

Andrzej Waksmundzki, Bronisław Jańczuk,
Kazimierz Jurkiewicz

ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ INSTYTUTU
CHEMII UMCS W LUBLINIE

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANYCH KOLEKTORÓW APOLARNYCH W PROCESIE FLOTACJI SIARKI

Jednym z problemów badań nad intensyfikacją procesu flotacji jest poszukiwanie tanich i łatwodostępnych, zarazem flotoaktywnych odczynników flotacyjnych. Problem ten jest coraz bardziej palący ze względu na coraz powszechniejsze stosowanie flotacji do wzbogacenia ubogich rud i minerałów. Obecnie obserwuje się, że coraz częściej używa się w praktyce mieszanin kolektorów apolarnych. Stanowią one mieszaniny niewielkich ilości typowego dla danego minerału zbieracza z jakąś taną cieczą apolarną. Dotychczasowe wyniki wskazują, że użycie tych kolektorów przynosi następujące korzyści: oszczędności w zużyciu samych, często drogich odczynników flotacyjnych oraz lepsze wskaźniki uzysku i czystości koncentratów.

Na opłacalność prowadzenia badań w tym kierunku zwrócono uwagę w pracach wielu badaczy, a m.in. w publikacjach Glembockiego, Malik-Gajkajana, Klassena^{1,2,3} oraz A. Waksmundzkiego i współpracowników^{4,5,6,7}. Dane literaturowe wskazują na wspomagające działanie kolektora dopełniającego w procesie flotacji szeregu rud utlenionych, siarczków oraz fosforytów, które są minerałami z natury hydrofilowymi. Z prac tych wynika, że efektywność flotacyjna kolektora zależy od rodzaju cieczy apolarnej i jej własności fizykochemicznych, natomiast w bardzo małym stopniu uwzględniono rolę składu tych cieczy apolarnych na ich flotoaktywność. Ze względu na to podjęto badania nad wpływem składu kolektorów apolarnych na flotoaktywność minerałów z natury hydrofobowych, w naszym przypadku siarki. We wcześniejszych naszych pracach^{8,9} stwierdzono, że przy pewnym składzie mieszanin kolektorów apolarnych występuje działanie synergetyczne przejawiające się w istnieniu maksimów na krzywych zależności uzysku, wyniesienia oraz siły adhezji pęcherzyka powietrza do ziarna siarki od składu kolektora, jak również w zwiększonej szybkości procesu wynoszenia. Wykazano, że zmiany lepkości w zakresie istnienia maksimów są minimalne. W związku z tym zachodzi pytanie natury teoretycznej, co jest istotą efektu synergetycznego, z drugiej strony zagadnienie to posiada duży aspekt praktyczny. Jednocześnie okazało się, że istnieje paralelizm pomiędzy zawartością siarki w koncentracie i siłami odrywu oraz czasem indukcji. Mianowicie ze wzrostem siły adhezji skraca się czas indukcji a koncentrat staje się bogatszy w siarkę. W dalszych badaniach na ten temat stwierdzono istnienie korela-

cji pomiędzy rozpuszczalnością składników apolarnych w wodzie a ich siłami odrywu i flotoaktywnością. Okazało się, że im składniki są bardziej nierozpuszczalne w wodzie tym koncentraty są bogatsze w siarkę i uzyskuje się większe wartości sił adhezji pęcherzyka powietrza do siarki. Niemniej jednak zagadnienie mechanizmu działania synergetycznego pozostaje otwarte i wymaga dalszych badań, tym bardziej, że stosowanie mieszanych kolektorów apolarnych może mieć doniosłe znaczenie w praktyce flotacyjnej ze względu na wzmoczoną flotoaktywność.

W niniejszej pracy zajęto się zbadaniem działania innych mieszanych kolektorów w procesie flotacji siarki.

