

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Kazimierz JURKIEWICZ,
Bronisław JAŃCZUK, Edward SZYMAŃSKI

Rola otoczki wodnej na pęcherzykach powietrza w procesie flotacji

Роль водной оболочки воздушных пузырьков во флотационном процессе

The Role of Water Layer of the Air Bubbles in the Flotation Process

W procesach wzbogacania metodą flotacji, zarówno minerałów, jak i jonów lub osadu, i w procesie frakcjonowania pianowego wraz z materiałem wynoszonym do piany zachodzi zwykle równoczesne wynoszenie cieczy. Zależnie bowiem od zastosowanego surfaktanta błonka wodna, powstała wokół pęcherzyka, jest grubsza lub cieńsza, a powstająca piana może być bardziej mokra lub bardziej sucha. Wiąże się to z faktem, że adsorbowane cząstki surfaktanta na powierzchni banieczek są w większym lub w mniejszym stopniu zhydratyzowane. Dlatego też grubość błonki wodnej na pęcherzykach odgrywać będzie dużą rolę w procesie wzbogacania flotacyjnego i frakcjonowania pianowego. W przypadku flotacji minerałów w grubej otoczce wodnej mogą być umieszczone drobne cząsteczki skały płonej, które są wynoszone do piany [1, 2, 3, 4].

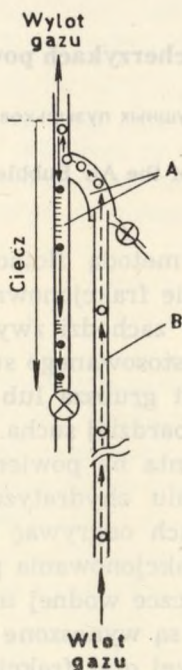
Efektywność flotacji jonowej oraz frakcjonowania pianowego również będzie zależeć od ilości wyniesionej cieczy. Kryteriami bowiem oceny ich jest tzw. współczynnik wzbogacenia (stosunek stężenia jonów w roztworze po zgaszeniu piany do stężenia w roztworze po flotacji) oraz tzw. współczynnik redukcji objętości (stosunek objętości roztworu przed wypienieniem i po wypienieniu [5, 6, 7]).

Zagadnienie grubości otoczki wodnej na pęcherzykach powietrza oraz parametry nań wpływające jak również powstawanie tego rodzaju otoczek adsorpcyjno-hydratacyjnych nie zostało dotąd dokładnie zbadane. Dlatego też poznanie parametrów wpływających na ilość wynoszonych szlamów w otoczce oraz poznanie czynników wpływających na grubość samej otoczki wodnej może mieć duże znaczenie dla praktyki flotacyjnej i dla operacji pokrewnych.

Dla pełniejszego poznania wpływu stężenia i struktury powierzchniowo aktywnych substancji na grubość otoczki wodnej pęcherzyków, a także dla poznania jej roli w procesie mechanicznego wynoszenia szlamów i jonów podjęto niniejsze badania.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary grubości otoczek wodnych pęcherzyków gazu przeprowadzono za pomocą przyrządu opracowanego przez nas (ryc. 1) w oparciu o zasadę pomiaru podaną przez K l a s s e n a i T i c h o n o w a [3].



Ryc. 1. Schemat aparatu do pomiaru otoczek wodnych na pęcherzykach

Do części B przyrządu wprowadzono uprzednio przygotowany roztwór wodny powierzchniowo aktywnej substancji (synpinolu, alfenolu lub oleinianu sodu), a potem na jego powierzchnię wprowadzono ciecz apolarną nasyconą wodą (terpentyne lub naftę), która zapełniała części A przyrządu. W następnej kolejności pomiaru przepuszczano gaz. Wznoszące się pęcherzyki z substancją zaadsorbowaną po przejściu przez fazę wodną wchodziły do fazy organicznej, a następnie na jej powierzchni pękały. W wyniku niszczenia pęcherzyka wyniesiona przez niego woda opadała do dolnej części A. Po przepuszczeniu gazu z prędkością 1,38 ml/min. przez 30 min. mierzono objętość wyniesionej przez pęcherzyki cieczy. Na pod-

