej, kiedy idealnie polaryzowalna elektroda osiąga potencjał przy którym dane jony w roztworze są utleniane lub redukowane na powierzchni elektrody, prędkość reakcji zależy w pierwszym rzędzie od prędkości dyfuzji reagujących jonów do powierzchni elektrody. Istnieje prosta zależność pomiędzy koncentracją tych jonów w roztworze i prędkością ich dyfuzji. Problem jednak w przypadku zastosowania elektrod siarczkowych jest skomplikowany i nie zupełnie jasny.

Rys. 6. Zmiana osazu indukacji w zależności od stężenia α -terpineolu (stężenie ksantogenu - 0,2 mg/g)

Rys. 7. Zależność czasu indukcji od stę-
żenia α -terpineolu po upływie jednej
minuty

Mimo tych trudności Tuwiner i Korman [8] pokazali, że przy anodowej polaryzacji elektrody chalcogenowej (Cu_2S) w roztworze Na_2S , na powierzchni elektrody zachodzi reakcja:



Argumentem przemawiającym za tym mechanizmem była znaleziona liniowa zależność pomiędzy maksymalną gęstością prądu dyfuzji a stężeniem siarczku. Dodatek KCl nie zmieniał prądu dyfuzji, podczas gdy dodatek tiosiarczku redukował tę wielkość sam nie dając prądów dyfuzji w zakresie badanych potencjałów. Tuwiner i Korman po przyjęciu, że współczynnik dyfuzji dla siarczku wynosi $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek}$ obliczyli grubość warstw przysściennych (dyfuzyjnych) w pojęciu Nernsta [9] przy trzech różnych szybkościach mieszania.

Opierając się na tych samych założeniach – mimo pewnych niejasności teoretycznych związanych głównie z charakterem niejednorodnej powierzchni elektrody z minerału siarczku przeprowadzono analogiczne pomiary. Grubość warstwy przysściennnej liczono według wzoru:

$$\delta = \frac{D}{1/A} \cdot nFC$$

gdzie

D – przyjęto $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek}$,

n – = 4 wg reakcji (1),

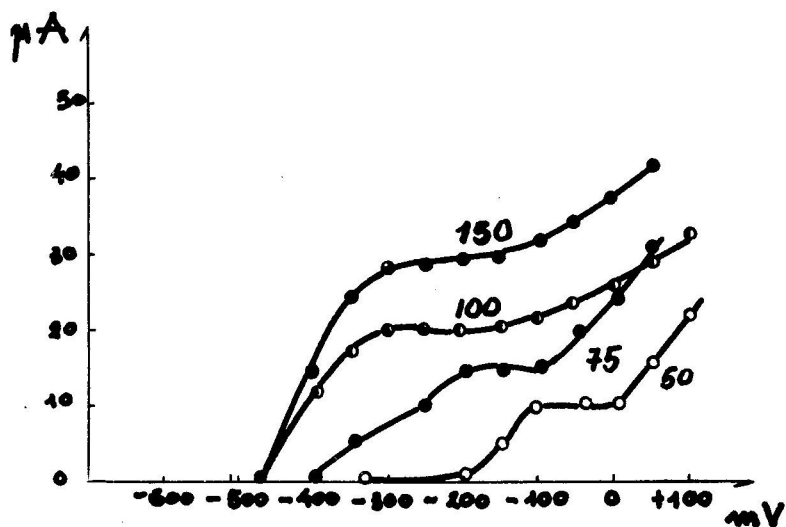
F – stała Faradaya = 96.500 amperów na sek,

