ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1964
Seria: GÓRNICTWO z. 11 Nr kol. 121

ANDRZEJ WAKSMUNDZKI, JERZY SZCZYPA
Katedra Chemii Fizycznej UMCS w Lublinie
Pracownia Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych

FLOTACJA SIARKI PRZY UŻYCIU ZEMULGOWANYCH WĘGLOWODORÓW O RÓŻNEJ DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHA

Streszczenie. Zbadano wpływ szeregu węglowodorów na zmiany aktywności flotacyjnej siarki. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w miarę wzrostu długości łańcucha węglowodoru zachodzi wyraźny wzrost aktywności flotacyjnej siarki. Zaobserwowano, że dwukrotny wzrost długości łańcucha węglowodoru powoduje dwukrotny wzrost wyniesienia i uzysku. Odmiennie zachowują się węglowodory aromatyczne. Wykazano, że kwas oleinowy spełnia jedynie rolę emulgatora. Wzrost zdolności flotacyjnej siarki przy zastosowaniu węglowodorów o coraz to większych długościach łańcucha jest prawdopodobnie związany z poziomą orientacją łańcuchów na powierzchni siarki. Badania wykazały celowość stosowania do flotacji siarki wyższych frakcji destylacji ropy naftowej.

Minerały o atomowych sieciach krystalograficznych takie jak np: grafit, węgiel, siarka, nie wykazują większego powinowactwa do silnie polarnych drobin wody. Stąd ich słaba zwilżal-

ność i wysoka flotowalność naturalna. Wykazują one natomiast znaczne powinowactwo do cieczy niepolarnych.

Działanie cieczy apolarnej polega na tym, że ciecz taka w zetknięciu się z minerałem rozpływa się na jego powierzchni, tworząc warstewkę hydrofobową. W praktyce flotacyjnej znalazła powszechne zastosowanie do wzbogacania minerałów o atomowych sieciach krystalograficznych, nafta, bądź wyższe frakcje destylacji ropy naftowej. Także bardzo często dla polepszenia wyników flotacji minerałów słabopolarnych stosuje się naftę jako dodatek do kolektora z polarną grupą solidofilną.

Jakkolwiek z problemem flotacji przy zastosowaniu kolektorów o niepolarnych cząsteczkach spotykamy się dość często w technologii wzbogacania (szczególnie węgla czy siarki),to jednak nie wiele jest prac rozpatrujących to zagadnienie od strony teoretycznej. Można by tu wymienić prace Jemielianowa [1, 2] na temat roli nafty przy flotacji węgli oraz mechanizmu jej działania, a także pracę Waksmundzkiego Barcickiego i Szczypy [3] na temat flotacji fosforytów kolektorem mieszanym: olej talowy - nafta. Na uwagę zasługuje także praca Waksmundzkiego i Barcickiego [4] odnośnie badania mechanizmu działania nafty we flotacji fosforytów kolektorem mieszanym: kwas olejowy - + nafta. Badaniem wpływu długości łańcucha cieczy apolarnej (węglowodoru) na aktywność flotacyjną fosforytów, przy wspólnym ich działaniu z kwasem olejowym, zajmowali się Waksmundzki i Szczypa [5]. Autorzy stwierdzili wyraźny wpływ długości cząsteczki węglowodoru na aktywność flotacyjną fosforytu,jakkolwiek sprawa mechanizmu działania takiego kolektora nie została rozstrzygnięta. Do flotacji siarki z powodzeniem zastosował Barcicki [6] jako kolektor naftę emulgowaną, stosując jako emulgator kwas olejowy w ilości 2%.