stawie znajomości objętości tej cieczy, średnicy pęcherzyków, ich liczby oraz całkowitej ilości przepuszczonego gazu wyliczono średnią grubość warstewki wodnej na pęcherzyku wg wzoru:

$$X = \sqrt[3]{\frac{3V_p}{4}} - R$$

R — promień pęcherzyka wyznaczony metodą fotograficzną, x — grubość warstewki wodnej, V_p — objętość pęcherzyków wraz z cieczą ($V_p = V_1 - V_2$, gdzie V_1 oznacza objętość pojedynczego pęcherzyka, a V_2 — ilość wyniesionej wody przez ten pęcherzyk). Wyniki pomiarów przedstawiono na ryc. 2, 3, 4 w postaci zależności grubości otoczki od stężenia i struktury substancji powierzchniowo aktywnej.

W celu wykazania, w jakim stopniu od grubości błonki wodnej na pęcherzyku zależy mechaniczne wynoszenie szlamów skały płonej lub jonów nie reagujących z zastosowanym surfaktantem, przeprowadzono równolegle w takich samych warunkach próby flotacji:

a) szlamów kalcytowych (0,0—0,088 mm) przy użyciu soli sodowej estru butylowego kwasu sulfoolejowego (synferolaku);

b) jonów Co^{+2} przy zastosowaniu niejonowego surfaktanta-alfenolu.

Proces flotacji przeprowadzono w zmodyfikowanym aparacie mono-pęcherzykowym, przepuszczając przez szlam w roztworze synferolaku pęcherzyki przez 30 min. z prędkością 1,38 ml/min. Zbadano w ten sposób zależność wyniesienia szlamu kalcytowego od stężenia synferolaku, a tym samym od grubości błonki wodnej na pęcherzyku. Wyniki przedstawiono na ryc. 5 i 6.

Dla stwierdzenia możliwości wynoszenia jonów metali w otoczkach wodnych zawierających niejonogeny surfaktant przeprowadzono flotację jonów Co^{+2} , stosując alfenol 6. Stężenie kobaltu oznaczano kolorymetrycznie z nitrozo R-solą w roztworze przed bombelkowaniem i w roztworze wyniesionym przez pęcherzyki.

Otrzymane wyniki przedstawiono w postaci zależności wyniesionej ilości Co^{+2} od stężenia kobaltu w roztworze wyjściowych, na ryc. 7a. Niezależnie od tego przeprowadzono wypienienie jonów kobaltowych (10^{-4} m/l) z roztworów siarczanu sodu (10^{-2} m/l) o różnym pH , z alfenolem 6 wg metodyki opisanej w piśmiennictwie [8]. Uzyskane dane w tych procesach zilustrowano na ryc. 7b, przedstawiając wyniesienie Co^{+2} w funkcji pH .

