

Bogdan Burczyk

INSTYTUT TECHNOLOGII ORGANICZNEJ
I TWORZYW SZTUCZNYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
WROCŁAŃ

ETERY METYLOTERPENOWE - NOWY ODCZYNNIK PIANOTWÓRCZY

Wstęp

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat nastąpił w Kraju wzrost zapotrzebowania na pianotwórcze odczynniki flotacyjne. Wiąże się to z rozwojem przeróbki siarczkowych rud miedziowych i cynkowo-ołowiowych, siarki oraz węgla kamiennego na drodze flotacji pianowej.

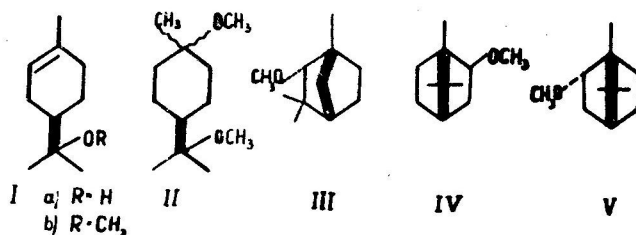
Jednym z bardzo dobrych i powszechnie stosowanych odczynników pianotwórczych jest tzw. flotacyjny olej sosnowy. Stanowi on mieszaninę alkoholi i węglowodorów monoterpenu, przy czym najbardziej czynnymi w procesie flotacji składnikami oleju są III-rzędowe alkohole, a wśród nich α -terpineol (Ia). Niestety ilości produkowanego w Kraju oleju sosnowego są niewielkie (ok. 400 t/r), a jego jakość jest często zmienna¹. Stąd też wydawało się celowym podjęcie badań nad opracowaniem metod syntezy terpenowych odczynników pianotwórczych w oparciu o dostępne w Kraju węglowodory monoterpenu - składniki terpentyn sosnowych.

Badania takie podjęto swego czasu w byłej Katedrze Technologii Przemysłu Organicznego Politechniki Wrocławskiej. Zmierzają one do opracowania technologii syntezy III-rzędowych alkoholi monoterpenu w oparciu o α -pinen² oraz niepinenowe składniki terpentyn^{3,4}. Obok tego podjęto badania nad syntezą i własnościami esterów alkiloterpenowych; celem tych badań było znalezienie nowych możliwości poszerzenia bazy i asortymentu terpenowych odczynników flotacyjnych. Wybór takiego kierunku badań był stymulowany wprowadzeniem ostatnio do praktyki flotacji odczynników pianotwórczych, stanowiących pod względem budowy chemicznej estery, tj. związki zawierające w swej cząsteczce ugrupowanie $\geq C-O-C \leq$. Do tego typu odczynników należą tzw. polialkoksyalkany, jak np. trójetoksybutan (radziecki "TEB"), które znalazły zastosowanie praktyczne⁵.

Pośród tzw. naturalnych esterów terpenowych jedynie 1,8-cyneol, główny składnik olejku eukaliptusowego, znalazł lokalne zastosowanie (w Australii) jako odczynnik pianotwórczy⁶. Obok naturalnych esterów terpenowych istnieją estery o budowie T-O-R, gdzie T stanowi rodnik monoterpenu, a R rodnik alkilowy. Estery takie, nazywane esterami alkiloterpenowymi, otrzymuje się wyłącznie na drodze syntezy. Jeśli chodzi o ich zastosowanie jako pianotwórczych odczynników flotacyjnych, to doniesienia literaturowe na ten temat były bardzo skąpe. Jedynie Jayne i Day zalecali stosowanie

do flotacji produktu, stanowiącego mieszaninę alkoholi i eterów alkiloterpenowych⁷; podobny odczynnik, o charakterze eterów alkiloterpenowych zalecał Schaefer⁸ do flotacji rud siarczkowych. Poza tymi dwiema wzmiankami patentowymi w piśmiennictwie wymienia się także odczynnik pianotwórczy o nazwie handlowej "Terpozol 3". Na temat składu chemicznego tego odczynnika istnieją jednak sprzeczne wskazówki; między innymi podano, że jest to mieszanina eterów metyloterpenowych i alkoholi terpenowych⁹.