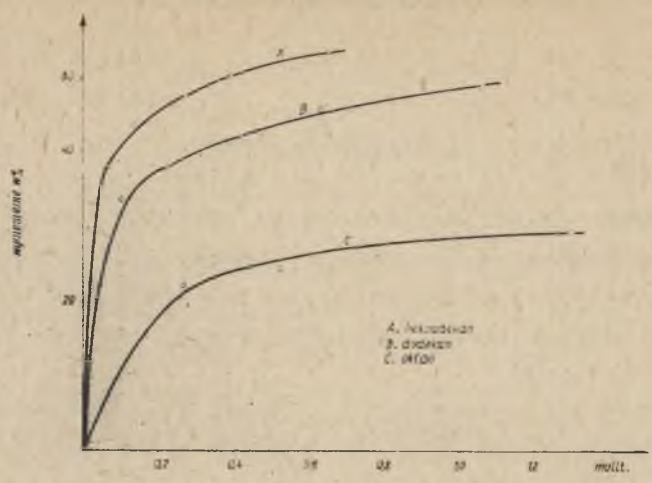
Ponieważ nafta jest typowym kolektorem dla siarki, a stanowi mieszaninę węglowodorów o zawartości węgla w cząsteczce od C_6 do C_{12}, należało zbadać w jaki sposób długość łańcucha węglowodoru wpływa na intensyfikację i selektywność flotacji siarki. Bliższe zapoznanie się z tym zagadnieniem stanowić mo

że przyczynek do mechanizmu działania kolektora o niepolarnej cząsteczce.

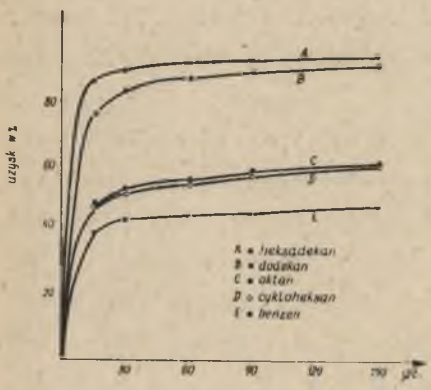
Część doświadczalna

Badania wpływu zdolności flotacyjnej siarki dokonywano prowadząc pomiary bezpośredniej flotacji pianowej w subaeracyjnej maszynce flotacyjnej. Jako minerału do prób użyto rudę siarkową z kopalni w Piasecznie, o klasie ziarna -0,315 + 0,075 mm i zaw. siarki 23,6%.

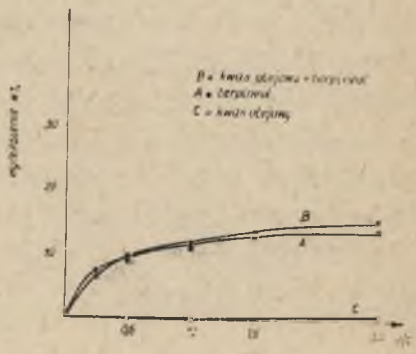
Proces flotacji prowadzono z zachowaniem następujących parametrów: gęstość zawiesiny flotacyjnej 1 : 4, środek pieniący - terpineol w ilości 40 g/t, podawany jednorazowo przed rozpoczęciem flotacji, kolektor - odpowiedni węglowodór o stężeniu do 150 g/t podawany porcjami w postaci emulsji. Jako kolektorów używano następujących węglowodorów: n-oktan, n-dodekan, n-heksadekan, cykloheksan, benzen. Emulsję kolektora przyrządzano w ten sposób, że mieszano odpowiedni węglowodór (z 2% dodatkiem kw. olejowego) z wodą o pH=10 w stosunku 1:3. Kwas olejowy spełniał rolę emulgatora. Jednocześnie celem porównania działania poszczególnych węglowodorów z działaniem kolektora powszechnie stosowanego - nafty przeprowadzono flotację przy jej użyciu. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach 1 i 2. Wykres 1 przedstawia zależność % wyniesienia od stężenia kolektora dla różnych węglowodorów. Wykres 2 przedstawia zależność % uzysku siarki w wychodzie z maszyny jako funkcję stężenia poszczególnych węglowodorów. Dla stwierdzenia wpływu na flotację siarki samego kwasu olejowego przeprowadzono pomiary wyniesienia przy jego wyłącznym użyciu. Stosowano takie same stężenia kw. olejowego w jakich występuje on w emulsji. Wykres 3 przedstawia omawianą tu zależność. Krzywa A na tym wykresie przedstawia flotację siarki wobec samego terpineolu, krzywa B flotację przy mieszaninie terpineolu z kwasem olejowym, krzywa C flotację przy samym kwasie olejowym.



