

Władysław JANUSZ *,
Andrzej KOMOSA *,
Alicja MONIES *,
Jerzy SZCZYPA *

WPLYW FLOKULANTÓW POLIAKRYLOAMIDOWYCH NA FLOTACJĘ CHALKOZYNU PRZY UŻYCIU ETYŁOWEGO KSANTOGENIANU POTASU

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów adsorpcyjnych, woltamperometrycznych i flotacyjnych przeprowadzonych w układzie chalkozyn - roztwór EtX^- - flokulanty poliakryloamidowe. Stwierdzono wpływ jonowego charakteru flokulanta na wielkość sorpcji EtX^- na chalkozynie i na proces utleniania EtX^- na elektrodzie chalkozynowej. Testy flotacyjne wskazują, że uzysk flotacyjny chalkozynu zwiększa się w obecności flokulanta anionowego.

Wstęp

Flokulanty mogą pojawiać się w środowisku flotacyjnym poprzez celowe zastosowanie ich dla wstępnego selektywnego wzbogacania minerałów użytecznych, lub też wraz z zawracaną do obiegu wodą oczyszczaną drogą flokulacji. Wprowadzenie do środowiska flotacyjnego odczynników flokulacyjnych może spowodować nie tylko agregację cząstek fazy zdyspergowanej, lecz również może wywierać wpływ na adsorpcję kolektora. Obecność flokulanta może zmienić wielkość adsorpcji kolektora zarówno poprzez blokowanie miejsc adsorpcyjnych na powierzchni, jak i przez ograniczenie do nich dostępu (czynnik steryczny). Efektem tego będzie zmniejszenie wielkości sorpcji kolektora. Ponadto istnieje możliwość oddziaływań międzycząsteczkowych flokulanta z kolektorem, zarówno w roztworze, jak i na powierzchni minerału [1]. Na oddziaływania takie składać się będą oddziaływania dyspersyjne między niepolarnymi fragmentami cząsteczek oraz oddziaływania elektrostatyczne grup polarnych. Mogą tu również

* Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Instytut Chemii UMCS, Lublin

występować oddziaływania poprzez wiązanie chemiczne między grupami funkcyjnymi flokulantu i zbieracza [2]. Oddziaływania te powodują zmianę wielkości sorpcji kolektora na powierzchni minerału. Dla procesu flotacji istotne są nie tylko zmiany wielkości sorpcji kolektora, ale również struktura warstwy adsorpcyjnej na powierzchni minerału. Czynnikiem ten może warunkować oddziaływania cząstek minerału z pęcherzykami powietrza.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie wpływu flokulantów z grupy poliakryloamidów na adsorpcję etyloksantogenu potasu na powierzchni chalkozynu, na reakcje elektrodowe w układzie $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EtX}^-$ oraz na flotację tego minerału.

Materiały i metodyka pomiarów

Chalkozyn otrzymano drogą syntezy z pierwiastków. Na podstawie pomiarów dyfrakcji promieni rentgenowskich zdefiniowano go jako niskotemperaturową odmianę β -chalkozynu. Otrzymany produkt zmielono i rozfrakcjonowano przez sedymentację. Pomiary adsorpcyjne prowadzono na frakcji ziarnowej 2-10 μm , natomiast testy flotacyjne na frakcji 10-20 μm .

Do badań stosowano flokulanty poliakryloamidowe typu Magnafloc firmy Allied Colloids o następującej charakterystyce:

- flokulant kationowy - kopolimer akryloamidu z czwartorzędową aminą o ciężarze cząsteczkowym 7×10^6 , posiadający 30% grup kationowych i aktywność w zakresie pH 6-11;
- flokulant anionowy - kopolimer akryloamidu z akrylanem sodu o ciężarze cząsteczkowym $1,5 \times 10^7$, posiadający ok. 30% grup anionowych i aktywność w zakresie pH 5-11;
- flokulant niejonowy - polimer akrylowy o ciężarze cząsteczkowym 1×10^7 i aktywności w zakresie pH 1-11.

Pomiary adsorpcyjne flokulantów prowadzono z roztworów o różnych wartościach pH, w zakresie dawek 50 g/t - 2 kg/t. Używano chalkozynu o powierzchni utlenionej (zawierającej 7×10^{-4} gramojonu Cu^{+2} na 1 g Cu_2S) przygotowując suspensję o gęstości 2%. Stężenie flokulantów określano metodą Crummetta i Hummela opierającą się na reakcji polijonów z hyaminą 1622 [3]. W wyniku tej reakcji pojawia się zmętnienie będące miarą stężenia poliakryloamidu w roztworze. Zmętnienie określano przy pomocy spektrofotometru Spekol.

