

Jerzy MAGER *

Janusz LEKKI **

TERMODYNAMIKA UKŁADÓW WYSTĘPUJĄCYCH W PROCESIE FLOTACJI OLEINIANOWEJ

Cz. I. DIAGRAMY STĘŻENIE — pH DLA UKŁADU HOI — NaCl — H₂O (FAZY OBJĘTOŚCIOWE)

Przedstawiono diagramy uwzględniające fazę kwasu olejowego HOI_{11q} oraz fazę kwaśnego mydła HOI·NaOl. Pokazano ogólne zależności oraz warunki wytrącania się kwaśnego mydła z roztworu. Przedyskutowano zastosowanie tych diagramów do układów flotacyjnych, w których jedynie możliwą jest fizyczna sorpcja kolektora.

1. Wprowadzenie

Oleinian sodu jest powszechnie używanym kolektorem minerałów tlenkowych, a jego własności podawane są we wszystkich monografiach. W odróżnieniu od innych klasycznych zbieraczy występuje on na ogół jako kwas oleinowy (faza oleju), w tym zakresie pH, w którym prowadzona jest flotacja. W ostatnich pracach Somasundarana i współpr. na ten temat [1-3], własności zbierające kolektora wiązane są bezpośrednio z formą jonową (HOI·Ol⁻) będące w równowadze z fazą kwasu oleinowego. Stąd w tych pracach stosowane są diagramy pH-log c uwzględniające tylko formy jonowe. Z drugiej strony z prac Polkina i współpr. [4,5] wynika, że flotacja oleinianowa wszystkich minerałów tlenkowych przebiega podobnie, co autorzy wiążą z sorpcją kwasu oleinowego z roztworu. Tym samym przypisują oni decydujące dla procesu flotacji znaczenie fazy kwasu oleinowego. Z badań Drzymały [6] wynika, że sorpcja naładowanych cząstek silnie zdyspergowanego kwasu oleinowego na powierzchni minerałów tlen-

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej,

** Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej

kowych stanowi zagadnienie chemii koloidów. Z przedstawionych poglądów na rolę kwasu oleinowego we flotacji wnioskujemy, że istnieje potrzeba przedstawienia termodynamiki układu woda-oleinian w taki sposób, który uwzględniałby występowanie fazy oleju oraz pokazywał rolę spełnianą przez jon Na^+ .

2. Konstrukcja diagramów

Diagramy pH-log c są szeroko znane, a przez szkołę M. Feursten'a [7] stosowane przy interpretacji np. procesów aktywacji. Diagramy odnoszące się do tlenków metali zostały zebrane i wydane w formie książkowej [8], natomiast dane dotyczące termodynamiki oleinianu sodu uwzględniające dodatkowo równowagi tworzenia $\text{HOI}\cdot\text{NaOI}$ (kwaśnego mydła) zebrał i uporządkował Somasundaran [9]. I na tych danych oparto się w poniższej pracy, a przedstawiono je w Tablicy 1.

Tablica 1

Równowagi istniejące w układzie $\text{HOI} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Lp.	Reakcja	pk
1.	$\text{HOI}_{\text{liq}} = \text{HOI}_{\text{aq}}$	7.6
2.	$\text{HOI}_{\text{aq}} = \text{H}^+ + \text{OI}^-$	4.95
3.	$\text{HOI}_{\text{aq}} + \text{OI}^- = \text{HOI}\cdot\text{OI}^-$	-4.95
4.	$2\text{OI}^- = \text{OI}_2^{2-}$	-4.0
5.	$\text{HOI}\cdot\text{OI}^- + \text{Na}^+ = \text{HOI}\cdot\text{NaOI}$	-9.35

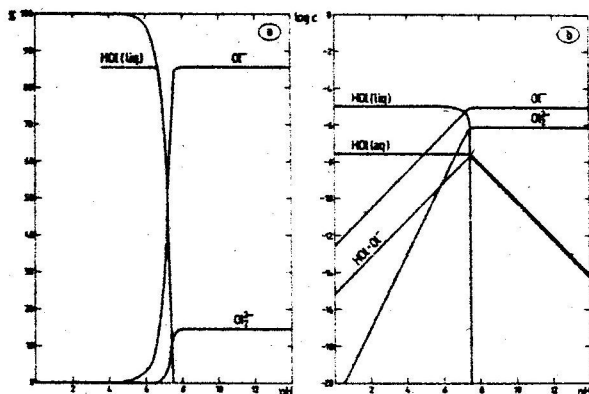
Na konstrukcję diagramów składały się dwa zagadnienia:

- ustalenie ilości i zakresu występowania poszczególnych faz,
- obliczenie stężeń poszczególnych form w obszarze każdej fazy.