C – stężenie siarczku w gramomolach na cm^3 ,

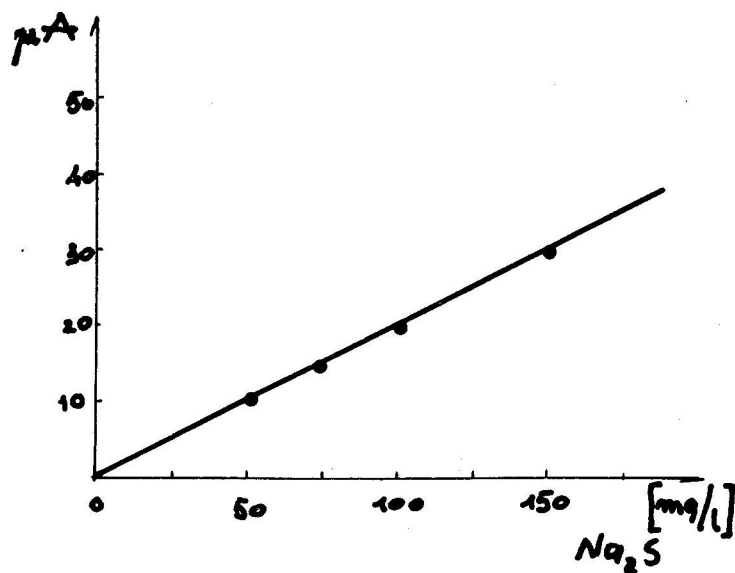
$1/A$ – gęstość prądu.

Na rys. 8 i 9 pokazano wyniki pomiarów kontrolnych przy różnych stężeniach siarczku sodu a na rys. 10 pomiary kontrolne przy zawartości terpineolu 50 mg/l.

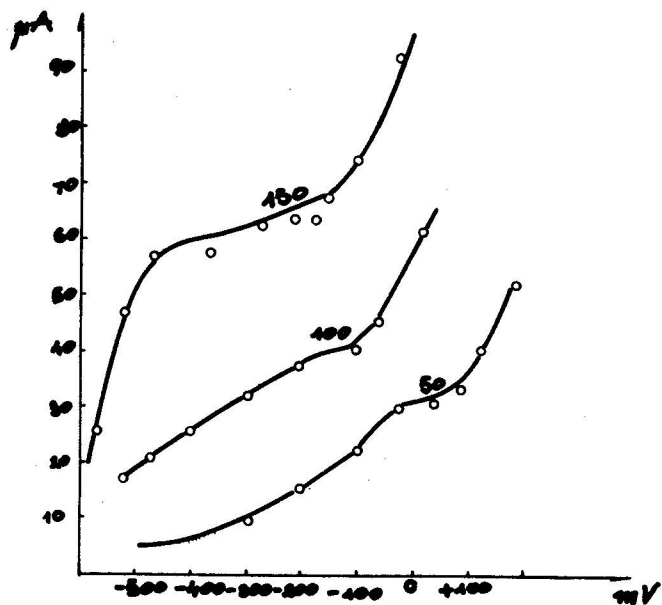
Po wyznaczeniu grubości warstwy przysściennnej w innercyjnych warunkach mieszania przy $\text{pH} = 9,7$ przystąpiono do pomiarów w roztworach terpineolu w takich samych warunkach mieszania i pH , które kontrolowano po dodatku Na_2S i regulowano NaOH .



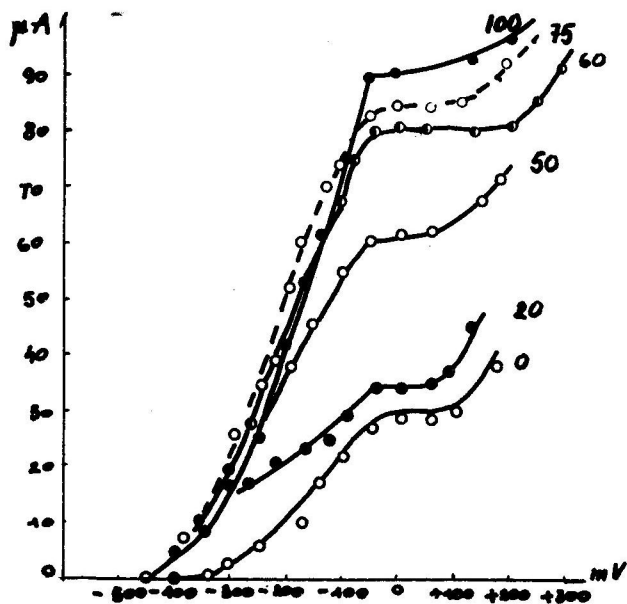
Rys. 8. Prądy graniczne dla nast. stężeń siarczku: 50, 75, 100 150 mg/l $Na_2S \cdot 9H_2O$