W podjętych badaniach własnych skoncentrowano się zarówno na zagadnieniu syntezy, jak i własności powierzchniowo czynnych i flotacyjnych eterów alkiloterpenowych, a przede wszystkim eterów metyloterpenowych¹⁰. Syntezy tych eterów dokonano na drodze elektrofilowego przyłączenia alkoholi do α -pinenu. Na przykładzie reakcji metanolu z α -pinenem stwierdzono, że produktem reakcji jest wieloskładnikowa mieszanina eterów, alkoholi i węglowodorów terpenowych^{10,11}. Dalsze badania nad optymalizacją parametrów tej syntezy pozwoliły na określenie takich warunków reakcji, przy których produkt zawiera ponad 80% eterów metyloterpenowych¹². Frakcja eterowa stanowi mieszaninę ok. 10 związków. Głównym jej składnikiem jest eter metylo- α -terpinylowy (Ib); spośród innych składników należy wymienić - ze względu na ich udział ilościowy - następujące etery: 1,8-dwumetoksy-p-mentan (II), eter metylo- α -fenchylowy (III), metyloizobornylowy (IV) i metylobornylowy (V). Wzory strukturalne tych związków zestawiono na rys. 1.



Rys. 1. Główne składniki frakcji eterów metyloterpenowych

Ia - α -terpineol, Ib - eter metylo- α -terpinylowy, II - 1,8-dwumetoksy-p-mentan, III - eter metylo- α -fenchylowy, IV - eter metyloizobornylowy, V - eter metylobornylowy

W niniejszym komunikacie przedstawiono w zarysie wyniki badań nad własnościami powierzchniowo czynnymi niektórych eterów alkiloterpenowych, głównie eterów metyloterpenowych. Przedstawiono również dotychczasowe wyniki flotacji rudy miedziowej przy użyciu eterów metyloterpenowych jako odczynnika pianotwórczego.

Metodyka badań

Badane związki

Etery alkiloterpenowe otrzymano w wyniku przyłączenia alkoholi: metylowego, etylowego, n- i izopropylowego do α -pinenu¹². Z produktów reakcji usuwano węglowodory terpenowe na drodze chromatografii adsorpcyjnej na żelu krzemowym, uzyskując w ten sposób frakcje eterowe, które poddano dalszym badaniom. Ponadto z frakcji eterów metyloterpenowych wydzielono poszczególne estery (Ib-V, rys. 1) i oddzielnie pomierzono ich własności.

W charakterze związków modelowych stosowano alkohol n-heksylowy (o czystości 98,5%) oraz krystaliczny α -terpineol o t.t. +35°C.

Pomiary napięcia powierzchniowego i zdolności pianotwórczej

Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów badanych związków oznaczono metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka w temperaturze $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, stosując wodę podwójnie destylowaną z alkalizacyjnego roztworu KMnO_4 .

Zdolność pianotwórczą wodnych roztworów omawianych związków oznaczono metodą dynamiczną wg Suna. Warunki pomiarów: woda destylowana o $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$ (pH nastawiane za pomocą 0,1 n roztworów NaOH i HCl), temperatura: $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, objętość roztworu: 1000 ml, stężenie substancji w roztworze: 10 mg/l, maksymalny czas napowietrzania: 6 min., szybkość przepływu powietrza: 90 l/h. Z pomierzonych wielkości: wysokości piany i czasu zaniku piany, obliczono wskaźniki zdolności pianotwórczej (WP) oraz stabilności piany (WS) wg Suna¹³. Dalsze szczegóły eksperymentalne podano uprzednio^{1,14}. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2 i 3 oraz w tabeli 1.

Próby flotacji rudy miedziowej

Celem określenia przydatności eterów metyloterpenowych do flotacji rudy miedziowej, do badań użyto produktu przyłączania alkoholu metylowego do α -pinenu. Produkt ten, o zawartości 80,2% sumy eterów metyloterpenowych, stanowił gotowy odczynnik pianotwórczy, oznaczony symbolem SFT-15. Dla celów porównawczych stosowano handlowy olej sosnowy.

Laboratoryjne próby flotacji lubińskiej rudy miedziowej przeprowadzono w maszynie flotacyjnej typu "Mechanobr", poj. 1000 ml, stosując za każdym razem 345 g rudy (0,94% Cu; 74,23% SiO_2 ; 7,22% CaO), 750 ml wody wodociągowej oraz zmienne ilości odczynników: pianotwórczego (metanolowy roztwór SFT-15 o stężeniu 10 g/l), zbierającego (1,5% wodny roztwór ksantogenu etylowosodowego- XEt) i CaO . Sposób prowadzenia flotacji podano w wcześniejszej pracy¹⁵. Na rys. 4 przedstawiono uzysk miedzi (ξ ,%) w zależności od zużycia odczynnika SFT-15.