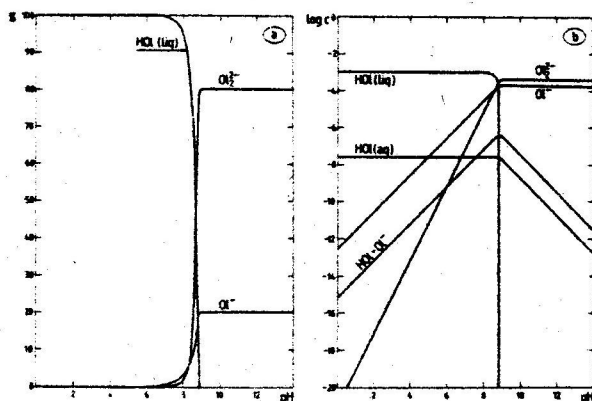
Dane wejściowe stanowiły dwie wielkości: sumaryczne stężenie oleinianu c_t oraz sumaryczne stężenie sodu c_{Na} ; diagramy konstruowano zachowując ich stałą wartość. Stężenie poszczególnych form wyznaczono z reakcji (1-5), przy czym w wypadku pojawienia się fazy, za aktywność odpowiedniej formy przyjmowano 1, aktywności wszystkich pozostałych form zastępowano stężeniami. Stężenie form tworzących fazę wyliczono z bilansu masy. Obliczenia prowadzające się do rozwiązywania równań stopnia ≤ 4 wykonano na mikrokomputerze Sinclair Spectrum.

3. Wyniki

Przykładowo przedstawiono wyniki obliczeń przeprowadzonych dla dwóch stężeń oleinianu; stosowanego często w badaniach 10^{-5} mol/dm³ i używanego w praktyce przemysłowej 10^{-3} mol/dm³ (1000 g/tonę). Dla zilustrowania wzajemnego stosunku poszczególnych form wszystkie diagramy przedstawiono w dwóch postaciach - wykresu procentowego udziału danej formy od pH (w przeliczeniu na jednostkę 0l) oraz w ogólnie przyjętej postaci logarytmu ze stężenia danej formy w funkcji pH.



Rys. 1. Diagramy HCl-NaCl-H₂O przy założeniu sumarycznej aktywności wszystkich form 10^{-3} kmol/m³
 a) udział procentowy, b) zależności stężeniowe

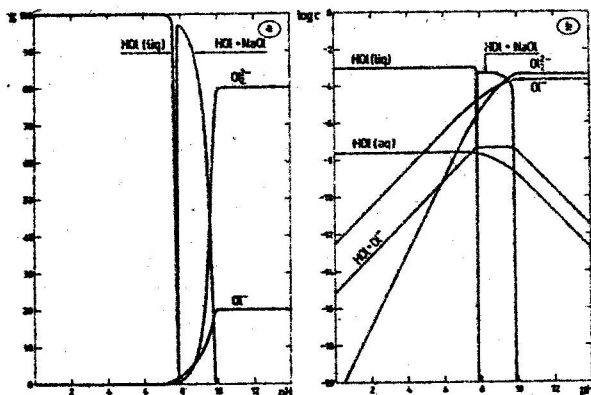


Rys. 2. Diagramy HCl-NaCl-H₂O przy założeniu sumarycznej aktywności HCl - 10^{-3} kmol/m³, NaCl - 10^{-5} kmol/m³
 a) udział procentowy, b) zależności stężeniowe

