

ANDRZEJ WAKSMUNDZKI, EDWARD SZYMAŃSKI
GABRIELA CHOJNACKA
Katedra Chemii Fizycznej UMCS w Lublinie

FLOKULACJA ZIAREN MINERALNYCH
W ZALEŻNOŚCI OD DODATKU ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH

Streszczenie. Podano nową metodę badania sił przyczepności ziarn do siebie w procesie flokulacji.

Wykazano, że zbieracze flotacyjne przy pewnych optymalnych stężeniach wywołują największą flokulację ziarn mineralnych.

Powszechnie znanym w praktyce flotacyjnej jest fakt, że w miarę jak wielkość ziarna maleje zmniejsza się selektywność flotacji. Obecność wysoko zdyspergowanej frakcji w pulpie tzw. muł, pogarsza flotację obniżając uzysk. Zachowanie się układów wysoko zdyspergowanych podczas flotacji bywa bardzo różnorodne, uwarunkowane ono jest całym szeregiem przyczyn oddziałujących jednocześnie oraz gwałtownie zmieniających się w zależności od zmian prowadzenia warunków procesu. Przyczyny zjawiska mogą być różne.

Spośród nich najważniejszą jest zwiększona zdolność do flokulacji drobnych oszątek, jak również tworzenie szlamowego pokrycia na oszatkach większych. Osłony szlamowe mogą powstawać również na pęcherzykach powietrza. Taki pęcherzyk pokryty szlamem źle przylepia się do większych oszątek.

Na szczególną uwagę zasługuje tutaj możliwość regulacji procesów zlepiania odczynnikami. W wielu przypadkach obserwowano "odpylanie" powierzchni ziaren pod wpływem dodatku elektrolitu.

Zagadnienie flokulacji, zwłaszcza selektywnej flokulacji, może mieć duże znaczenie dla procesu flotacji a także w innych metodach wzbogacania.

Większość opracowanych metod badania zjawisk flokulacji przy sparza sporo kłopotów w praktyce. Mikroskopowa metoda bezpośredniej obserwacji, posiada raczej jakościowe znaczenie. Metody oparte na pomiarze szybkości sedymentacji, (nagromadzenia się osadu na szalce wagi Figurowskiego oraz oparte na pomiarze zmiany ciśnienia hydrostatycznego podczas osadzania się cząstek) dają wyniki w pewnej mierze zależne od sposobu przeprowadzenia pomiaru.

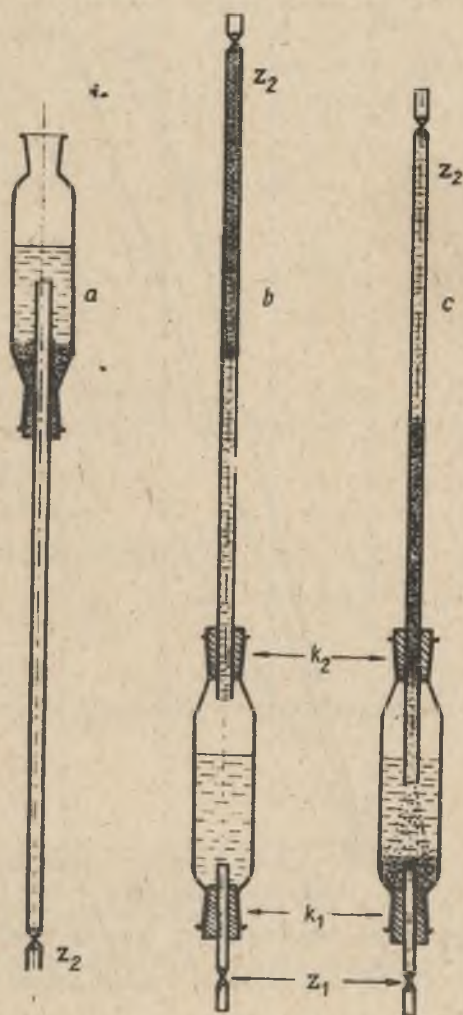
Najprostszą a zarazem i najdogodniejszą wydaje się być metoda oparta na pomiarze objętości sedymentacyjnej osadu, połączona z równoczesnym pomiarem wielkości sił zlepiania. Metoda ta oparta jest na pomiarze czasu niszczenia struktury słupka sedymentu i opisana została w poprzednich publikacjach. Na podstawie przeprowadzonych wcześniej pomiarów wykazano, że wspomniana metoda jest dostatecznie czuła i posiada dobrą reproduktywność wyników. Przy jej użyciu można łatwo wykazać wpływ różnych czynników, działających na wielkość tych sił i w ten sposób śledzić wszelkie zmiany w strukturze sedymentu.