Rys. 1



Rys. 2



Rys. 3

Dyskusja wyników

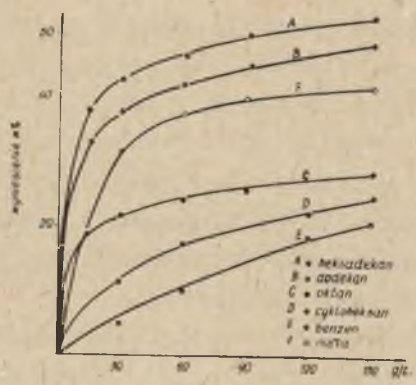
Rozpatrując wykres 1 można zauważyć,że w badanym zakresie stężeń wyniesienie minerału wzrasta w miarę wzrostu długości łańcucha węglowodoru. I tak np. przy stęż. 15 g/t otrzymuje się 20% wyniesienia dla oktanu, 33% dla dodekanu i 40% dla heksadekanu. Mówiąc inaczej dla uzyskania tej samej ilości siarki w wychodzie z maszyny należy użyć większego stężenia węglowodoru o krótszym łańcuchu, niż węglowodoru o łańcuchu dłuższym. Rozpatrując krzywe A i C na wykresie 1 można zauważyć pewną proporcjonalność, a mianowicie, dwukrotne zwiększenie długości łańcucha węglowodoru powoduje dwukrotny wzrost aktywności flotacyjnej siarki. W cytowanej na wstępie pracy Waksmundzkiego i Szczypy [5] odnośnie flotacji fosforytów kolektorami mieszanymi: kw. olejowy + węglowodór, stwierdzono podobną zależność. Odmiennie w tych warunkach zachowuje się benzen (krzywa E na wykresie 1). Porównanie zbierającego działania nafty prowadzi do wniosku, że nafta swym działaniem przypomina pośrednie działanie między oktanem a dodekanem.

Podobnie do zmian wyniesienia przedstawiają się zmiany uzysku siarki. I tu także obserwuje się podobną zależność pomiędzy długością łańcucha węglowodoru a uzyskiem siarki. Obrazuje to rys. 2. Maksymalny uzysk siarki zależy od długości stosowanego węglowodoru. I tak np. przy stęż. 30 g/t emulsji otrzymuje się dla heksadekanu 90% dla dodekanu 84%, a dla oktanu 53% siarki w stosunku do nadawy.

Chcąc dać wyjaśnienie wpływu węglowodorów na aktywność flotacyjną siarki należy rozpatrzyć przebieg zależności %-tu wyniesienia od stężenia, wyrażonego nie w g/t,lecz w mol/t. Zależność tę przedstawiono na rys. 4 dla trzech kolejnych węglowodorów: heksadekanu, dodekanu i oktanu.

Z przebiegu krzywych na wykresie 4 widać, że najbardziej stromą jest krzywa dla heksadekanu, mniej stroma dla dodekanu, a najmniej dla oktanu. Przy tym samym stężeniu molowym np. 0,4 mol/t otrzymuje się dla oktanu 25%, dla dodekanu 42%, a dla heksadekanu 50% wyniesienia. Z tego wynika, że przy tej samej ilości cząsteczek, węglowodór o wyższym ciężarze cząstecz-

kowym powoduje silniejszą hydrofobizację powierzchni, niż węglowodór o łańcuchu krótszym. Zjawisko to można wytłumaczyć je żeli założymy, że cząsteczki węglowodoru na powierzchni siarki orientują się płasko. Wówczas jedna cząsteczka węglowodoru o dłuższym łańcuchu pokryje większą powierzchnię niż cząsteczka o łańcuchu krótszym. Na podstawie opracowanych danych trudno rozstrzygnąć w jakim stopniu w tych warunkach powierzchnia siarki jest pokryta węglowodorem i jaka jest natura wytworzonego filmu.