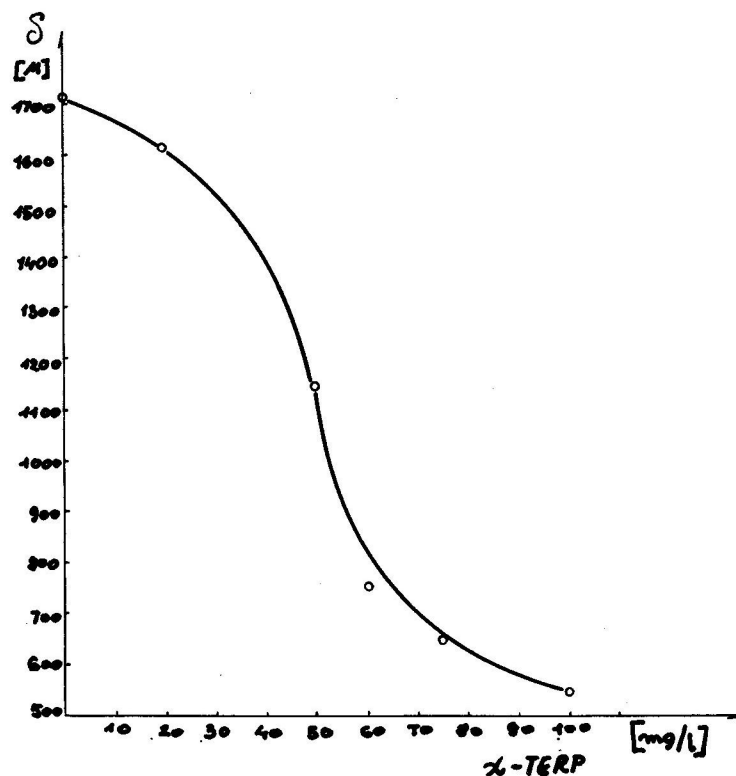
Rys. 9. Zależność prądu granicznego od stężenia siarczku



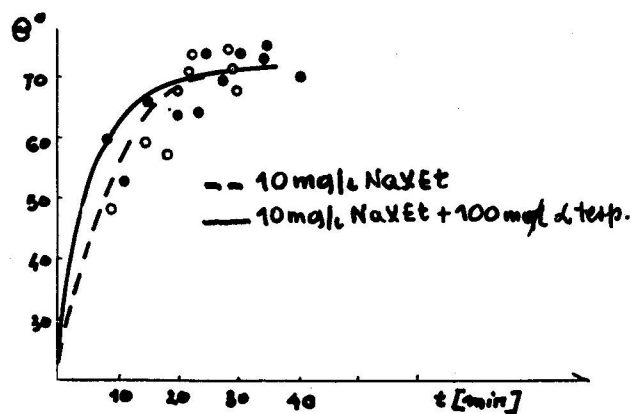
Rys. 10. Prądy graniczne siarczku przy zawartości 50 mg/l α -terpineolu



Rys. 11. Wpływ dodatku α -terpineolu na prąd graniczny 150mg/l $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Rys. 12. Zależność grubości warstwy dyfuzyjnej od stężenia α -terpineolu



Rys. 13. Zmiana kąta zwilżania w zależności od czasu trwania pomiaru

— roztw. -10 mg/l NaXEt + 100 mg/l terp.
 ---- roztw. -10 mg/l NaXEt

Stężenie siarczku sodu wynosiło 150 ml/l. Wyniki przedstawiono na rys. 10, 11 i 12.

Pomiar kąta zwilżania. Pomiar kątów zwilżania wykonano dobrze znaną metodą uwięzionego pęcherzyka (captive-bubble technique). Mierzono kąt postępujący chociaż przy tej technice jest to raczej umowne. Wyniki zostały pokazane na rys. 13.

4. Omówienie wyników

Uzyskane wyniki nie pozwalają jeszcze na pełną interpretację fizykochemiczną, równocześnie jednak uwzględnienie danych literaturowych umożliwia wysunięcie hipotezy przebiegających zjawisk i na jej podstawie zaproponowanie modelu hydrodynamicznego elementarnego aktu flotacji.

Podobieństwo stanu ciekłego do stanu krystalicznego można już dzisiaj uznać za fakt udowodniony. Wiadomo, że woda posiada tetraedryczną strukturę lodu rozmytą przez ruch cieplny cząsteczek [10]. Wzrost temperatury prowadzi do dalszych deformacji sieci, zmniejszając średnią liczbę wiązań wodorowych przypadających na jedną cząsteczkę.