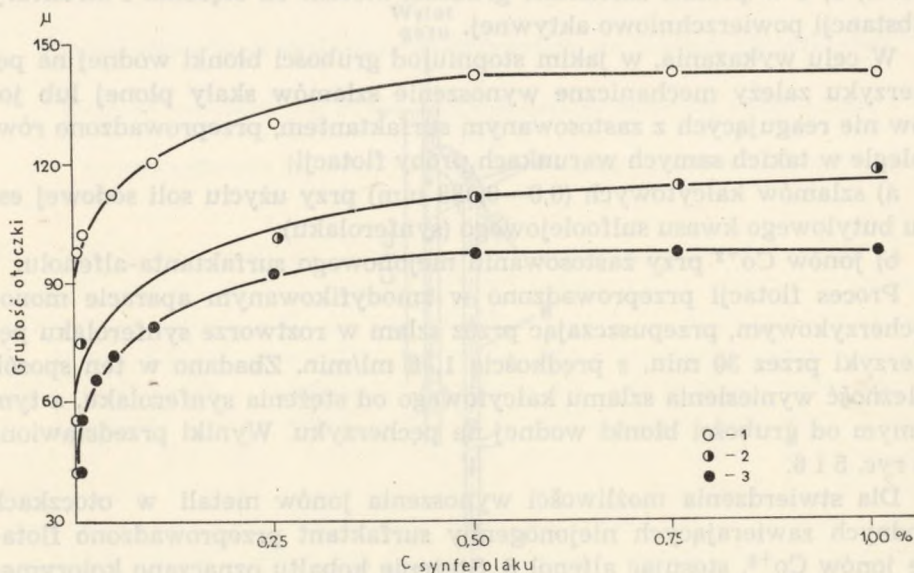
OMÓWIENIE I INTERPRETACJA WYNIKÓW

Ze względu na odrębność zagadnień, które wiążą się z grubością otoczki hydratacyjnej pęcherzyków powietrza, dyskusję przeprowadzono w dwóch oddzielnych częściach:

- a) wynoszenie substancji aktywnych powierzchniowo w otoczce i powstawanie samej otoczki;
 b) wynoszenie jonów i szlamów.

WYNOSENIE WODY NA PĘCHERZYKACH GAZU

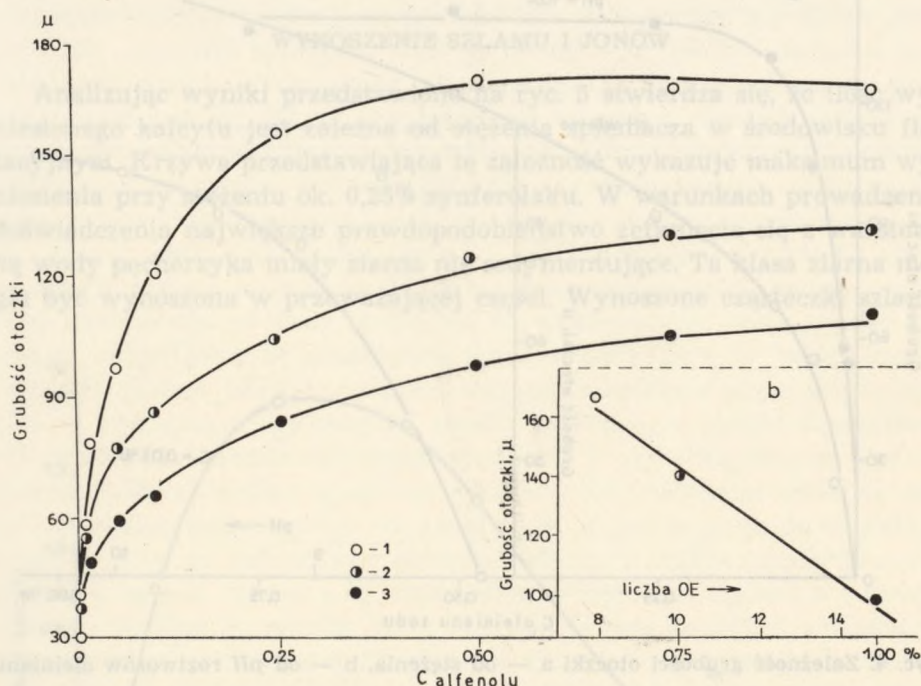
Pomiary grubości otoczek wodnych dla roztworów synferolaku wykonano w zależności od stężenia surfaktanta i rodzaju cieczy apolarnej oraz rodzaju gazu (ryc. 2).



Ryc. 2. Wpływ stężenia cieczy apolarnej i gazu na grubość otoczki wodnej pęcherzyka w roztworze synferolaku; 1 — powietrze—terpentyna, 2 — powietrze—nafta, 3 — argon—nafta

Jak widać z przebiegu krzywych, wpływ stężenia synferolaku na ilość wyniesionej cieczy najostrzej zaznacza się dla niskich stężeń. Do 0,5% synferolaku w roztworze grubość otoczki gwałtownie rośnie. Przebieg tych krzywych jest podobny do przebiegu izoterm adsorpcji. Fakt ten można tłumaczyć tym, że grubość otoczki wodnej rośnie na skutek adsorpcji synferolaku na pęcherzykach gazu, bowiem w miarę wzrostu stężenia synferolaku rośnie również upakowanie molekuł na granicy faz powietrze—roztwór i jednocześnie wzrasta liczba molekuł wody hydratującej grupy polarne w warstwie adsorpcyjno-hydratacyjnej. Z ryc. 2 wyraźnie wynika, że stosując w jednym przypadku jako ciecz apolarną naftę, a w drugim — terpentynę siarczynową uzyskuje się grubsze otoczki dla terpen-