W obecnej pracy przedstawiamy wyniki badań nad wielkością sił adhezji w suspensjach: kwarcytu, galeny, barytu i fluorytu, w zależności od wpływu: kolektorów, depresorów oraz od dodatku frakcji szlamowych. Dla celów porównawczych przeprowadzono równoległe obserwacje mikroskopowe zmian stopnia flokulacji w zależności od tych samych czynników.

Metodyka badań

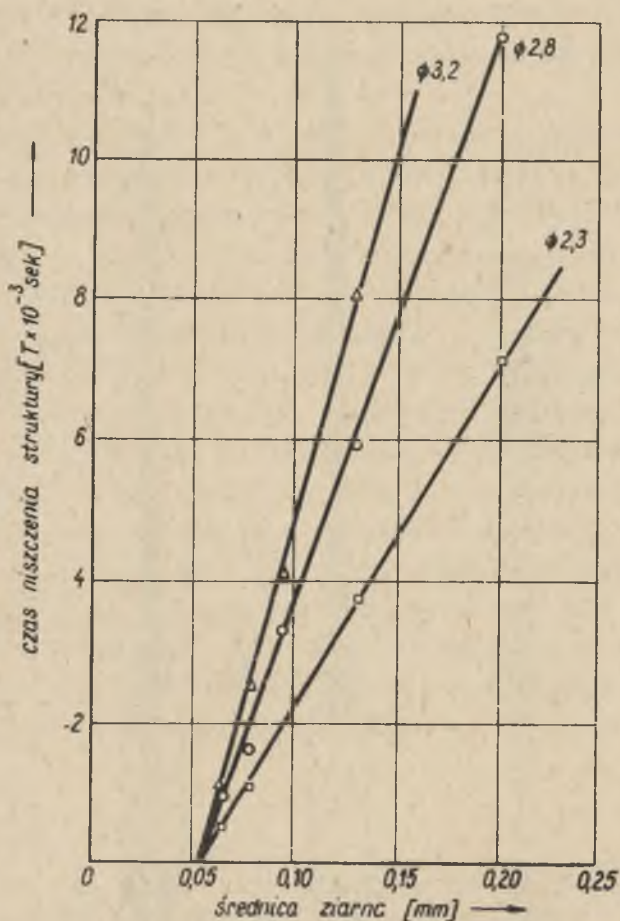
Przyrząd pokazany jest na rys. 1, składa się z rurki pomiarowej połączonej ze zbiornikiem o pojemności około 30 ml przy pomocy korka gumowego k_2 , w ten sposób aby można było niezależnie od potrzeby wsuwać ją na odpowiednią głębokość do wnętrza zbiornika. Krótsza rurka posiada zacisk z_1 do wyrównania ciśnienia, po wprowadzeniu ziarna do rurki pomiarowej w celu wykonania pomiaru należy uprzednio wytworzyć w naczyniu badaną su-

spensje o określonym stałym stosunku ciała stałego do cieczy. W przypadku śledzenia wpływu dodatków substancji na własności reologiczne proszku, wprowadzamy je do zbiornika w postaci roztworu przy zachowaniu stałej objętości cieczy. Po ustaleniu się równowagi napełniamy rurkę pomiarową cieczą przez otwarcie zacisku z_2 . Następnie wysuwamy rurkę ze zbiornika, aż do momentu zrównania się jej górnego końca z korkiem. Wtedy ziarno wpa-



Rys. 1. Schemat przyrządu

da do rurki wytwarzając słupek sedymentu. Z chwilą utworzenia się zwartego słupka, przyrząd szybko obraca się jednym ruchem o 180° . Równocześnie z obrotem uruchamia się sekundomierz i mierzy czas niszczenia, aż do momentu całkowitej destrukcji słupka. W przypadku wymienionej pozycji rurki pomiarowej jak na rys. 1b, odrywające się ziarna nie wpadają do zbiornika. Wypadanie ziaren z rurki zachodzi wtedy gdy dolny koniec rurki



Rys. 2. Zależność odwrotności czasu destrukcji od średnicy ziarna dla kwarcytu

łączy się z cieczą. W celu powtórzenia pomiaru, obraca się znów przyrząd o 180° i czeka na przesypanie ziarna i wytworzenie słupka, po czym wykonuje się czynności opisane poprzednio. Dodawanie odczynników do suspensji przeprowadza się wtedy, gdy zarówno ciecz jak i ziarno znajdują się w zbiorniku.