Rys. 4

Pozostaje jeszcze pytanie, jakie jest działanie kwasu olejowego w procesie zwilżania powierzchni siarki węglowodorami. W tym celu przeprowadzono pomiary wyniesienia siarki przy zastosowaniu samego kwasu olejowego, a następnie kw. olejowego z dodatkiem terpineolu i z dodatkiem samego terpineolu. Wyniki przedstawia wykres 3. Analiza wykresu 3 prowadzi do wniosku, że kwas olejowy spełnia jedynie rolę emulgatora. Świadczy o tym fakt, że siarka nie ulega flotacji samym kwasem olejowym. Dodatek do maszyny terpineolu powoduje słabą flotowalność siarki (krzywa B) podobne zmiany flotacji obserwuje się przy zastosowaniu samego terpineolu (krzywa A).

Na podstawie przedstawionych wyników i ich dyskusji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W miarę wzrostu długości łańcucha węglowodoru stanowiącego kolektor, zachodzi wyraźnie wzrost flotacji siarki. Zaob-

serwowano, że dwukrotny wzrost długości jego łańcucha powoduje dwukrotny wzrost wyniesienia i uzysku przy tym samym stężeniu kolektora węglowodorowego. Odmiennie zachowują się węglowodory aromatyczne, które nie wykazują silniejszego wpływu na flotację siarki.

2. Przedstawione badania uzasadniają celowość stosowania do flotacji siarki wyższych frakcji destylacji ropy naftowej.

3. Dodatek kwasu olejowego spełnia jedynie rolę emulgatora.

4. Wzrost zdolności flotacyjnej siarki przy zastosowaniu węglowodorów o coraz to większych długościach łańcucha jest prawdopodobnie związany z poziomą orientacją łańcuchów na powierzchni siarki.

LITERATURA

[1] Jemielianow D.S.: Ugoł, 4, (1952).

[2] Jemielianow D.S.: Teoria i praktyka flotacji węgli. Stalinogród (1956).

[3] Barcicki J., Waksmundzki A., Szczypa J.: Przem. Chem. 4, 212, (1956).

[4] Waksmundzki A., Barcicki J.: Roczn. Chem. 35, 1373,(1961).

[5] Waksmundzki A., Szczypa J.: Przem. Chem. 12, 721, (1957).

[6] Barcicki J.: Przem. Chem. 42, 373, (1963).

ФЛОТАЦИЯ СЕРЫ ПРИ УПОТРЕБЛЕНИИ ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ

Р е з ю м е

Исследовано влияние ряда углеводородов на изменение флотационной активности серы.
На основании полученных результатов констатировано, что с увеличением длины цепи углеводорода возникает чёткое увеличение флотационной активности серы. Замечено, что двухкратное увеличение длины углеводорода вызывает двухкратное увеличение выноса и извлечения. Иначе ведут себя ароматические углеводороды. Доказано, что кислота олеиновая исполняет только роль эмульгатора. Увеличивание флотационной способности серы при применении углеводородов с большими длинами цепей есть вероятно связано с горизонтальной ориентировкой цепей на поверхности серы. Исследования показали целесобранность применения до флотации серы висших фракции дестилляции нефти.

FLOTATION OF SULPHUR BY USING OF EMULSIFYED HYDROCARBONS WITH DIFFERENT CHAIN LENGTH

S u m m a r y

Influence of series of hydrocarbons on changes of flotation activity of sulphur has been tested. On the base of results it is confirmed that together with increase of chain length of hydrocarbons the distinet increase of flotation activity of sulphur can be seen. It was taken notice, that two times increase of chain length of hydrocarbons caused two times increase of upheval and output. Aromatic hydrocarbons behave different. It is shown, that oleyl acid fulfils only role of emulsifying agent. Increase of flotation possibilitys of sulphur by using of hydrocarbons with grow length of chain is probable connected with horizontal orientation of chain in the surface of sulphur. The tests pointed out suitableness of apply to sulphur flotation the higher crude oil fraction.