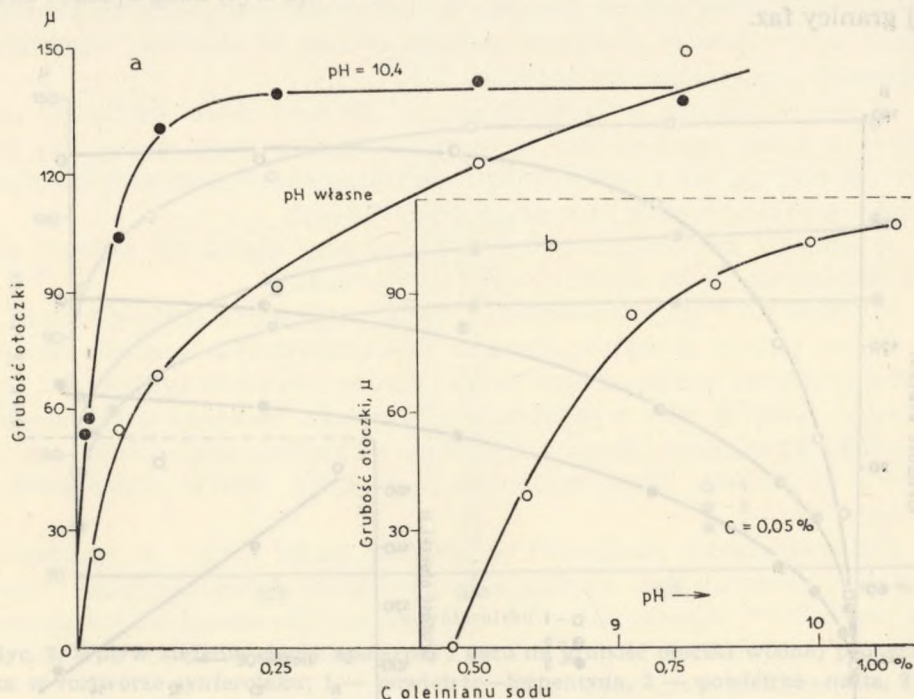
tyny. Powodem tego może być przypuszczalnie różne napięcie międzyfazowe roztwór wodny—ciecz apolarna. W przypadku zmiany gazu tworzącego pęcherzyki grubość otoczek wodnych również ulega zmianie. Mniejsza grubość otoczek wodnych na pęcherzykach argonu niż na pęcherzykach powietrza jest związana z innym napięciem na granicy faz ciecz—gaz. Fakt ten zaznacza się w doświadczeniu tym, że pęcherzyki argonu przepuszczane w tych samych warunkach są mniejsze niż powietrza. Zmiana grubości otoczki wodnej zachodząca wraz ze zmianą fazy gazowej jest ściśle związana z wielkością adsorpcji cząsteczek synferolaku na tej granicy faz.



Ryc. 3. a — zależność grubości otoczki od stężenia i struktury alfenolu, b — korelacja grubości otoczki z liczbą grup OE w cząsteczce alfenolu; 1 — alfenol 3, 2 — alfenol 6, 3 — alfenol 9

Wpływ struktury szeregu alfenoli na grubość otoczki objawia się, jak widać z ryc. 3, następującą sekwencją wzrostu ilości wyniesionej cieczy: alfenol 3 > alfenol 6 > alfenol 9. Takie zachowanie się tych niejonowych substancji powierzchniowo czynnych zależy od zawartości hydrofilizujących grup oksyetylenowych ($\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$) w cząsteczce, ponieważ stosowane alfenole są produktami dwuizobutylofenolu z różną ilością grup OE, o wzorze ogólnym $\text{R—C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. W związku z tym szereg wzro-

stu ilości wyniesionej cieczy odpowiada kolejno następującym liczbom grup OE w cząsteczce alfenolu: 8OE, 10OE, 15OE (ryc. 3b). Jak widać, fakt ten wiąże się ze stanem równowagi hydrofilowo-hydrofobowej (HLB) w cząsteczce alfenolu, bowiem wzrost liczby grup OE powoduje zwiększenie stopnia hydratacji cząsteczki i jej rozpuszczalności w wodzie, zmniejszając kosztem tego jej adsorpcję na granicy faz woda — gaz [10, 11]. Należy przypuszczać, że w przypadku różnych surfaktantów ilość wody wyniesionej będzie zależeć od ich liczby HLB.