Część doświadczalna

Do badań stosowano następujące układy dwuskładnikowe: oktan - dwumetylowy naftalen, oktan - dwubutyłowy ftalan, oktan - dwunonyłowy ftalan. Wyniki porównywano z flotoaktywnością oktanu. Jako materiał flotowany użyto młewa rudy siarkowej pochodzącej ze złóż tarnobrzeskich, silnie zanieczyszczonej marglami i ilami o klasie ziarna +0 - 0,315 mm oraz o średniej zawartości 23% siarki. Rudę flotowano w samoosuszającej maszynie flotacyjnej o pojemności 550 ml. Kolektory mieszane wprowadzano w postaci emulsji¹⁰ o pH 10 w ilości 400 g/t. W charakterze emulgatora użyto kwas olejowy (2% w stosunku do odczynników). Środkiem pianotwórczym był terpineol w ilości 50 g/t. Czas zakończenia procesu flotowania określano czasem końca mineralizacji piany. Dane doświadczalne tych prób przedstawiono graficznie w postaci zależności wyniesienia, zawartości siarki w koncentracie i uzysku od składu mieszanego kolektora na rys. 1a, 1b, 1c, kinetykę zaś na rysunku 2.

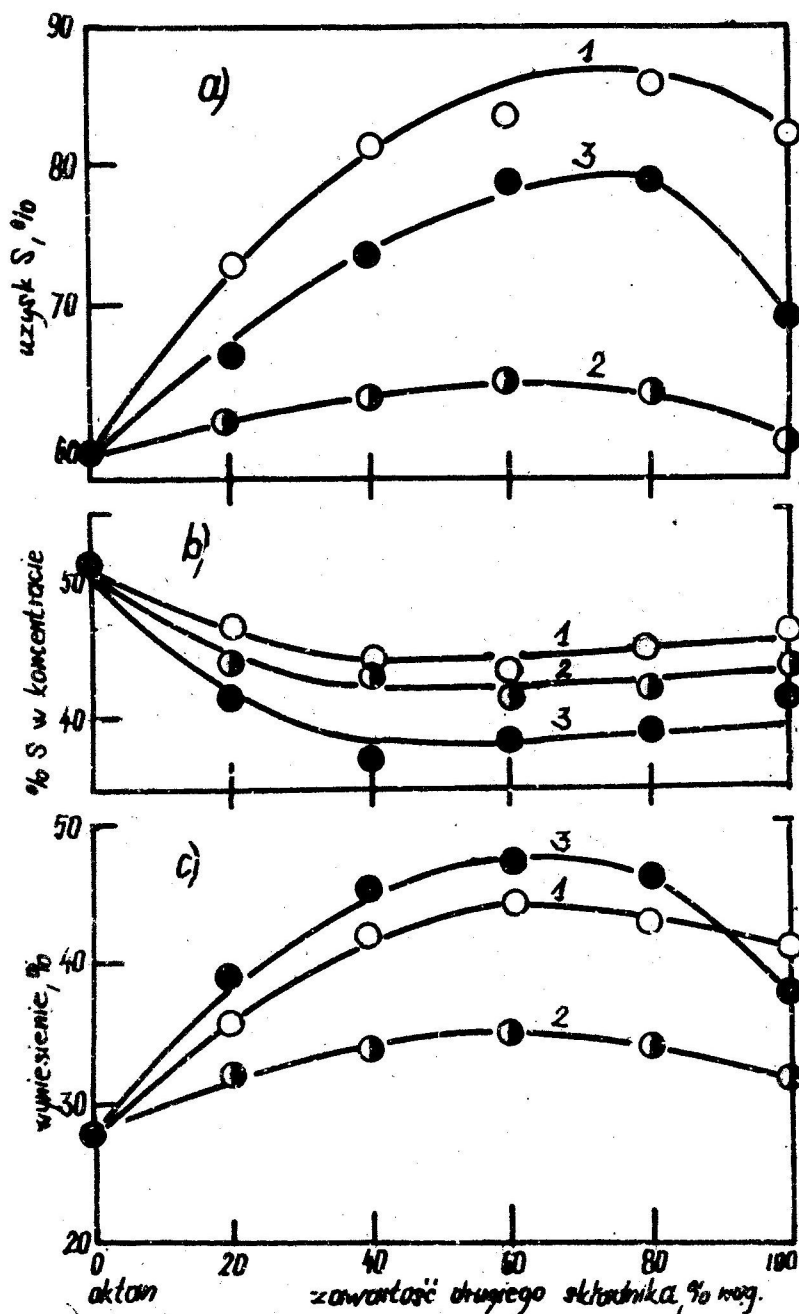
Pomiar wielkości sił odrywu pęcherzyka powietrza od ziarenek siarki dokonano metodą opracowaną w naszym Zakładzie¹¹ w następujący sposób. Do skalibrowanego pręcika kwarcowego przyozepiano ziarna siarki w kształcie walca o średnicy podstawy -0,7140 +0,9520 mm. Taka wielkość ziarna gwarantowała przytwierdzenie się go do pęcherzyka całą powierzchnią podstawy i przy tej wielkości kontaktu stosunek F/S jest wielkością stałą, co umożliwiło porównanie wyników dla poszczególnych układów. Następnie przyklejone ziarno zanurzano w emulsji kolektora mieszanego w zakresie stężeń przy których prowadzono flotację, w której dokonywano pomiaru odkształcenia pręcika w momencie oderwania się ziarna od powierzchni pęcherzyka. Za wartość siły przyjmowano niezmienną się wielkość odkształcenia pręcika po kilkakrotnym odrywaniu pęcherzyka od ziarna siarki. Wyniki doświadczeń tych zilustrowano na rys. 3.