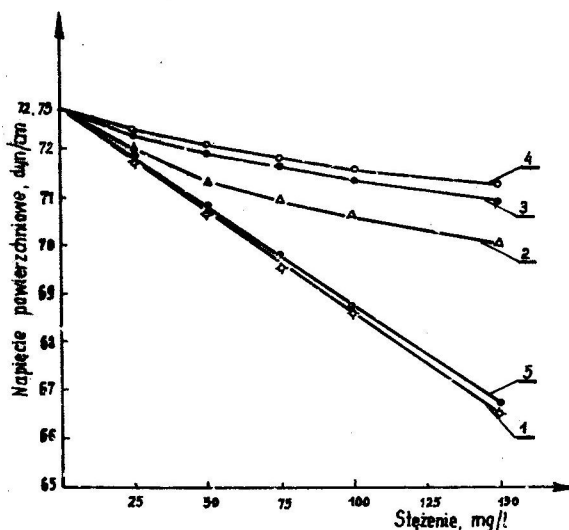
Próby flotacji rudy miedziowej wykonano w Zakładzie Doświadczalnym przy KGHM Miedzi w Lubinie. W szczególności przeprowadzono

próby wzbogacania rud z rejonu Szybów Głównych ZG "Polkowice" oraz z rejonu szybu L-III "Bolesław" ZG "Lubin". Na rys. 5 przedstawiono przykładowo schemat flotacji rudy "Polkowice Głównie", a w tabeli 2 podano warunki prowadzenia flotacji.

Omówienie wyników badań

Własności powierzchniowo czynne eterów

Celem wstępnego określenia przydatności eterów alkiloterpenowych do flotacji pianowej, przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego i zdolności pianotwórczej wodnych roztworów tych związków. Na rys. 2 przedstawiono zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów mieszanin eterów metylo-, etylo-, n- i izopropyloterpenowych od ich stężenia. Z przebiegu krzywych widać, że największą zdolność obniżenia napięcia powierzchniowego wody wykazują estery metyloterpenowe (krzywa 1); odpowiadają one pod tym względem α -terpineolowi (krzywa 5). W miarę wzrostu łańcucha węglowego w rodniku alkilowym, zdolność obniżania napięcia powierzchniowego wody przez odpowiednie estery maleje.

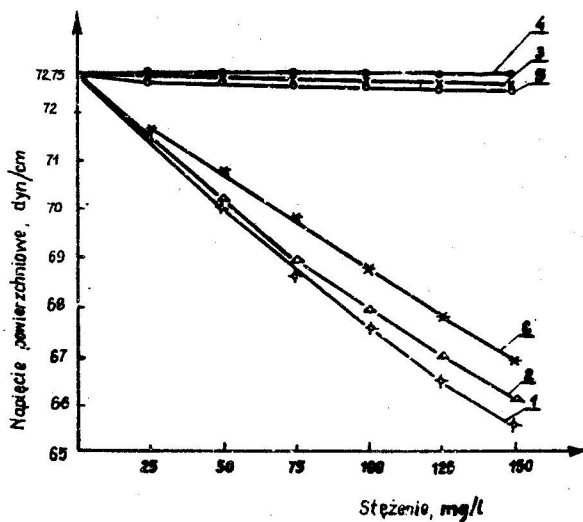


Rys. 2. Zmiany napięcia powierzchniowego wodnych roztworów eterów alkiloterpenowych od ich stężenia

1 - estery metyloterpenowe, 2 - estery etyloterpenowe, 3 - estery izopropyloterpenowe, 4 - estery n-propyloterpenowe, 5 - α -terpineol

Aby się przekonać, który ze składników frakcji eterów metyloterpenowych posiada najlepsze własności powierzchniowo czynne, przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego wodnych roztworów poszczególnych eterów

metyloterpenowych: Ib - V (rys. 3). Z krzywych na wykresie wynika, że najbardziej czynnymi składnikami są: ester metylo- α -terpinylowy (Ib) i 1,8-dwumetoksy-p-mentan (krzywe 1 i 2); obniżają one napięcie powierzchniowe wody w tym samym stopniu, co α -terpineol (krzywa 6). Pozostałe estery praktycznie nie obniżają napięcia powierzchniowego wody.