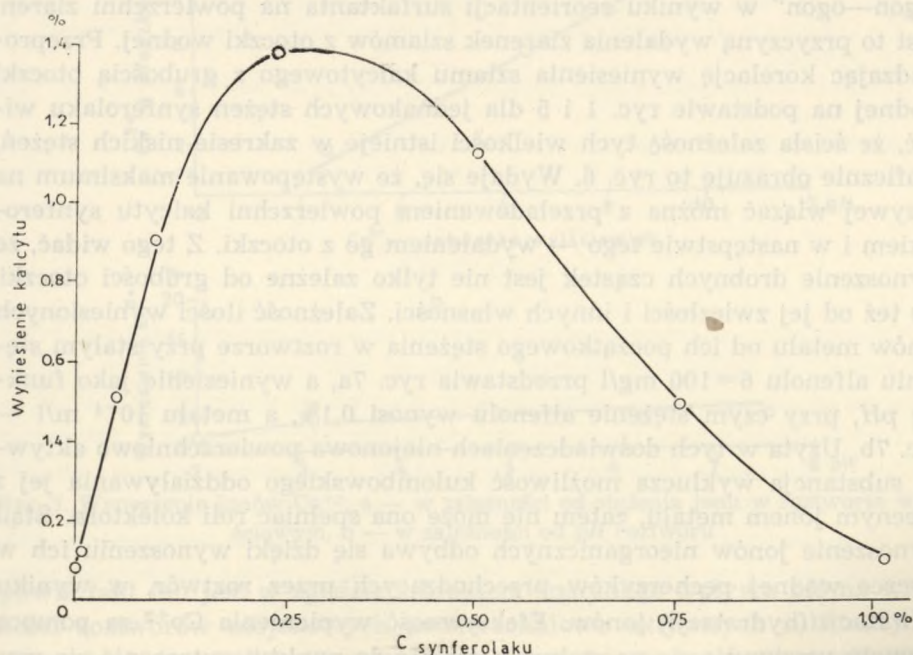
Ryc. 4. Zależność grubości otoczki a — od stężenia, b — od pH roztworów oleinianu sodu

Następnie zbadano dodatkowo wpływ stężenia surfaktantu anionowego, oleinianu sodu, na grubość otoczki (ryc. 4). Uzyskane wyniki, podobnie jak dla wcześniej omawianych substancji, wskazują na wzrost wyniesienia cieczy związany ze wzrostem stężenia aktywnej substancji w roztworze. Poza tym wzrost grubości otoczek jest powolniejszy dla roztworów o pH własnym, tj. niższym niż dla roztworów o nastawionym pH (ok. 10,4). Niewątpliwie te różnice są spowodowane stopniem zdysocjowania cząstek oleinianu sodu, który zależy od pH środowiska. Dla udowodnienia tego przeprowadzono pomiary grubości otoczek dla roztworu oleinianu sodu

o stałym stężeniu 0,05% przy różnym pH (ryc. 4b). Stwierdzono, że zmiana pH w kierunku alkalicznym powoduje wzrost grubości otoczki. W miarę wzrostu pH rośnie liczba par jonowych $C_{17}H_{33}COO^-$ i Na^+ kosztem nie zdysocjowanych molekuł. Ponieważ otoczka tworzy się w wyniku hydratacji jonów, oddzielnie hydratacja anionu i kationu, więc pary jonowe wiążą większą liczbę molekuł wody niż nie zdysocjowane grupy polarne $-COONa$. Na to właśnie wskazują uzyskane wyniki doświadczeń. Stąd wynika nagły wzrost wyniesienia cieczy dla roztworów oleinianu o pH 10,4 w porównaniu z roztworem o pH własnym. W zakresie pH powyżej 10 liczba zdysocjowanych molekuł jest maksymalna i stosunkowo stała, co sprawia, że już nieznacznie zmienia się grubość otoczki.