Omówienie wyników

Najpierw przedstawiono na rysunkach zależności wyniesienia, zawartości S w koncentracji oraz uzysku S od składu procentowego mieszanych kolektorów apolarnych (rys. 1a, 1b, 1c). Analogicznie jak we wcześniejszych publikacjach wszystkie mieszane kolektory wykazują działanie synenergetyczne, które na wykresach objawia się wzrostem wyniesienia i uzysku w porównaniu z czystymi składnikami. Szerokie maksima występują w zakresie 60 - 80% kolektora dopełniającego w mieszaninie z oktanem. Największe wyniesienie uzyskuje się dla mieszaniny oktanu z dwubutylovym ftalanem (ok. 47%), niższą wartość dla dwumetylowego naftalenu (ok. 43%) i dwunonylowego ftalanu (ok. 35%). Kolejność podobną sugerowały również prowadzone obserwacje w czasie procesu flotacji. Najniższe wyniesienie dla układu z dwunonylovym ftalanem wydaje się, że może być spowodowane najmniejszą trwałością emulsji oraz nietrwałością piany. Powodowało to z jednej strony zmniejszenie powierzchni działania kolektora, z drugiej zaś strony z powodu zbyt szybkiego gaszenia piany opadanie cząstek materiału.

Kolejność ułożenia maksimów uzysku siarki jest następujące: największą wartość uzysku otrzymano dla mieszaniny z dwumetylovym ftalanem (87%), potem zaś dla dwubutylowego ftalanu (80%) i dwunonylowego ftalanu (64%). Kolejność inna niż wyniesienie spowodowana jest jeszcze innym ułożeniem się krzywych charakteryzujących wpływ składu procentowego kolektora na zawartość siarki w koncentracji. Najbogatszy koncentrat (rys. 1b) daje czysty oktan, a zastosowane pozostałe kolektory, zarówno mieszane, jak i czyste składniki dopełniające do oktanu obniżają zawartość S w koncentracji. W sekwencji obniżenie zawartości siarki w koncentracji układu się w następujący szereg mieszanych kolektorów: oktan - dwumetylovym naftalen < oktan - dwunonylovym ftalan < oktan - dwubutylovym ftalan. Porównując omówione wyżej dane należy stwierdzić, że największy uzysk otrzymany przez zastosowanie dwumetylowego naftalenu spowodowany jest największą selektywnością układu. Z tego widać, że za pomocą mieszanych kolektorów apolarnych można modulować selektywność procesu flotacji. Efektywność procesu objawia się także w zwiększonej szybkości, co przedstawiono na przykładzie tylko oktanu z dwunonylovym ftalanem na rys. 2.