Rys. 3. Zmiany napięcia powierzchniowego wodnych roztworów esterów metyloterpenowych od ich stężenia

1 - ester metylo- α -terpinylowy, 2 - 1,8-dwumetoksy-p-mentan, 3 - ester metylo- α -fenichylowy, 4 - ester metyloizobornylowy, 5 - ester metylobornylowy, 6 - α -terpineol

Podobnych spostrzeżeń dostarczają pomiary zdolności pianotwórczej wodnych roztworów esterów metyloterpenowych. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, wskaźniki zdolności pianotwórczej i stabilności piany esteru metylo- α -terpinylowego i 1,8-dwumetoksy-p-mentanu są takie same lub wyższe od odpowiednich wskaźników dla α -terpineolu. Natomiast zdolność pianotwórcza pozostałych esterów metyloterpenowych jest raczej znikoma.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że spośród esterów alkiloterpenowych jedynie estery metyloterpenowe posiadają odpowiednie własności powierzchniowo czynne. Z kolei spośród esterów metyloterpenowych własności powierzchniowo czynne posiadają estery o takiej samej strukturze łańcucha terpenowego, jaką posiada α -terpineol. Wydawało się więc prawdopodobne, że estery metyloterpenowe o wspomnianej budowie będą mogły znaleźć zastosowanie jako odczynniki pianotwórcze w tych procesach flotacji, w których stosuje się dotąd olej sosnowy lub inne frakcje zawierające α -terpineol.

Tabela 1

Zdolność pianotwórcza wodnych roztworów eterów metyloterpenowych

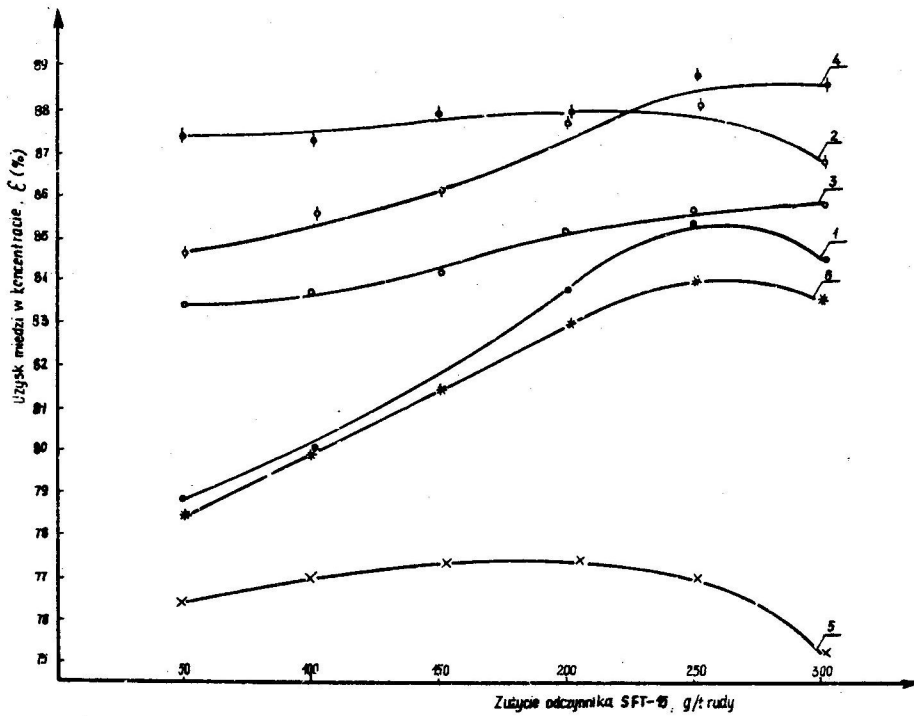
Lp.	Wodny roztwór eteru o stężeniu 10 mg/l	Objętość piany cm^3/cm^2	Czas gaśnięcia piany sek.	Wskaźnik	
				Zdolności pianotwórczej (WP)	Stabilności piany (WS)
1	Eter metylo- α -terpinylowy	1,9	8,3	172	112
2	1,8-dwumetoksy-p-mentan	2,9	10,9	263	147
3	Eter metylo- α -fenchylowy	0,6	2,7	54	36
4	Eter metyloizobornylowy	0,8	3,0	70	40
5	Eter metylobornylowy	1,2	4,2	109	57
6	α -terpineol	1,9	8,0	172	108
7	Alkohol n-heksylowy	1,1	7,4	100	100