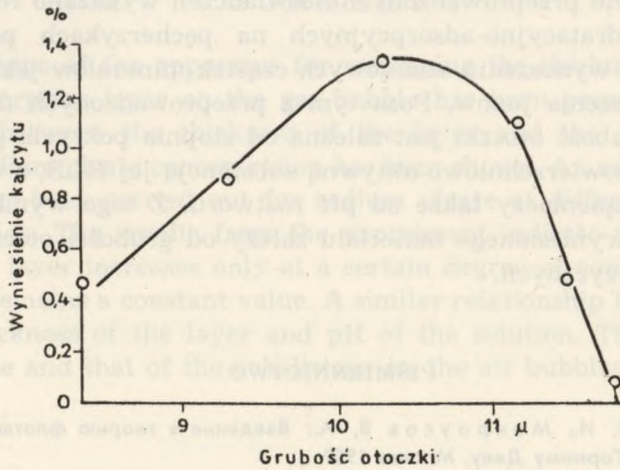
WYNOSENIE SZLAMU I JONÓW

Analizując wyniki przedstawione na ryc. 5 stwierdza się, że ilość wyniesionego kalcytu jest zależna od stężenia spieniacza w środowisku flotacyjnym. Krzywa przedstawiająca tę zależność wykazuje maksimum wyniesienia przy stężeniu ok. 0,25% synferolaku. W warunkach prowadzenia doświadczenia największe prawdopodobieństwo zetknięcia się z warstwą wody pęcherzyka miały ziarna nie sedimentujące. Ta klasa ziarna mogła być wynoszona w przeważającej części. Wynoszone cząsteczki szlamu