J. Laskowski i J.A. Kitchener [11] na przykładzie znacznie bliższym doświadczeniom flotacyjnym od badań Dierlagina wykazali, że ciała hydrofobowe w przeciwieństwie do ciał hydrofilnych powodują zwiększenie niedoboru wiązań wodorowych w filmach wodnych. Powierzchnia prawie wszystkich minerałów przypomina w tym względzie ciała hydrofilne.

Rozpatrując w tym świetle otrzymane wyniki badań mechanizmu działania zbieracza i spieniaacza można przedstawić następująco: zbieracz adsorbując się na miejscach aktywnych powierzchni minerału likwiduje w tych miejscach oddziaływanie minerału na film wodny. Zmniejsza to stabilność tego filmu co wyraża się zmianą czasu indukcji (rys. 6 i 7) i prowadzi równocześnie do zmiany kąta zwilżania (rys. 13).

Obecność alfa-terpineolu w roztworze manifestuje się zwiększeniem prędkości adsorpcji ksantogenianu na skutek koadsorpcji, co prowadzi do dalszej redukcji oddziaływania ścianki mi-

nerału na film wodny, zmienia się struktura warstwy hydratacyjnej wyraża się to zmianą grubości warstwy dyfuzyjnej (rys. 12).

Koadsorpcję ksantogenu i α -terpineolu potwierdzają również pomiary kątów zwilżania na chalkoźynie. Terpineol nie wpływa na zmianę θ (w granicach błędu pomiarowego) a ponieważ maleje wtedy σ_{og} więc musi również maleć $\sigma_{sg} - \sigma_{so}$, co właśnie może świadczyć o adsorpcji terpineolu na powierzchni minerału.

Analiza doświadczeń flotacyjnych pokazuje, że wpływ odczynnika pianotwórczego szczególnie silnie zaznacza się w pierwszym okresie flotacji do 1 minuty. Działanie to jest więc znaczne w warunkach nierównowagowych - typowych dla flotacji. Przedstawienie tych danych w formie mapy (rys. 3) z zaznaczeniem obszarów tych samych uzysków pozwala na wykazanie zależności pomiędzy stężeniem odczynnika pianotwórczego - terpineolu i stężeniem zbieracza - etyloksantogenu sodu. Istnieje zakres w którym przy bardzo małych zużyciach obu odczynników otrzymuje się wysokie uzyski. Rezultaty te potwierdzają wyniki Schulmana i Leji [2] jak również ostatnio opublikowane dane Eigelesa [12]. Jednak z tym zastrzeżeniem, że nie można tu mówić o własnościach zbierających spieniacza.

Grubość warstwy przyściennej (dyfuzyjnej) związana jest z grubością warstwy granicznej δ_{gr} równaniem Lewicza [9].

$$\frac{\delta}{\delta_{gr}} = \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}$$

gdzie

D - współczynnik dyfuzji,

ν - lepkość kinematyczna.

Warstwa graniczna ma sens fizyczny i reprezentuje opory hydrodynamiczne w pobliżu powierzchni ciała stałego. Teorie hydrodynamiczne podają, że grubość warstwy przyściennej zależy od szybkości ruchu cieczy w stosunku do ciała stałego i od lepkości kinematycznej.

W teorii Duchina i Dieriągina [12, 13] przyjmuje się, że grubość dyfuzyjnej warstwy przysciennej δ wokół pęcherzyka podaje wzór:

$$\delta = r(\text{Pe})^{-1/2}$$

$$\text{Pe} = \frac{u \cdot r}{D} = \frac{\sqrt[3]{V}}{D} \cdot \frac{u \cdot r}{\sqrt[3]{V}} = \text{Pr}_D \cdot \text{Re}$$

gdzie

r - promień pęcherzyka,

Pe - liczba Peckleta,

Re - liczba Reynoldsa.

Wzór ten ujmuje zatem względną prędkość poruszania się obu obiektów. Przyjmuje się, że przy $\text{Pe} \ll 1$ może być całkiem pominięta dyfuzja konwekcyjna podczas gdy ma ona decydujące znaczenie przy $\text{Pe} \gg 1$. Ponieważ $\text{Pr}_D \approx 10^3$ więc już przy $\text{Re} > 10^{-2}$ mamy $\text{Pe} \gg 1$.