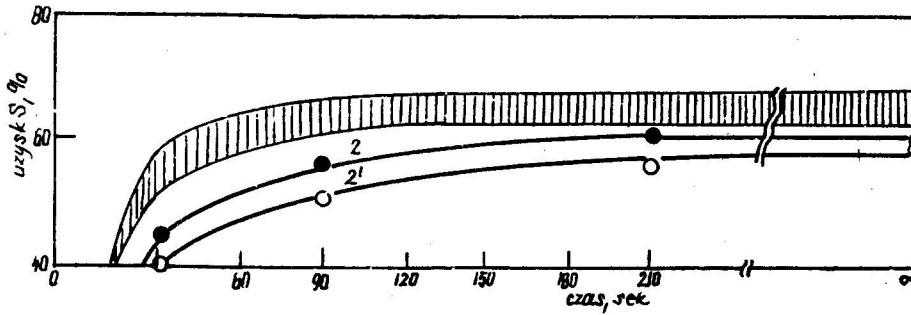
Stwierdzono, jak w poprzednich pracach, że dla wszystkich mieszanin szybkość flotacji jest większa niż dla czystych składników. Mechanizm działania tego rodzaju kolektorów nie jest dokładnie poznany ale należy powiedzieć, że tak jak w przypadku czystych kolektorów apolarnych najpierw następuje zbliżenie kropelek emulsji do materiałów hydrofobowych potem rozprzeczanie się po powierzchni minerału i pokrycie go cienką błonką, przez co minerał stosuje się bardziej hydrofobowy. Efektem tego jest zwiększenie trwałości układów pęcherzyk powietrza - minerał oraz większe prawdopodobieństwo zczepienia się ich, przez to poprawienie intensywności procesu



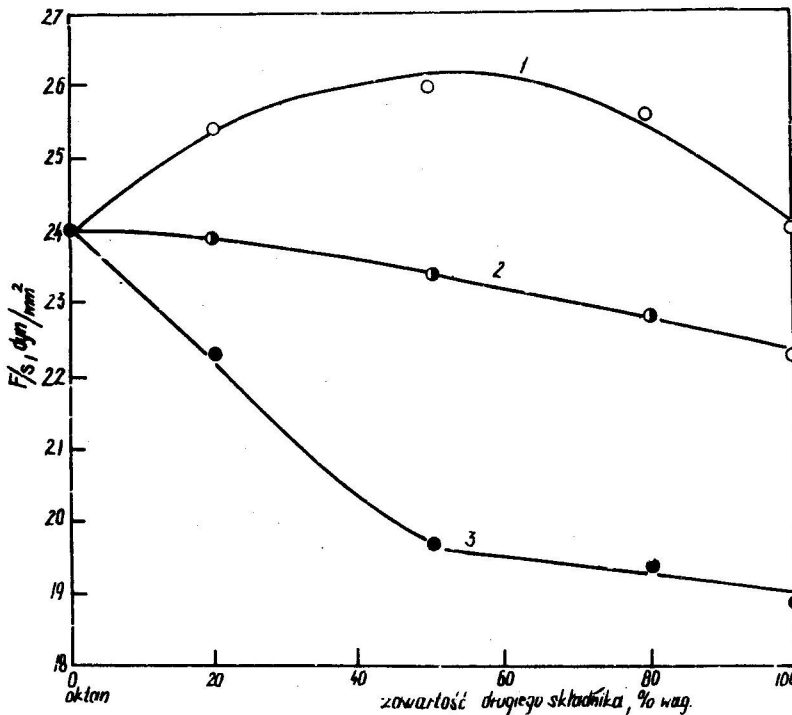
Rys. 1. Zależność wyniesienia, zawartości S w koncentracje oraz uzysku od składu mieszanego kolektora apolarnego

1 - oktan - dwumetylowy naftalen, 2 - oktan - dwunonylowy ftalan, 3 - oktan - dwubutylowy ftalan

wynoszenia. Świadczą o tym zależności wartości sił adhezji pęcherzyka powietrza do S od składu procentowego mieszanego kolektora przedstawione na rys. 3.

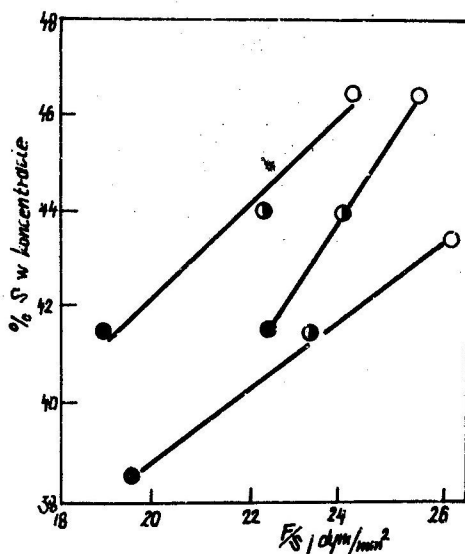


Rys. 2. Wpływ składu procentowego mieszaniny oktan - dwunonylowy ftalan na szybkość procesu ftolacji. 2 - uzysk dla czystego ftalanu, 2' - uzysk przy zastosowaniu czystego oktanu, część zakreślona uzysk dla mieszanego kolektora



