

Jerzy ISKRA
Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej, Gliwice

WŁASNOŚCI DEPRESUJĄCE TANINY "QUEBRACHO" PRZY FLOTACJI MINERAŁÓW CHARAKTERYZUJĄCYCH SIĘ NATURALNĄ HYDROFOBOWOŚCIĄ

Wykazano, że minerały charakteryzujące się naturalną flotowalnością, mogą być depresowane przy pomocy taniny quebracho, przy czym efekt ten nie jest zależny zbytnio od pH. Wyznaczone izotermy adsorpcji wskazują, że punkt wysycenia odpowiada w przybliżeniu ściślemu upakowaniu na powierzchni monowarstwy związku polifenolowego. Wpływ pH na adsorpcję jest zróżnicowany. Dla quebracho w formie "O" i "S" obserwuje się spadek adsorpcji przy wysokich pH, a dla quebracho w formie "A" dla pH wysokich i niskich. Dla tej formy najsilniejsza adsorpcja występuje dla punktu izoelektrycznego (pH ok. 8). Wydaje się, że adsorpcja tanin na tego typu minerałach ma miejsce w wyniku oddziaływania grup hydrofobowych - amylowych grup taniny z apolarnymi miejscami na powierzchni mineralu.

Depresja minerałów o naturalnej flotowatości grafitu i talku

Znany jest cały szereg minerałów charakteryzujących się naturalnymi własnościami hydrofobowymi. Posiadają one zdolność do flotacji bez stosowania odczynników flotacyjnych, modyfikujących powierzchnię mineralu. Do tej grupy możemy zaliczyć siarkę elementarną i grafit; krzemiany pakietowe jak talk i pyrofilit, jak również szereg siarczków, w tym przede wszystkim stibnit i molibdenit. Charakterystycznym dla tych minerałów jest występowanie na powierzchni przełomu, głównie grupy cząstek apolarnych, (niewielka ilość nie wysyconych słabych wiązań i nieznaczny ładunek elektryczny warstwy podwójnej).

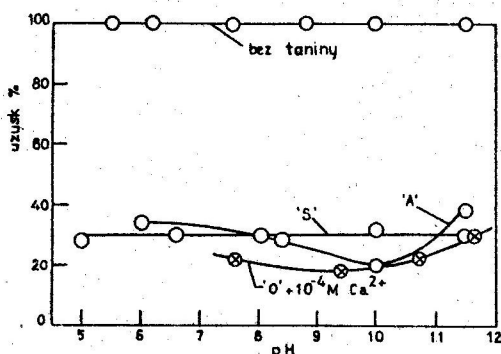
Zachodziło pytanie, czy tanina quebracho może adsorbować się na tego typu powierzchniach i w wyniku tego powodować depresję. Zagadnienie to nie ma jedynie charakteru czysto teoretycznego, ponieważ grafit i talk często występują jako zanieczyszczenia w innych rudach i zachodzi konieczność ich depresowania przy flotacji użytecznych składników rudy.

Przedstawione wyniki badań uzyskano na próbkach czystych minerałów rozdrobionych do ziarn flotacyjnych. Doświadczenia flotacyjne przeprowadzono w zmodyfikowanym aparacie Hallimonda. Powierzchnie właściwe wyznaczono metodą BET przy użyciu kryptonu. Do flotacji nie używano odczynników pianotwórczych ze względu na pracę w aparacie Halli-

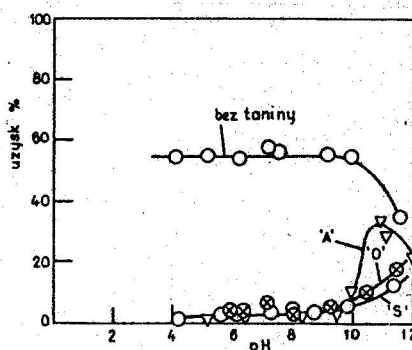
monda, jak również z uwagi na znaczny wpływ tych związków na flotację minerałów z natury hydrofobowych, co komplikowałoby dodatkowo badany układ.