Próby flotacji

W wyniku przeprowadzonych prób flotacji lubińskiej rudy miedzi w warunkach laboratoryjnych określono wstępnie zależność między uzyskiem miedzi (ϵ) w koncentracie, a zużyciem odczynnika pianotwórczego SFT-15 przy dwóch różnych ilościach zbieracza i CaO. Jak wynika z krzywych przedstawionych na rys. 4. uzysk miedzi (ϵ) rośnie ze wzrostem zużycia odczynnika SFT-15, osiąga maksymalną wartość przy dawce SFT-15 równej ok. 250 g/t, a potem nieznacznie spada. Zależność taka występowała na ogół we wszystkich badanych przypadkach. Najlepszy uzysk miedzi, wynoszący 88,6% Cu, osiągnięto przy zastosowaniu następujących ilości odczynników: 300 g/t ksantogenu etylowosodowego, 1150 g/t CaO i 250 g/t odczynnika SFT-15.

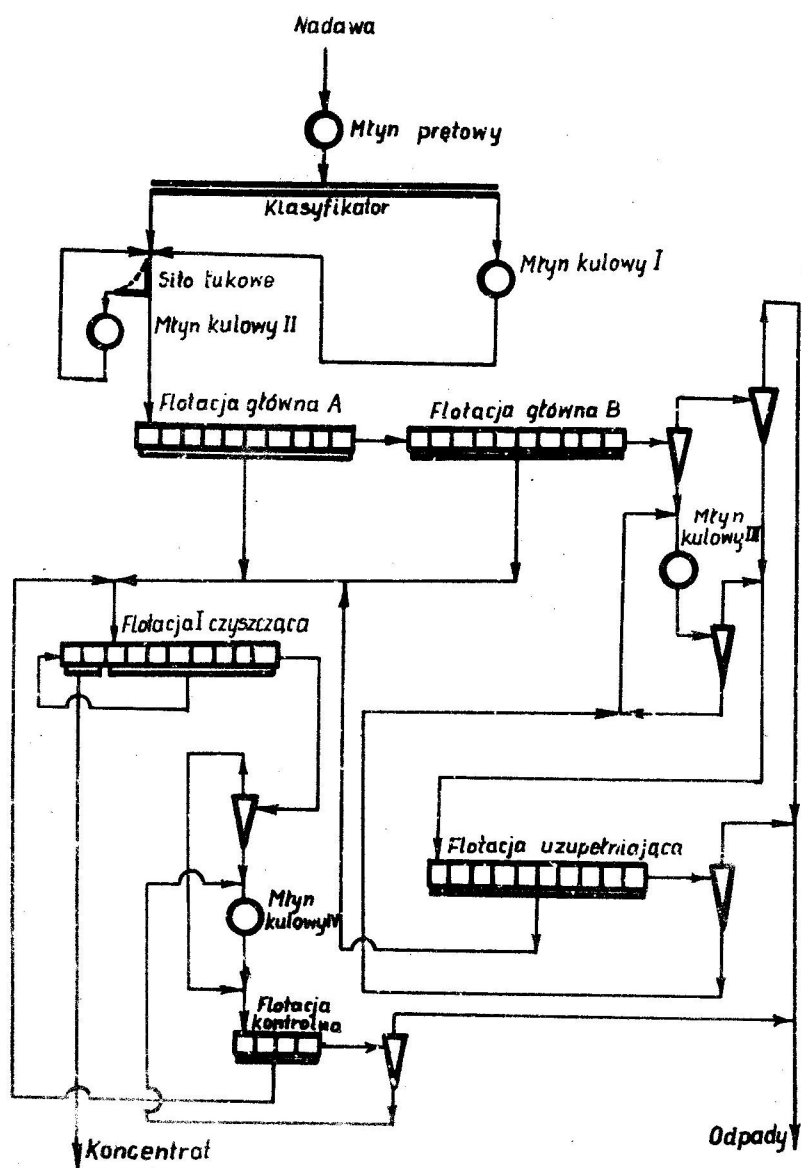
Bardziej wiarygodnych danych dostarczyły półtechniczne próby flotacji rudy miedzi z szybów: "Polkowice Głównie" i L-III "Bolesław" z Kopalni Lubin. Na rys. 5 przedstawiono schemat flotacji rudy "Polkowice Głównie", a w tabeli 2 warunki prowadzenia flotacji obu rud.