Rys. 3. Wpływ składu mieszaniny kolektorów na wartości sił adhezji pęcherzyka powietrza do siarki. Oznaczenia jak na rys. 1

Przy zastosowaniu oktanu z dwumetylowym naftalenem obserwuje się dodatnie odchylenie krzywej wpływu składu kolektora na wartość sił adhezji, w porównaniu z pojedynczymi kolektorami przy czym maksimum sił występuje w



Rys. 4. Korelacja zawartości S w koncentracie i wielkości sił adhezji dla czystych kolektorów (1 - 100%) oraz dla mieszanych (2 - 20% dodatku 1 3 - 60% dodatku). ○ - dwumetylowy naftalen, ● - dwunonylowy ftalan, ○ - dwubutyłowy ftalan

zakresie składu procentowego mieszaniny dającej najwyższe wyniesienie i uzysk. Dla pozostałych układów oktanu z ftalanami obserwuje się obniżenie wartości sił adhezji w porównaniu z oktanem, większe obniżenie następuje dla dwubutyłowego ftalanu. Pomimo różnego przebiegu funkcji $\frac{F_g}{S} = \frac{F}{S}$ krzywe wyniesienia i uzysku dla tych układów też wykazują maksima. Przebieg zmian wartości sił adhezji w zależności od składu kolektorów dla wszystkich układów znalazł odbicie w szeregu obniżania się zawartości siarki w koncentracie. Z rysunku 4 widzimy, że najbogatszy koncentrat uzyskuje się w przypadku najwyższych sił adhezji, niższy zaś gdy siły maleją. Fakt, że dla układu oktan - dwubutyłowy ftalan zmiany wyniesienia nie zachodzą w jednym kierunku ze zmianami sił adhezji świadczy o nieselektywności działania kolektora. Małe siły i duże wyniesienie wskazują na to, że równocześnie z wyniesieniem S zachodzi też intensywne wynoszenie pozostałych składników rudy. Bardziej hydrofobowy ftalan dwunonylowy wykazuje tylko nieznaczne obniżenie sił adhezji w porównaniu z oktanem oraz niskie wartości maksimum wyniesienia. Konsekwencją tego jest koncentrat bogatszy w

siarkę tzn. kolektor mieszany oktan z dwunonylowym ftalanem jest bardziej selektywny niż drugi ftalan.

Z przedstawionego materiału doświadczalnego widać wyraźnie, że najważniejszym odpowiednikiem zmian wartości sił adhezji S do pęcherzyka powietrza jest zawartość S w koncentracie. Natomiast wysokie wartości wyniesienia mogą być spowodowane wynoszeniem złoży i zależą jeszcze od wielu innych parametrów, jak trwałość emulsji kolektora i trwałość piany. Prócz tego należy przypuszczać, że przy użyciu odpowiednio dobranych kolektorów można modulować selektywność procesu wynoszenia flotacyjnego.

LITERATURA

¹Praca zbiorowa "Fizyko-chemiczne osnowy diejstwijsa apoliarnych sobiratielej pri flotacji rud i uglielj" - Nauka, Moskwa 1965.

²Klassen W.I., "Flotacja węgla" - Śląsk, Katowice (1966).

³Liszonow S.B., Zapow W.Z., "Tr. Irkutskiego politiechn. in-ta", wyp.46, 45-51 (1969).

⁴Barcioki J., Waksmundzki A., Szozypa J., Przem. Chem., 35, 212 (1956)

⁵Waksmundzki A., Barcioka A., Przem. Chem., 39, 773 (1960).

⁶Waksmundzki A., Barcioki J., Roczn. Chem., 35, 1373 (1961).

⁷Waksmundzki A., Szozypa J., Przem. Chem., 12, 721 (1957).

⁸Waksmundzki A., Jurkiewicz K., Jańczuk B., Przem. Chem. w druku.

⁹Waksmundzki A., Jurkiewicz K., Jańczuk B., Przem. Chem. w druku.

¹⁰Waksmundzki A., Szozypa J., Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej 121, 11, 29 (1964).

¹¹Barcioki J., Waksmundzki A., Maruszek E., Chem. Stos. 1, 99 (1962).