Wyniki badań

Flotacja: Rysunki 1 i 2 przedstawiają wyniki flotacji grafitu i talku. Doświadczenia przeprowadzano w wodzie destylowanej; zakres badanych pH: 3-12. Pokazano depresujący wpływ trzech form taniny quebracho ("O" - postać prosta; "S" - postać sulfonowana, "A" - postać aminowana), stężenie depresowe 20 mg/l.



Rys. 1. Flotacja grafitu z zależności od pH przy użyciu jako depresora różnych form (A, S, O) taniny quebracho 20 mg/l

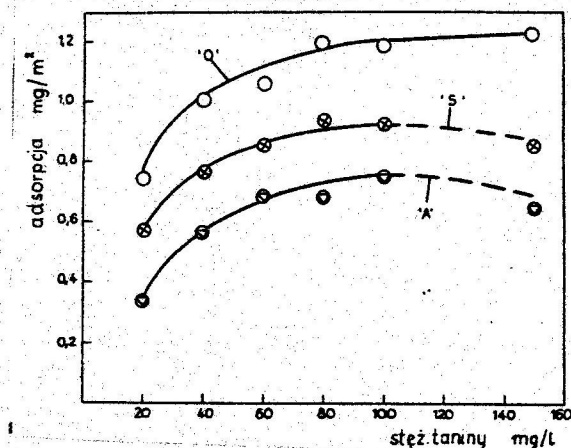


Rys. 2. Flotacja talku w zależności od pH przy użyciu jako depresora różnych form (A, S, O) taniny quebracho 20 mg/l

Grafit: flotuje bardzo dobrze (wychód 100%) w całym badanym zakresie pH. Przy zastosowaniu depresora w ilości 20 mg/l nastąpiła depresja grafitu, obniżając wychód flotacji do 20-30% (rys. 1). Wydaje się nieco dziwne, że wpływ pH na depresję jest tak niewielki, obserwuje się jedynie nieznaczny spadek działania depresora przy wysokich pH.

Talk: flotuje nieco gorzej niż grafit. Wychód flotacji w zakresie pH: 4-10 wynosi około 60%, przy dalszym podwyższaniu pH obserwuje się spadek flotacji. Quebracho w ilości 20 mg/l powoduje prawie całkowitą depresję talku, jedynie przy pH powyżej 10 widoczny jest spadek aktywności taniny. Niższą aktywność flotacyjną talku można tłumaczyć występowaniem procesu "starzenia się" minerału, w wyniku przemiany go roztworem kwasu solnego, a następnie odmywanie wodą.

Badania adsorpcyjne. Ilość zaadsorbowanej taniny wyznaczono spektrofotometrycznie w świetle UV, wykorzystując charakterystyczny pik przy długości fali 280 nm. Na rysunku 3 przedstawiono izotermę trzech



Rys. 3. Izotermy adsorpcji różnych form taniny quebracho (A, S, O) na graficie (pH: 6-7).

form taniny ("O", "S", "A") dla grafitu. Przedstawiają one typowy kształt izotermy, zdążając przy wyższych stężeniach do stanu wysycenia powierzchni. Kształt ich mógłby być w przybliżeniu zgodny z równaniem Langmira. Nieznaczny spadek adsorpcji dla najwyższych stężeń, dla typu S i A nie musiał być spowodowany błędem doświadczalnym, ponieważ znane jest występowanie wyraźnych maksimów, tworzących roztwory koloidalne lub micelarne niejednorodnych minerałów. Wskazywałoby to, że quebracho jest substancją bardziej złożoną.