Określony we wstępnych pomiarach kinetycznych czas kontaktu Cu_2S z roztworami flokulantów wynosił 10 min.

Szybkość sedymentacji mierzono metodą gamma-radiometryczną [4].

Pomiary adsorpcji etylowego ksantogenu potasu wykonano stosując

EtXK znaczący izotopem ^{14}C otrzymany ze znaczonego alkoholu etylowego. Adsorpcję prowadzono stosując 1 g chalkozynu i 40 ml roztworu ksantogenu o odpowiednim stężeniu i pH. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej (40 min) pobierano próbkę klarownego roztworu i określano jej aktywność. Wielkość adsorpcji obliczano z ubytku aktywności roztworu. Podobne pomiary przeprowadzono dla chalkozynu, na którym uprzednio zasorbowano flokulant niejonowy w dawce 50 g/t.

Próby flotacyjne przeprowadzono w zmodyfikowanej przez Dobiasa [5] rurce Hallimonda według następującej metodyki; 3 g Cu_2S wprowadzono do 250 ml wody o $\text{pH} = 11$, a po 10 min wstrząsania dodawano roztworu flokulanta (50 g/t); po kolejnych 10 min wprowadzano EtXK ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$), a po 40 min kondycjonowania suspensję poddawano flotacji.

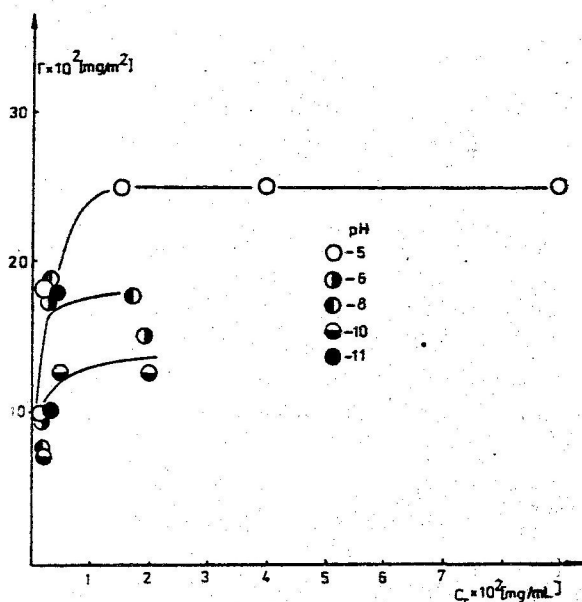
Dla porównania wykonano również testy flotacyjne bez flokulanta.

Badania woltamperometryczne prowadzono stosując układ pomiarowy składający się z generatora EG-20 i potencjostatu EP-21 (ELPAN), rejestratora XY NE-240 (prod. węgierskiej). Elektrode pracującą stanowił krążek wycięty z pręta chalkozynu, a elektrodę pomocniczą siatka platynowa. Pomiary były wykonywane w roztworach odtlenianych przy użyciu oczyszczonego azotu. Jako elektrolit podstawowy stosowano 0,1M roztwór KCl. Po przygotowaniu roztworów zawierających elektrolit podstawowy oraz flokulant do celi pomiarowej wprowadzano EtXK w postaci stałej i mieszano strumieniem azotu. Jednocześnie do elektrody przykładano potencjał -550 mV (względem NEK), co zapobiegało niekontrolowanej adsorpcji jonów EtX^- na chalkozynie [6]. Po określonym czasie kondycjonowania (15-30 min) rejestrowano krzywe woltamperometryczne.

Wyniki badań i dyskusja

Wyniki pomiarów adsorpcji flokulanta niejonowego przedstawiono na rys. 1. Pokazane izotermy adsorpcji charakteryzują się wyraźnym plateau już przy stosunkowo niskich stężeniach flokulanta, co świadczy o wysyceniu miejsc adsorpcyjnych na powierzchni minerału. Przebieg izoterm jest typowy dla adsorpcji polimerów na minerałach i daje się dobrze opisać równaniem Langmuira [7,8].