Porównując zużycie odczynnika SFT-15 z zużyciem oleju sosnowego widać, że o ile w przypadku rudy z szybu L-III "Bolesław" wielkości te są mniej więcej takie same, o tyle w przypadku rudy z "Polkowice Głównych" zużycie SFT-15 jest dwukrotnie większe od zużycia oleju sosnowego. Natomiast wyniki flotacji, zestawione w tabeli 3 (wartości α , β , γ i ϵ obliczono jako średnie ważone, tzn. proporcjonalnie do przerobu danej zmiany, wydają się wskazywać, że odczynnik SFT-15 jest tak samo przydatny do flotacji rudy miedziowej, jak handlowy olej sosnowy. Potwierdza to analiza statystyczna uzyskanych wyników; nie wykazała ona z prawdopodobieństwem 95% istotnej różnicy między wynikami flotacji z obu odczynnikami¹⁶.



Rys. 4. Zależność między uzyskiem miedzi w koncentracie a zużyciem odczynnika pianotwórczego SFT-15

1 - 360 g/t CaO, 100 g/t XEt; 2 - 360 g/t CaO, 300 g/t XEt; 3 - 1150 g/t CaO, 100 g/t XEt; 4 - 1150 g/t CaO, 300 g/t XEt; 5 - 4300 g/t CaO, 100 g/t XEt; 6 - 4300 g/t CaO, 300 g/t XEt



Rys. 5. Schemat półtechnicznej flotacji rudy miedziowej z rejonu Polkowice Głównych

Tabela 2

Warunki prowadzenia półtechnicznej flotacji rudy miedziowej

Ruda	Odczynnik pianotwórczy	Średni przerób t/h	Średnie zużycie odczynników g/t				
			XEt	CaO	olej sosnowy	SFT-15	olej maszynowy
Polkowice Głównie	olej sosnowy	1,136	271,35	1229,47	57,00	-	269,40
	SFT-15	1,187	247,41	1463,00	-	103,46	165,71
Szyb L-III "Bolesław"	olej sosnowy	1,675	168,16	720,98	42,77	-	-
	SFT-15	1,658	167,08	826,52	-	45,77	-

Tabela 3

Zestawienie wyników półtechnicznej flotacji rudy miedziowej, uzyskanych przy zastosowaniu SFT-15 i oleju sosnowego

Ruda	Odczynnik pianotwórczy	α , %	β , %	γ , %	ϵ , %	SiO ₂ %
Polkowice Głównie	olej sosnowy	1,72	20,60	0,22	88,09	20,68
	SFT-15	1,46	23,38	0,20	87,45	17,05
Szyb L-III "Bolesław"	olej sosnowy	1,52	21,14	0,21	87,28	71,6
	SFT-15	1,37	22,53	0,20	85,65	60,98

LITERATURA

- ¹Bukała M., Burozyk B., Chlebicki J., Rudy Metale, 12, 171, 615 (1957).
- ²Bukała M., Burozyk B., Chlebicki J., Kucharski S., Rulińska J., Chemia Stosowana, 10, 2A, 171 (1966); 10, 4A, 405 (1966); 12, 3A, 371 (1968).
- ³Arot J., Burozyk B., Bukała M., Wiadomości Chem., 21, 369 (1967).
- ⁴Arot J., Bukała M., Chemia Stosowana, 13, 4A, 425 (1969).
- ⁵Dudenskow S.W., Flotacjonnyje reagenty - pienoobrazowateli, Moskwa 1965.
- ⁶Gaudin A.M., Flotacja, Katowice 1963.
- ⁷Pat. bryt. 561 021 (1944); Chem. Abs., 39, 4578 (1945).
- ⁸Pat. niem. 856 438 (1952); Chem. Abs., 52, 6127 (1958).
- ⁹Eng. Min. J., 1956, 111.
- ¹⁰Burozyk B., Chemia Stosowana (w druku).
- ¹¹Burozyk B., Roczniki Chem., (w druku).
- ¹²Burozyk B., Przemysł Chem. (w druku).
- ¹³Sun S.C., Mining Eng., 4 (1), 65 (1952).
- ¹⁴Burozyk B., Przemysł Chem., 48, 604 (1969).
- ¹⁵Burozyk B., Sikora A., Przemysł Chem., (w druku).
- ¹⁶Sikora A., Burozyk B., Rudy Metale (w druku).