Rozpatrywanie ruchu ciała stałego o kształcie kuli w cieczy pozwala na posługiwanie się tym samym wzorem na δ jak dla pęcherzyka. Doświadczenia polarograficzne pokazały, że liczona z prądu dyfuzji grubość przysciennej warstwy dyfuzyjnej δ dla elektrody ohałkozynowej zależała nie tylko od stężenia Na_2S ale również od stężenia terpineolu.

Zebrane fakty nie pozwalają na analityczne ujęcie zależności można jedynie podać - zgodnie z otrzymanymi wynikami - model hydrodynamiczny elementarnego aktu flotacji. Dotychczas w teorii Dieriągina i Duchina uważano, że wokół pęcherzyka występują trzy strefy przez które musi przejść ziarno przytwierdzając się do niego. Własności drugiej z tych warstw, warstwy dyfuzyjnej wynikały wprost ze stężenia odczynników powierzchniowo-czynnych. Wydaje się, że analogiczną warstwę reprezentującą opory hydrodynamiczne należy uwzględnić wokół ziarna. W naszym ujęciu grubość tej warstwy zależy nie tylko od prędkości poruszania się ziarna jak to przyjmował Gaudin

[14] ale również od stężenia związków powierzchniowo-czynnych i wzajemnego współdziałania zbieracza i spieniaacza.

5. Wnioski

1. Przytwierdzenie ziarna do pęcherzyka można traktować jako proces hydrodynamiczny w którym opory przy przytwierdzaniu są wywołane grubością warstwy przyściennej będącej funkcją stężenia zbieracza i spieniaacza oraz kinetyki dyfuzji tych odczynników.

2. Między stężeniem zbieracza - etyloksantogenianem sodu a stężeniem spieniaacza - terpineolu zachodzi w procesie flotacji ścisła zależność funkcyjna, co nadaje sens fizyczny równaniom analitycznym otrzymanym przez Benesza.

3. W procesie flotacji rud wydaje się celowym podawanie spieniaacza przed zbieraczem.

LITERATURA

- [1] J. Lekki, K. Żmudzinski: Flotacja rud miedzi w zasolonych wodach kopalnianych. Rudy i Metale Nieżelazne, 9, 1968, s. 442.
- [2] J.H. Schulman, J. Leja: Molecular Interactions at the Solid Liquid Interface. Kolloid Zeitschrift: 136, 1954, s. 107.
- [3] P.F. Whelan, D.I. Brown wg W.I. Klassen: Flotacja węgla, Wyd. Śląsk, Katowice 1966, s. 42.
- [4] N. Arbiter i inni: Surface Properties of Hydrophobic Solids. Henry Krumb School of Mines. Columbia University, maszynopis.
- [5] M. Benesz: Matematyczne modele pro optymalizacji flotacyjnego procesu. Ustaw pro wyzkum rud. Praga 1963, s. 83.

- [6] W. Nodaek, K. Wrabetz - wg W.A. Kremer: Sowremiennoje so-
stojanie i zadaczi selektywnej flotacji rud. Wyd. Nauk.
Moskwa 1967, s. 35.
- [7] A.S. Joy, A.J. Robinson: Flotation. W książce: Recent
Progress in Surface Science. Academic Press, New York -
London 2, 1964, s. 196.
- [8] S.B. Tuwiner, S. Korman: Effect of Conditioning on Flo-
tation of Chalcocite. Mining Engineering 1950, s. 226.
- [9] A.N. Frumkin i inni: Kinetika elektrodnych procesow.
Izd. Moskoskiego Uniwersiteta, Moskwa 1952, s. 78.
- [10] J.D. Bernal, R.H. Fowler: Journ. Chem. Physics, 1, 1933,
s. 515.
- [11] J. Laskowski, J.A. Kitchener: The Hydrophilic - Hydro-
phobic Transition on Silica: Journ. Colloid and Interf.
Science, w druku.
- [12] S.S. Duchin: Powierchnostnyje siły difuzionnoy prirody
wblizi zhidkich powierchnostiej razdieła. Sbornik: Issle-
dowaniya w oblasti powierchnostnykh sil. Izd. A.N. SSSR,
Moskwa 1961, s. 38.
- [13] B.W. Dierlagin, S.S. Duchin: Bull. Inst. Min. Metall.,
No 651, 1961, s. 221.
- [14] A. Gaudin: Flotacja. Wyd. Śląsk, Katowice 1963, s. 343.