Wyniki pomiarów szybkości sedymentacji chalkozynu w roztworach flokulantów poliakryloamidowych przedstawiono w tabeli 1. Wcześniej prowadzone pomiary wskazywały na zaniedbywalny wpływ pH suspensji na szybkość sedymentacji sflokulowanego chalkozynu w zakresie $\text{pH} 5,5-11,5$. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1 wszystkie testowane flokulanty powodują agregację chalkozynu, co przejawia się kilkakrotnym przyspieszeniem szybkości sedymentacji. Widoczna jest również paralel-



Rys. 1. Adsorpcja flokulan-
ta niejonowego na chalko-
zy-
nie

Fig. 1. Nonionic flocculant
adsorption on chalcocite

Tabela 1

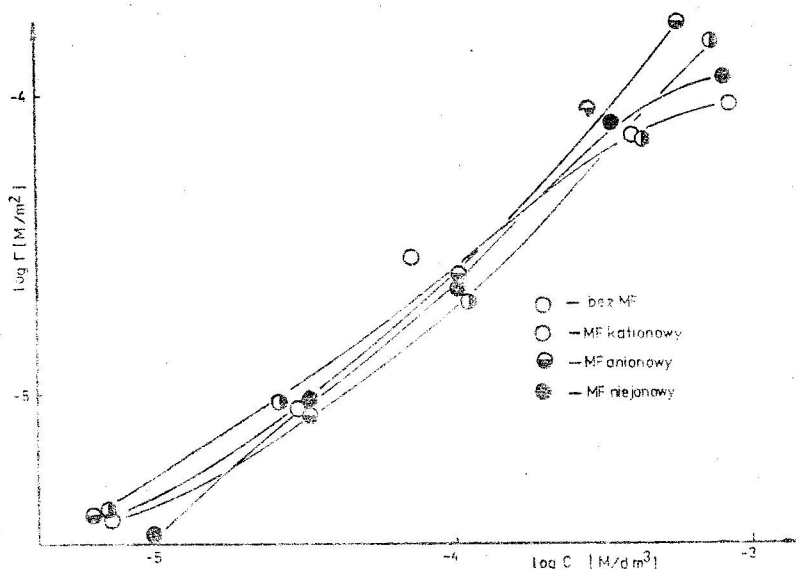
Szybkość sedymentacji chalkozynu w roztworach flokulantów

Flokulant	Dawka g/t	Szybkość sedymentacji cm/min
MF niejonowy	100	16,67
	50	14,87
MF anionowy	100	21,00
	50	16,67
MF kationowy	50	13,33
bez ilokulanta		4,0

ność między szybkością sedymentacji a ciężarem cząsteczkowym użytego flokulantu.

Wpływ obecności flokulantów na adsorpcję etylowego ksantogenu potasu na powierzchni chalkozynu przedstawiono na rys. 2. Pokazane izotermy adsorpcji EtX^- można opisać równaniem Freundlicha o współczynnikach przedstawionych w tabeli 2. Dane te wskazują, że obecność flokulantów, jak również ich charakter jonowy, w niewielkim stopniu wpływają na wielkość adsorpcji jonów EtX^- . Jedynie przy najwyższych stosowanych stężeniach EtX^- obserwuje się zwiększanie gęstości adsorpcji, największe w przypadku flokulantu anionowego.

W celu ustalenia mechanizmu oddziaływania flokulantów z etylowym ksantogenu potasu przeprowadzono pomiary woltamperometryczne. W za-

Rys. 2. Wpływ flokulantów na adsorpcję EtX^- na chalcocynieFig. 2. Influence of flocculants on EtX^- adsorption on chalcocite

kresie potencjałów -550 mV -140 mV

Tabela 2

na krzywych woltamperometrycznych obserwuje się w części anodowej dwa piki adsorpcyjne (przy niższych potencjałach) oraz jeden pik związany z utlenianiem ksantogenu do dwuksantogenu [6].

Stałe równania izotermy Freundlicha opisującej sorpcję EtX^- na chalcocynie wobec flokulantów

Flokulant	n	K
MF kationowy	1,275	0,032
MF anionowy	1,093	0,14
MF niejonowy	1,110	0,094
bez flokulanta	1,229	0,056

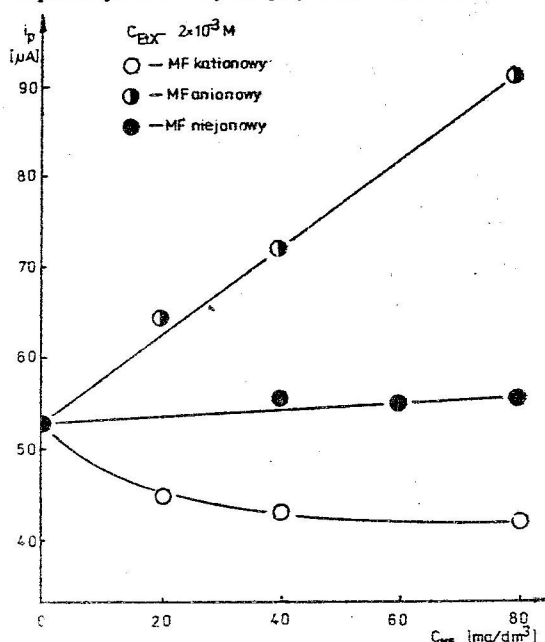
Przeprowadzone pomiary wskazują, że charakter jonowy flokulanta wywiera znaczny wpływ na utlenianie ksantogenu na elektrodzie chalcocynowej.