Na podstawie uprzednio przeprowadzonych rozważań wykazano, że odwrotność czasu niszczenia słupka sedymentu w zależności od średnicy użytego ziarna posiada przebieg prostoliniowy. Linie te niezależnie od średnicy słupka sedymentu zbiegają się w jednym punkcie d_{kryt} . (rys. 2), przy którym nie zachodzi odrywanie się ziaren, w punkcie tym istnieje stan równowagi pomiędzy siłą zlepienia pojedynczego ziarna F , a jego ciężarem w ośrodku ciekłym.

Warunek ten można określić równaniem:

$$F = mg - v \varrho_c g \quad (1)$$

gdzie:

- F - siła zlepienia ziarna,
- m - masa ziarna,
- ϱ_c - gęstość cieczy,
- v - objętość ziarna,
- g - przyspieszenie ziemskie.

Podstawiając za $m = v \varrho_s$ i za $v = \frac{1}{6} \pi d_k^3$ otrzymamy:

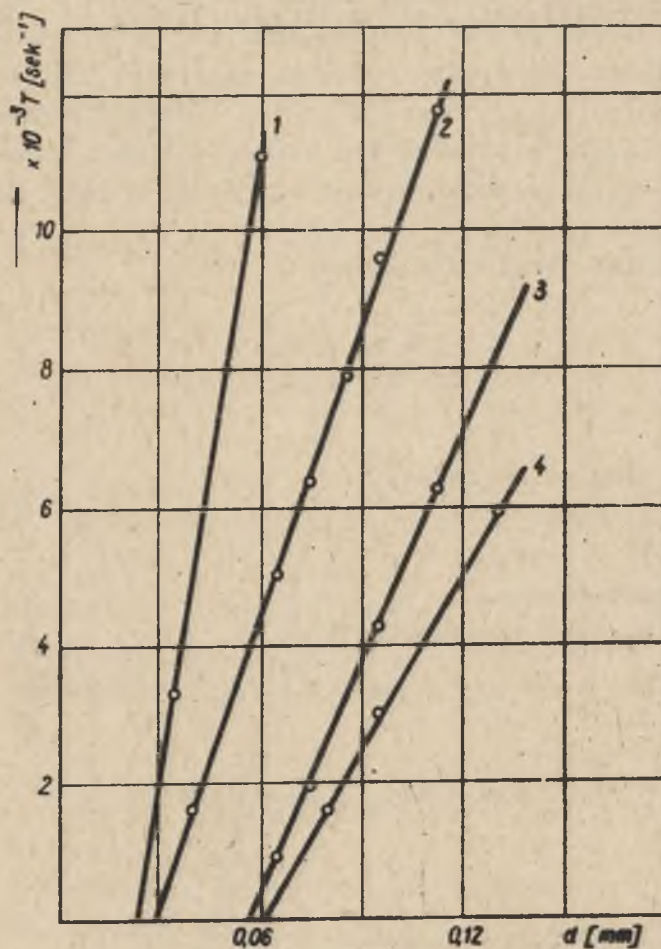
$$F = \frac{1}{6} \pi d_k^3 (\varrho_s - \varrho_c) g \quad (2)$$

gdzie:

- ϱ_s - gęstość materiału ziarna,
- d_k - średnica krytyczna ziarna.

Z równania (2) można wyliczyć wielkość sił zlepienia F w zależności od d_k

Postępując podobnie jak przy wyznaczaniu d_k dla kwarcytu (rys. 2) otrzymano analogiczne zależności liniowe dla dalszych minerałów.



Rys. 3. Zależność odwrotności czasu destrukcji dla:
1 - ziarn galeny, 2 - barytu, 3 - fluorytu, 4 - kwarcytu

Przygotowanie materiału do badań

Jako materiał do badań zastosowano następujące minerały: kwarcyt, galenę, baryt i fluoryt. Minerały zostały rozdrobnione i rozklasyfikowane na sitach znormalizowanych na odpowiednie możliwie monodispersyjne klasy.

Poszczególne klasy ziarna były odmywane wodą wodociągową, destylowaną i redestylowaną, aż do momentu kiedy dekantowana ciecz wykazywała przewodnictwo właściwe czystej wody redestylowanej. Odmyty materiał poddawano suszeniu i przechowywano w zamkniętych słojach. Jedynie proszek kwarcytowy poddawano wstępnemu oczyszczaniu przy pomocy kwasu solnego przed odmyciem.

Z tak przygotowanych materiałów ziarnistych sporządzano następnie suspensje, zadając odważkę 3 g ziarna odpowiedniej klasy 25 ml wody redestylowanej. W niektórych przypadkach stosowano jeszcze oprócz wody, dodatkowo bufor o pH 8 oraz roztwór odpowiedniego odczynnika przy zachowaniu stałej objętości cieczy 25 ml.