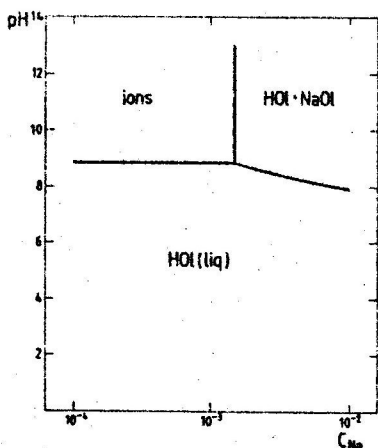
Na rys. 1 pokazano diagramy skonstruowane przy założeniu, że sumaryczne stężenie wynosi 10^{-5} mol/dm³ NaCl. Jak widać, po zakwaszeniu i dojściu układu do równowagi po stronie kwaśnych roztworów wystąpi faza

kwasy oleinowego HOl_{liq} poniżej $\text{pH} = 7.48$; po stronie alkalicznej wystąpią jedynie jony, przy czym jonem dominującym jest jon Ol^- . Przy założeniu sumarycznego stężenia 10^{-3} mol/dm^3 NaOl otrzymano rezultaty przedstawione na rys. 2. Z rysunku widać, że faza kwasu oleinowego pojawia się przy $\text{pH} = 8.85$, a po stronie alkalicznej w równowadze z nią pozostaje jako dominujący jon Ol^{2-} . Nie zauważa się występowania fazy kwaśnego mydła $\text{HOl} \cdot \text{NaOl}$.

Obydwa rysunki obrazowały sytuację, gdy do roztworu wprowadzano NaOl , a zatem stężenia sumaryczne oleinianu c_t i sodu c_{Na} były sobie równe. Interesujące jest prześledzenie warunków, które decydują o wystąpieniu fazy kwaśnego mydła. Na rys. 3 przedstawiono sytuację, kiedy do układu zawierające 10^{-3} mol/dm^3 NaOl wprowadzono dodatkowo jony



Rys. 3. Diagramy $\text{HOl-NaCl-H}_2\text{O}$, przy założeniu sumarycznej aktywności $\text{HOl} = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$, $\text{NaCl} = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$
a) udział procentowy, b) zależności stężeniowe



sodu, w takiej ilości, że sumaryczne stężenie $c_{\text{Na}} = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Z diagramów widać, że w układzie pojawi się faza kwaśnego mydła w zakresie pH od 7.87 do 9.89. Jak pokazuje to rys. 3a jest ono formą dominującą w całym tym zakresie pH .

Pojawia się pytanie, jakie warunki winny być spełnione, aby w układzie wy-

Rys. 4. Wykres ilustrujący warunki pojawienia się fazy $\text{HOl} \cdot \text{NaOl}$ przy założeniu sumarycznej aktywności $\text{HOl} = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$

stąpiła faza kwaśnego mydła? Wyprowadzony wzór na pH równowagi $\text{HOL}_{\text{liq}} - \text{HOL} \cdot \text{NaOl}$ ma postać; $\text{pH} = 5.85 - \log(c_{\text{Na}} - c_t/2)$.
 Warunkiem koniecznym jest jak widać, aby $c_{\text{Na}} > \frac{1}{2} c_t$; drugim warunkiem, jaki musi być spełniony, jest aby pH równowagi kwas-mydło było mniejsze od pH zaniku fazy kwasu oleinowego. Na rys. 4 zobrazowano sytuację, jaka powstaje, gdy do układu zawierającego 10^{-3} mol/dm^3 NaOl dostarczany jest NaCl. Jak widać wystarczy dodać połowę początkowej ilości jonów sodu, aby przekroczony został iloczyn rozpuszczalności $\text{HOL} \cdot \text{NaOl}$ i w układzie pojawiła się faza kwaśnego mydła.

4. Dyskusja

Przedstawione powyżej diagramy równowag termodynamicznych w układzie $\text{HOL} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ mogą być pomocne przy interpretacji procesów zachodzących podczas flotacji, tak jak się to zazwyczaj czyni [10].

Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że proste przeniesienie na proces flotacji wniosków płynących z tak skonstruowanych diagramów jest ryzykowne o tyle, że podczas flotacji cząstki kwasu oleinowego pozostają w stanie niemal koloidalnego rozproszenia, podczas kiedy diagram dotyczy równowag z kwasem w postaci fazy.

Niemniej diagramy powyższe umożliwiają krytyczne spojrzenie na funkcjonowanie w literaturze [1,3,9,11] próby wyjaśnienia flotacji kwasem oleinowym jako zbieraczem.