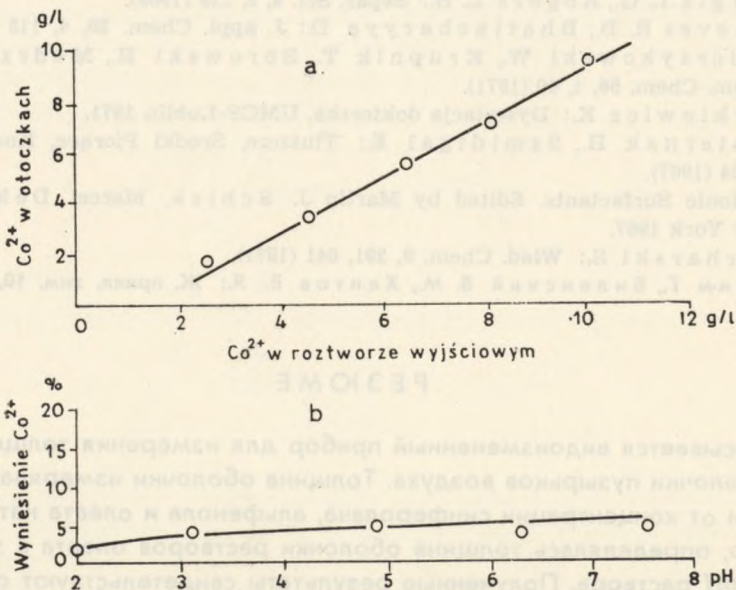


Ryc. 5. Zależność wyniesienia szlamu kalcytowego od stężenia synferolaku

otaczały pęcherzyk w otoczce wodnej bez tworzenia trójfazowego kontaktu. W czasie ruchu pęcherzyka można było zaobserwować głównie wypełnienie szlamem dolnej części pęcherzyka. Powodem takiego rozkładu ziarenek skały są prądy hydrodynamiczne powstające w czasie ruchu pęcherzyka. Podczas przechodzenia pęcherzyka przez granicę faz woda—nafta pewna część wynoszonego materiału odpadała od pęcherzyka i z powrotem wracała do kolumny. Należy przy tym zaznaczyć, że przedstawione wyniesienie nie jest duże ze względu na mały barbotaż utrzymywany w aparacie monopęcherzykowym. Obserwacje wizualne eksperymentu wskazują na największą trwałość (stabilność) otoczek w zakresie stężenia synferolaku dającego maksimum wyniesienia szlamów (najlepsza powtarzalność wyników). Natomiast w zakresie wyższych stężeń najprawdopodobniej trwałość otoczek, ze względu na duże nasycenie szlamem, jest zbyt mała na wyniesienie go przez granicę faz woda—nafta, dlatego wyniesienie maleje. Zgodnie z danymi piśmiennictwa [1, 12] już sam wzrost stężenia substancji powierzchniowo aktywnej może wpłynąć na zmniejszenie trwałości otoczki, ponieważ poza optymalnym pokryciem pęcherzyka przy nadmiernym zbliżeniu do siebie molekuł substancji aktywnej w warstwie adsorpcyjnej zmniejsza się zwięzłość takich błon. Poza tym w zakresie stężenia synferolaku powyżej 0,25% przyczyną spadku wyniesienia kalcytu może być tworzenie się podwójnej warstwy synferolaku typu „ogon—ogon” w wyniku reorientacji surfaktanta na powierzchni ziaren. Jest to przyczyną wydalenia ziarenek szlamów z otoczki wodnej. Przeprowadzając korelację wyniesienia szlamu kalcytowego z grubością otoczki wodnej na podstawie ryc. 1 i 5 dla jednakowych stężeń synferolaku widać, że ścisła zależność tych wielkości istnieje w zakresie niskich stężeń, graficznie obrazuje to ryc. 6. Wydaje się, że występowanie maksimum na krzywej wiązać można z przeładowaniem powierzchni kalcytu synferolakiem i w następstwie tego — wydaleniem go z otoczki. Z tego widać, że wynoszenie drobnych cząstek jest nie tylko zależne od grubości otoczki, ale też od jej zwięzłości i innych własności. Zależność ilości wyniesionych jonów metalu od ich początkowego stężenia w roztworze przy stałym stężeniu alfenolu $6=100$ mg/l przedstawia ryc. 7a, a wyniesienie jako funkcję pH , przy czym stężenie alfenolu wynosi 0,1%, a metalu 10^{-4} m/l — ryc. 7b. Użyta w tych doświadczeniach niejonowa powierzchniowo aktywna substancja wyklucza możliwość kulombowskiego oddziaływania jej z cbečnym jonem metalu, zatem nie może ona spełniać roli kolektora. Stąd wynoszenie jonów nieorganicznych odbywa się dzięki wynoszeniu ich w otoczce wodnej pęcherzyków przechodzących przez roztwór, w wyniku solwatacji (hydratacji) jonów. Efektywność wypienienia Co^{+2} za pomocą alfenolu utrzymuje się na stałym poziomie do punktu wytrącenia się wodorotlenku ($pH=7,5$) pomimo zmian pH środowiska flotacyjnego. Niewąt-



Ryc. 6. Korelacja wyniesienia szlamu kacytowego z grubością otoczki wodnej pęcherzyka



Ryc. 7. Wynoszenie jonów Co^{2+} ; a — w zależności od stężenia jonu w roztworze wyjściowym, b — w zależności od pH roztworu