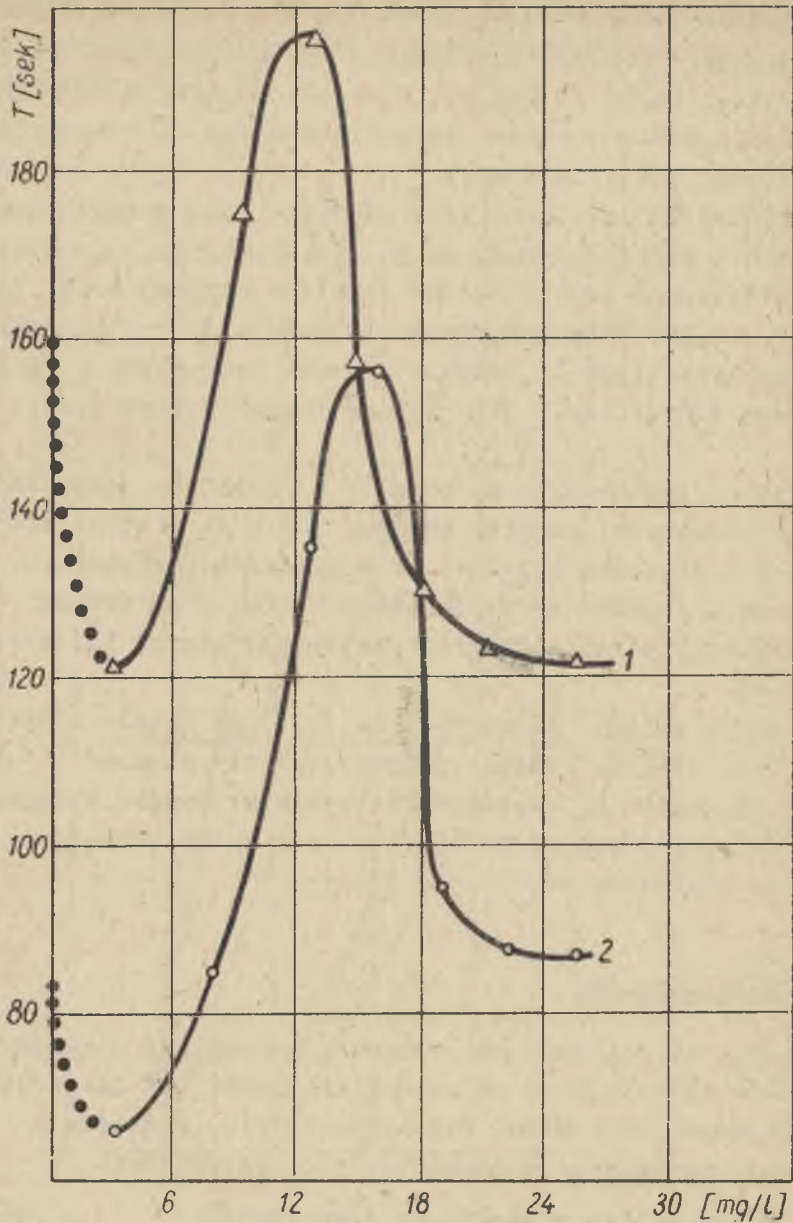
W przypadku galeny, ze względu na jej duży ciężar właściwy brano większe odważki dodając proporcjonalnie większą objętość cieczy. Wymagało to zastosowania w tym przypadku zbiorniczka o zwiększonej pojemności do 100 ml, lecz rurkę pomiarową pozostawiono bez zmiany.