Można zauważyć, że forma $\text{HOL} \cdot \text{Ol}^-$ według Somasundarana odpowiedzialna za flotację na wykresach udziału procentowego od pH nie pojawia się w ogóle, a to dlatego, że jak widać to z diagramów $\log c$ -pH jej stężenie jest o kilka rzędów wielkości mniejsze od stężenia form dominujących. Z rys. 3b jest widoczne, że jon $\text{HOL} \cdot \text{Ol}^-$ ma bardzo niskie stężenie, co więcej, w obszarze istnienia mydła jest ono stałe, a więc nie może tłumaczyć maksimum flotowalności oleinianem.

Także korelowanie zakresów pH flotacji z zakresem istnienia fazy HOL_{liq} [4,5] jest niewłaściwe, ponieważ w warunkach flotacyjnych fazę kwasu przeprowadza się w emulsję. Stąd wydaje nam się nie dość uzasadnione poszukiwanie wyjaśnienia zjawiska flotowalności za pomocą którejś wybranej formy.

5. Podsumowanie

Przedstawiona w postaci diagramów termodynamika układu $\text{HOL} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ opisuje stan, gdy HOL_{liq} istnieje jako odrębna faza o małej powierzchni i niskim ładunku powierzchniowym. Po zdyspergowaniu rozwinięcie powierz-

chni jest tak duża, że jej własności termodynamiczne nie można pominąć. Chemię takiego koloidalnego układu opisał Drzymała [6]. Badania układu modelowego german-emulsja kwasu oleinowego [12] wykazały przydatność takiego podejścia do interpretacji flotacji. Postuluje się, że zachowanie się minerałów charakteryzujących się fizyczną sorpcją kwasu oleinowego podczas procesu flotacji, będzie uzależnione od koloidalnych własności emulsji tego kwasu w roztworze.

Literatura

- [1] Ananthapadmanabhan K., Somasundaran P., Healy T.W., Trans. AIME, 266 (1979), 2003-2009.
- [2] Kulkarni R.D., Somasundaran P., Colloids and Surfaces, 1 (1980), 387-405.
- [3] Ananthapadmanabhan K., Somasundaran P., Proceedings on Interfacial Phenomena in Mineral Processing, 1981, (B. Yarar, D.J. Spottiswood Ed.) 209-227.
- [4] Polkin S.I., Najfonow T.V., Int. Min. Proc. Congr., vol. 1, 1965 (N. Arbiter Ed.) 307-318.
- [5] Polkin S.I., Berger G.S., 8-th Int. Min. Proc. Congr., vol. 2, 1969, Leningrad, 280-299.
- [6] Drzymała J., J. Colloid Interface Science (w druku).
- [7] Fuerstenau M.C., Palmer B.R., Flotation, vol.1, 1976, (M.C. Fuerstenau Ed.) 148-196.
- [8] The Hydrolysis of Cations (Ch.F. Baes, Jr, R.E. Mesmer Ed) Wiley, N.Y., 1976.
- [9] Somasundaran P., Ananthapadmanabhan K.P., Solution Chemistry of Surfactants 1979 (K.L. Mittal Ed.) 777-880.
- [10] Hepel T., Pomianowski A., Int. J. Miner. Proc., 4 (1977), 345-361.
- [11] Volke K., Para G., Pawlikowska-Czubak J., Neubert H., Colloid & Polymer Science, 262 (1984), 245-251.
- [12] Drzymała J., Kiełkowska M.M., Lekki J., (wysłane do Inst. J. Miner. Proc.).

ABSTRACT

Mager J., Lekki J., 1985. Thermodynamics of systems occurring in the oleate flotation process. Part I; The pH - concentration diagrams for the HO1-NaCl-H₂O system (bulk).
Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 69-75, (polish text)

The pH-concentration diagrams taking into account the formation of both the oleic acid HOl_{liq} phase and the acid soap HOl-NaOl phase are presented. The general relationships between these phases as well as the conditions for acidic soap precipitation are included. The application of these diagrams to flotation systems in which the physical sorption of the collector is the only possible one is discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

Магер Е., Лекки Я., 1985. Термодинамика систем в процессе олеиновой флотации; часть I. диаграммы концентрация - pH для системы $\text{HOl-NaCl-H}_2\text{O}$ /объемные фазы/. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 69-75.

Представлены диаграммы, предусматривающие фазу олеиновой кислоты HOl_{liq} , а также фазу кислого мыла HOl-NaOl . Показаны общие зависимости этих диаграмм и условия осаждения кислого мыла из раствора. Обсуждено применение этих диаграмм для флотационных систем, в которых физическая сорбция коллектора является единственно возможной.