pliwie fakt ten jest w zgodzie z brakiem znacznego wpływu pH na własności roztworów niejonowych powierzchniowo aktywnych substancji. Z tego widać, że we flotacji potwierdza się częściowo mechanizm utrzymywania i wynoszenia jonów w otoczkach wodnych pęcherzyków.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wykazano rolę grubości warstewek hydratacyjno-adsorpcyjnych na pęcherzykach powietrza w mechanicznym wynoszeniu szlamowych cząstek minerałów jak również w procesie wynoszenia jonów. Poza tym z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że grubość otoczki jest zależna od stopnia pokrycia powierzchni pęcherzyków powierzchniowo aktywną substancją jej HLB, a w przypadku jonowych speniaczy także od pH roztworu. Z tego wynika, że ilość mechanicznie wyniesionego materiału zależy od grubości otoczki oraz od jej własności fizycznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Классен В. И., Мокроусов В. А.: Введение в теорию флотации. Изд. Литературы по Горному Делу, Москва 1959.
2. Берлинский А. И.: Цветные Мет. 1, 2 (1970).
3. Классен В. И., Тихонов С. А.: Цветные Мет. 9, 4 (1964).
4. Waksmundzki A., Neczaj-Hruzewicz J., Pianik M.: Zesz. Nauk. Politech. Gliw. 4 (1970).
5. Hargis L. G., Rogers L. B.: Separ. Sci. 4, 2, 119 (1969).
6. Grieves R. B., Bhattacharyya D.: J. appl. Chem. 19, 4, 115 (1969).
7. Zwierzykowski W., Krupnik T., Borowski H., Medrzycka K.: Przem. Chem. 50, 1, 40 (1971).
8. Jurkiewicz K.: Dysertacja doktorska, UMCS-Lublin 1971.
9. Pasternak H., Szmidtgal E.: Tłuszcze, Środki Piorące, Kosmetyki, 11 (5), 24 (1967).
10. Nonionic Surfactants. Edited by Martin J. Schick, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.
11. Kucharski S.: Wiad. Chem. 9, 291, 641 (1971).
12. Глеим Г., Виленский В. М., Хентов В. Я.: Ж. прикл. хим. 10, 4 (1967).

РЕЗЮМЕ

Описывается видоизмененный прибор для измерения толщины водяной оболочки пузырьков воздуха. Толщина оболочки измерялась в зависимости от концентрации синферолака, альфенола и олеата натрия. Кроме того, определялась толщина оболочки растворов олеата в зависимости от pH раствора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что толщина оболочки возрастает только при некоторой концентрации, а потом остается постоянной. Аналогично протекает кривая зависимости толщины оболочки от pH раствора. Исследовалось также вынесение шламов кальцита и ионов кобальта на пузырьках воздуха.

SUMMARY

A new type of the apparatus for measuring the thickness of the hydration-adsorption layer on the gas bubble has been presented. The relationship between the thickness of the layer and the synferolac, alphenols, sodium oleate concentration has been shown. An additional measurement has been carried out for sodium oleate at different pH values of its solution. The results from the experiment indicate that the thickness of the layer increases only at a certain degree of concentration and after that remains a constant value. A similar relationship has been found for the thickness of the layer and pH of the solution. The recovery of calcite slime and that of the cobalt ions on the air bubbles has been also studied.

Stwierdzono, że grubość warstwy adsorpcyjnej i hydratacyjnej na powierzchni bąbelki powietrza zależy od stężenia synterolacu, alphenolu, oleianu sodu. Wyniki doświadczalne wskazują, że grubość warstwy zwiększa się tylko do pewnego stopnia stężenia, a następnie pozostaje stała. Podobny związek między grubością warstwy a pH roztworu również został stwierdzony. Badano także odzyskiwanie błonki wapiennej i jonów kobaltu na bąbelkach powietrza.

W oparciu o nową metodę pomiaru grubości warstwy adsorpcyjnej i hydratacyjnej na powierzchni bąbelki powietrza, ustalono zależność między grubością warstwy a stężeniem synterolacu, alphenolu, oleianu sodu. Wyniki doświadczalne wskazują, że grubość warstwy zwiększa się tylko do pewnego stopnia stężenia, a następnie pozostaje stała. Podobny związek między grubością warstwy a pH roztworu również został stwierdzony. Badano także odzyskiwanie błonki wapiennej i jonów kobaltu na bąbelkach powietrza.



Wyznaczony również jest związek między pH roztworu kwasów lub zasad a grubością warstwy adsorpcyjnej i hydratacyjnej na powierzchni bąbelki powietrza.



W wypadku gdy R = H udowodniono reakcją z niepodstawionym węzłem węglowym w podstawniku, że produkty hydroлізу wydzielały w formie gazowej.



W przypadku gdy R = H udowodniono reakcją z niepodstawionym węzłem węglowym w podstawniku, że produkty hydroлізу wydzielały w formie gazowej.