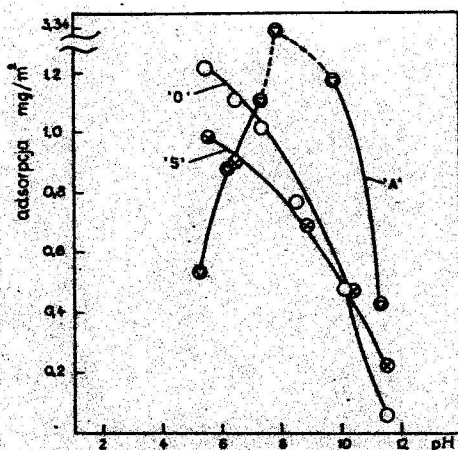
Z izotermy adsorpcji wynika, że przy stężeniu 20 mg/l powierzchnia grafitu jest pokryta jedynie w przybliżeniu w połowie. Na tej podstawie można by sądzić, że stopień depresji mógłby być większy, gdyby podnieść stężenie quebracho w roztworze do 50 czy 100 mg/l.

Złożoność budowy quebracho stwarza pewne trudności w interpretowaniu wartości punktu nasycenia adsorpcyjnego. Jednak możliwe jest przybliżone określenie, czy nasycenie związane jest z utworzeniem monomolekularnej warstwy. Budowę taniny quebracho określono jako skondensowane polifenole. Jeśli te cząsteczki będą ułożone płasko na powierzchni grafitu, to ich zdolność pokrywania wyrażona w mg/m^2 będzie w pewnych granicach niezależna od stopnia kondensacji. Ponieważ brak jest danych dla katecholu, który byłby najbardziej zbliżonym monomerym - przyjęto dla rozważań O-nitrofenol, który był szerzej badany. Zdolność pokrywania O-nitrofenolu, w zależności od orientacji, podaje się w granicach 15-50 $\text{\AA}^2$ na cząsteczkę. Większa wartość odnosi się do adsorpcji na węglu z roztworu wodnego [1]. Obliczone stąd wartości teoretycznego nasycenia adsorpcyjnego wynoszą 0,4-1,4 mg/m^2 .

Z przeprowadzonych badań (rys. 3) wartość ta wynosi $0,7-1,2 \text{ mg/m}^2$.

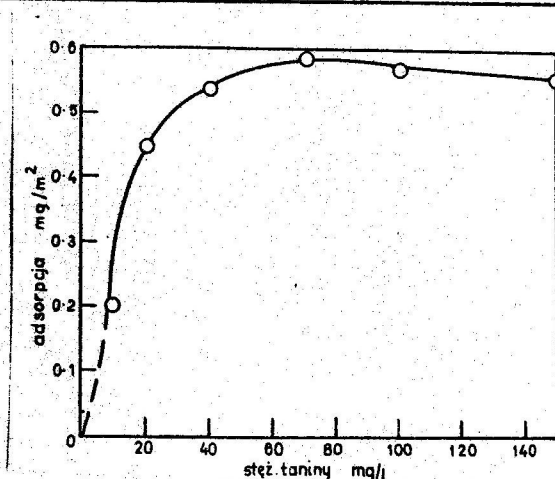
Na tej podstawie można by wysunąć wniosek, że zaobserwowany rząd wielkości adsorpcyjnego nasycenia związany jest z utworzeniem ściśle upakowanej monowarstwy polifenoli. W oparciu o posiadane informacje niemożliwe jest określenie orientacji drobin (czy są ułożone płasko, czy prostopadle); jedna rzecz wydaje się jednak jasna, że adsorpcja ta nie jest związana z powstaniem "grubego" koloidalnego pokrycia.