W obecności flokulanta kationowego następuje zmniejszenie wysokości pik utleniania (występującego powyżej potencjału -260 mV). Efekt ten nasila się ze wzrostem stężenia flokulanta. Flokulant anionowy natomiast powoduje duży wzrost wysokości pik utleniania, a flokulant niejonowy jedynie nieznacznie wpływa na wysokość pik. Zależność tę dla stężenia EtX^- $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ i czasu kontaktu roztworów flokulanta i ksantogenu z powierzchnią elektrody wynoszącego 15 min przedstawiono na rys. 3.

Zauważono również wpływ czasu kontaktu powierzchni elektrody z flokulantem i ksantogenem. Szczególnie w przypadku flokulanta anionowego obserwuje się znaczny wzrost wysokości pik przy przedłużaniu czasu

su kontaktu do 30 min,

Z powodu odmiennego zachowania się trzech rodzajów flokulantów nie można ich wpływu na wielkość prądu utlenienia wiązać jedynie ze zmianą współczynnika dyfuzji, czy blokowaniem powierzchni elektrody przez polimer.



Rys. 3. Wpływ stężenia flokulantów na wielkość woltamperometrycznego piku utleniania EtX^- na elektrodzie chalkozynowej

Fig. 3. Influence of flocculant concentration on height of voltammetric peak of EtX^- oxidation on chalcocite electrode

jonami EtX^- i anionowymi grupami flokulantu może zachodzić oddziaływanie np. poprzez jony miedziowe, co powodując lokalne zwiększenie stężenia ksantogenianu przy powierzchni elektrody może odpowiadać za obserwowany wzrost prądu utleniania.

Rysunek 4 przedstawia kinetykę flotacji chalkozynu z użyciem etylowego ksantogenianu potasu jako kolektora w obecności i pod nieobecność odczynników flokulacyjnych. Jak można zaobserwować flokulanty kationowy i niejonowy powodują zmniejszanie wyniesienia flotacyjnego, natomiast flokulant anionowy poprawia uzysk, szczególnie w pierwszych minutach flotacji. Wyniki te są paralelne z dyskutowanymi wcześniej wynikami pomiarów adsorpcyjnych i woltamperometrycznych. Jak się wydaje, adsorpcja polimeru na powierzchni chalkozynu tylko nieznacznie modyfikuje warstwę

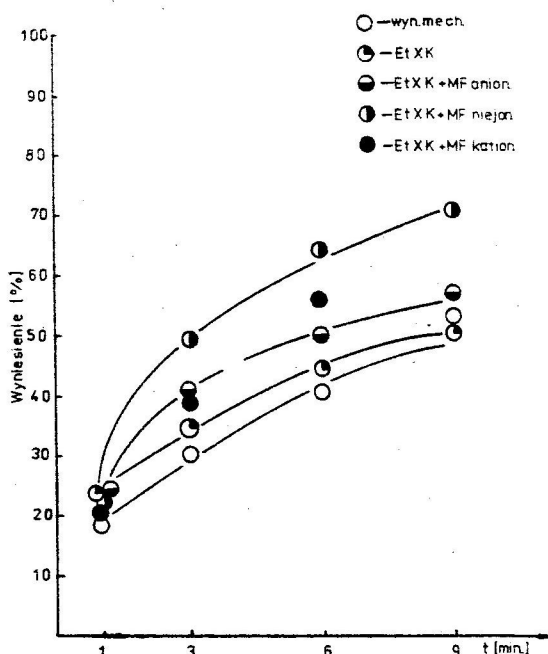
Wpływ ten bowiem powinien być niezależny od charakteru jonowego flokulanta. Mechanizm blokowania powierzchni elektrody możliwy jest do przyjęcia jedynie w przypadku flokulanta kationowego. Niewielki wpływ flokulanta niejonowego oraz wyraźnie odmienny wpływ flokulantów kationowego i anionowego świadczy o dużym udziale oddziaływań typu elektrostatycznego między flokulantem i EtX^- . Trudny do wytłumaczenia jest duży wzrost wysokości piku utleniania ksantogenianu ze wzrostem stężenia flokulanta anionowego. Jednakże biorąc pod uwagę stwierdzony znaczny wzrost pokrycia powierzchni chalkozynu jonami EtX^- w obecności flokulanta anionowego można przypuszczać, że obecność tego polimeru ułatwia dostęp jonom ksantogenianowym do powierzchni elektrody. Pomiędzy