Znane jest dyspergujące działanie tanin na grafit, który w środowisku wodnym ulega koagulacji. Jako prawdopodobny rodzaj adsorpcji można przyjąć, że następuje on w wyniku oddziaływania grup apolarnych, pierścieni aromatycznych (taniny) z płaszczyzną ziarn grafitowych od strony płasko ułożonych pierścieni aromatycznych. Grupy polarne (fenolowe) taniny zwrócone są prawdopodobnie w kierunku fazy wodnej, co powoduje hydrofobizację powierzchni. Izotermy adsorpcji przedstawione na rys. 3 wyznaczone dla trzech form quebracho (O, S, A) w wodzie destylowanej przy pH 6-7. Rysunek 4 przedstawia adsorpcję quebracho z

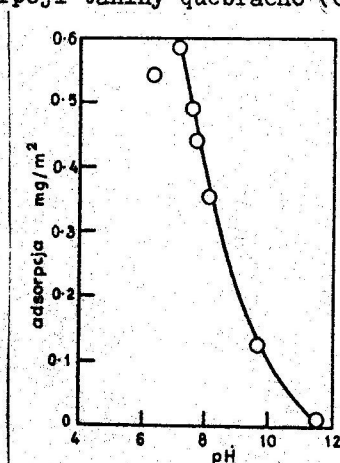


Rys. 4. Zależność adsorpcji trzech form taniny quebracho (A, S, O) na graficie od pH. Stężenie początkowe taniny 80 mg/l

roztworu o stężeniu 80 mg/l. Adsorpcja form "O" i "S" spada gwałtownie ze wzrostem pH i przy wartości pH ok. 12 zbliża się do zera. Spadek adsorpcji związany jest prawdopodobnie z jonizacją quebracho, co czyni je bardziej rozpuszczalne i osłabia adsorpcję na skutek elektrostatycznego odpychania pomiędzy ujemnie naładowanymi cząstkami utworzonej soli. Innymi słowy można powiedzieć, że alkalia powodują desorpcję quebracho z powierzchni minerału.



Rys. 5. Izoterma adsorpcji taniny quebracho (O) na talku (pH - 6-7)



Rys. 6. Wpływ pH na adsorpcję taniny quebracho O na talk. Stężenie początkowe taniny 80 mg/l

Postać "A" taniny, która ma charakter amfoteryczny jest desorbowana zarówno w środowisku alkalicznym jak i kwaśnym, zaś najsilniejszą adsorpcję obserwuje się w obrębie punktu izoelektrycznego (pH ok. 7-8) pomimo, że najlepszą rozpuszczalność dla tej formy taniny zaobserwowano poza obszarem pH 7-9.

W świetle otrzymanych wyników nieco dziwnym może się wydawać brak wyraźniejszego wpływu pH na własności depresujące badanych tanin (rys. 1). Być może, że wpływ taki byłby bardziej widoczny przy stosowaniu pewnej ilości zbieracza apolarnego i odczynników wspieniających aktywujących flotację grafitu.

Inne tłumaczenie może być takie, że zjonizowane polifenole w warstwie adsorpcyjnej posiadają większe działanie hydrofilizujące niż polifenole niezjonizowane i działanie to wyrównuje jakby ubytek depresora z powierzchni w wyniku niższej adsorpcji w podwyższonych pH.

Adsorpcja tanin na talku wykazuje te same cechy. Izoterma adsorpcji (rys. 5) wykazuje, że wartość nasycenia adsorpcyjnego wynosi $0,6 \text{ mg/m}^2$, stanowi to połowę wartości jaką otrzymano dla grafitu. Wyniki te wskazują na niższą hydrofobowość badanego talku; na jego powierzchni może się znajdować pewna ilość grup silanowych (SiOH), które powodują obniżenie zdolności adsorpcyjnej poprzez oddziaływanie grup apolarnych. Na izotermie tej obserwuje się również występowanie nieznacznego maksimum. Wzrost pH (rys. 6) powoduje również silne obniżenie adsorpcji taniny. Zjawisko to można tłumaczyć identycznie jak w przypadku grafitu, że ma ono miejsce w wyniku jonizacji grup polifenolowych przy wysokich pH.

W oparciu o uzyskane wyniki wydaje się, że mechanizmy depresji grafitu i talku są w zasadzie do siebie podobne i wynikają z teorii przyciągania przez (fizyczne) oddziaływanie apolarnych miejsc na powierzchni minerałów.

Literatura

- 1 GREGG S.J., SING K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1967, p. 293.