adsorpcyjną kolektora nie powodując tym samym dużych zmian w oddziaływaniach pęcherzyka powietrza z powierzchnią minerału. Obserwowany w przypadku flokulantu anionowego wzrost wielkości wyniesienia może być związany z ułatwianiem przez ten flokulant utleniania ksantogenu do dwuksantogenu, na co wskazują pomiary woltamperometryczne.

W realnych układach flotacyjnych wskaźniki flotacyjne będą zależęły dodatkowo od procesów agregacyjnych ziarn minerału użytecznego i skały płonnej wywołanych obecnością polimerów. Określenie tych efektów wymaga przeprowadzenia oddzielnych badań.

Rys. 4. Kinetyka flotacji chalcocynu z użyciem EtX^- w obecności flokulantów

Fig. 4. Flotation kinetics of chalcocite with EtX^- and in the presence of flocculants



Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej pracy badania wskazują, że efekty związane z obecnością odczynników flokulacyjnych w układzie chalcocynu - roztwór etylowego ksantogenu potasu zależą od ich charakteru jonowego. Flokulant anionowy powoduje wzrost adsorpcji EtXK na chalcocynie, wywołuje podwyższenie prądu anodowego w pomiarach woltamperometrycznych, jak również zwiększa wyniesienie flotacyjne tego minerału. Natomiast obecność flokulantu kationowego w badanym układzie objawia się niewielkim zmniejszeniem wysokości piku utleniania EtX^- oraz obniżeniem wyniesienia flotacyjnego chalcocynu. Najsłabiej przejawia się w badanym układzie wpływ flokulantu niejonowego.

Literatura

1. J. Leja, Surface chemistry of froth flotation, Plenum Press, New York, London. 1982.

2. E. Dobias, Surfactant adsorption on minerals related to flotation, Structure and Bonding, v. 56, Springer-Verlag, Berlin 1984, 91-147.
3. W.B. Crummett, A.R. Hummel, The determination of traces of polyacrylamides in water, J. Am. Water Works Assoc. 1 (1963) 209-19.
4. W. Janusz, J. Szczypa, R. Sprycha, The method and apparatus for particle size and sedimentation analysis by gamma-ray absorption, Powder Technol. 1986 (w druku).
5. B. Dobias, Modified Hallimond tube for the study of the floatability and flotation kinetics of minerals, Coll. Polymer Sci. 259 (1981) 775.
6. A. Kowal, A. Pomianowski, Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode, J. Electroanal. Chem. Interface Electrochem. 46 (1973) 411.
7. J. Lyklema, Surface chemistry of colloids in connection with stability, w; The scientific basis of flocculation, K.J. Ives (Ed.) Sithoff and Noordhoff 1978, 3.
8. B. Vincent, S.G. Wittington, Polymers at interfaces and in disperse systems, Surface Colloid Sci. E. Matijevic (Ed.), v. 12, 1983, 1-117.

ABSTRACT

Janusz W., Komosa A., Monies A., Szczypa J., 1987. Influence of polyacrylamide flocculants on chalcocite with potassium ethyl xanthate. Physicochem. Probl. Miner. Process., 19; 125-133. (polish text).

The results of adsorption, voltammetric and flotation measurements performed for chalcocite in solutions of ethyl xanthate and polyacrylamide flocculants are presented. The results show that both the amount of ethyl xanthate adsorption on chalcocite and the ethyl xanthate oxidation process on chalcocite electrodes are influenced by the ionic character of the flocculants. On the other hand, in the presence of anionic flocculant, the recovery of chalcocite is increased.

СОДЕРЖАНИЕ

В.Януш, А.Комоса, А.Монес, Е.Щипа, 1987. Влияние полиакрилоамидовых флокулянтов на флотированность халькозина при использовании этилового ксантогената калия. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 125-133.

В работе представлены результаты адсорбционных, вольтамперометри-

ческих и флотационных измерений, проведенных в системе халькозин-раствор EtX^- - полиакрилоамидовые флокулянты. Определено влияние ионного характера флокулянта на величину сорбции EtX^- и на процесс окисления EtX^- на халькозиновой электроде. Флотационные тесты показывают, что флотационное извлечение халькозина повышается в присутствии анионного флокулянта.