Cześć doświadczalna

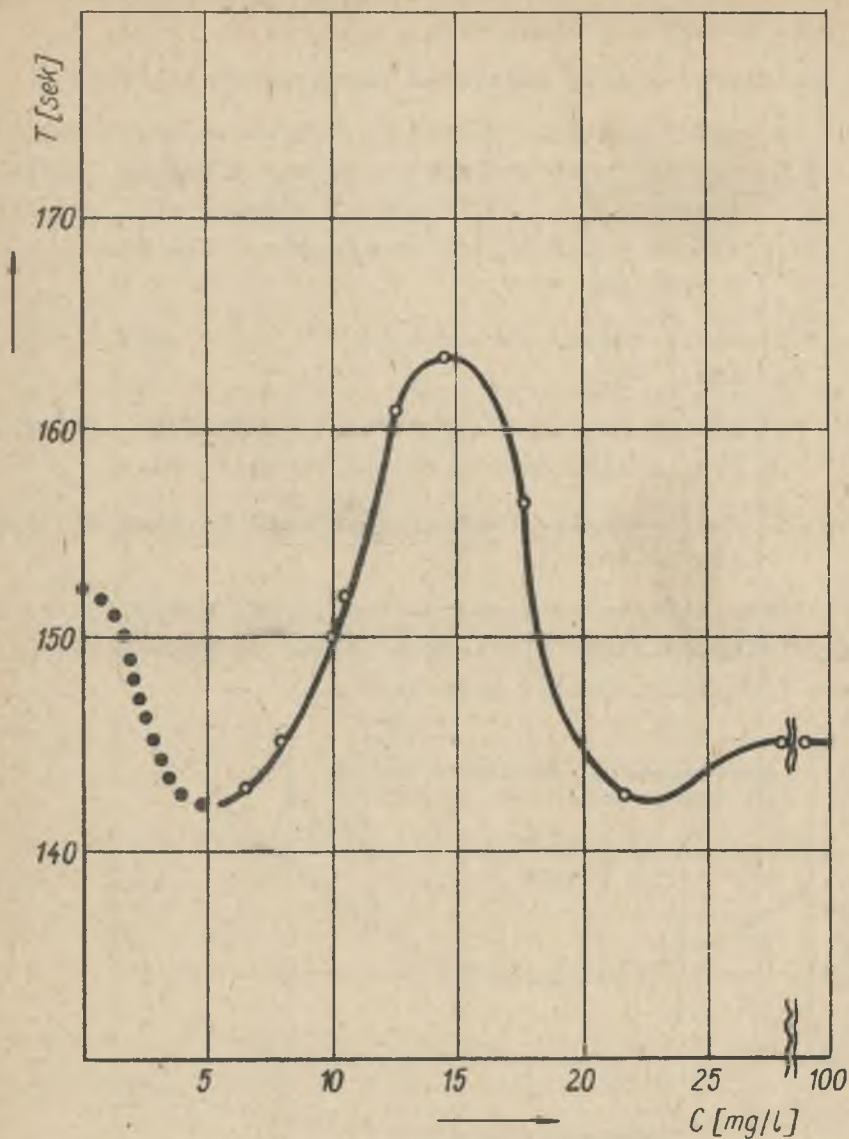
Posługując się opisaną metodyką zbadano wpływy niektórych odczynników flotacyjnych na zmianę wielkości sił zlepiania dla następujących minerałów: kwarcytu, barytu, fluorytu i galeny.

W szczególności zmierzono następujące zależności:

1. Wpływ natury minerału na odwrotność destrukcji (rys. 3).
2. Wpływ dodatku oleinianu sodu jako typowego kolektora, na zmiany sił zlepiania dla suspensji sporządzonych z barytu i fluorytu (rys. 4).



Rys. 4. Zależność czasu destrukcji od zmiany stężenia olefinianu sodu, krzywa 1 dla fluorytu, krzywa 2 dla barytu



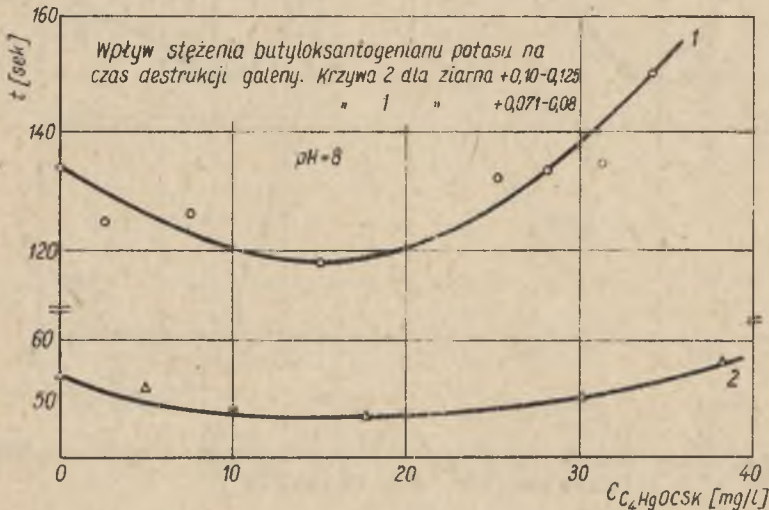
Rys. 5. Zależność czasu destrukcji od stężenia chlorowodoru lauryloaminy dla kwarcytu

3. Wpływ dodatku chlorowodoru lauryloaminy na siły zlepiania sedimentu kwarcytowego (rys. 5).

4. Dla ziaren galeny zmierzono następujące zależności:

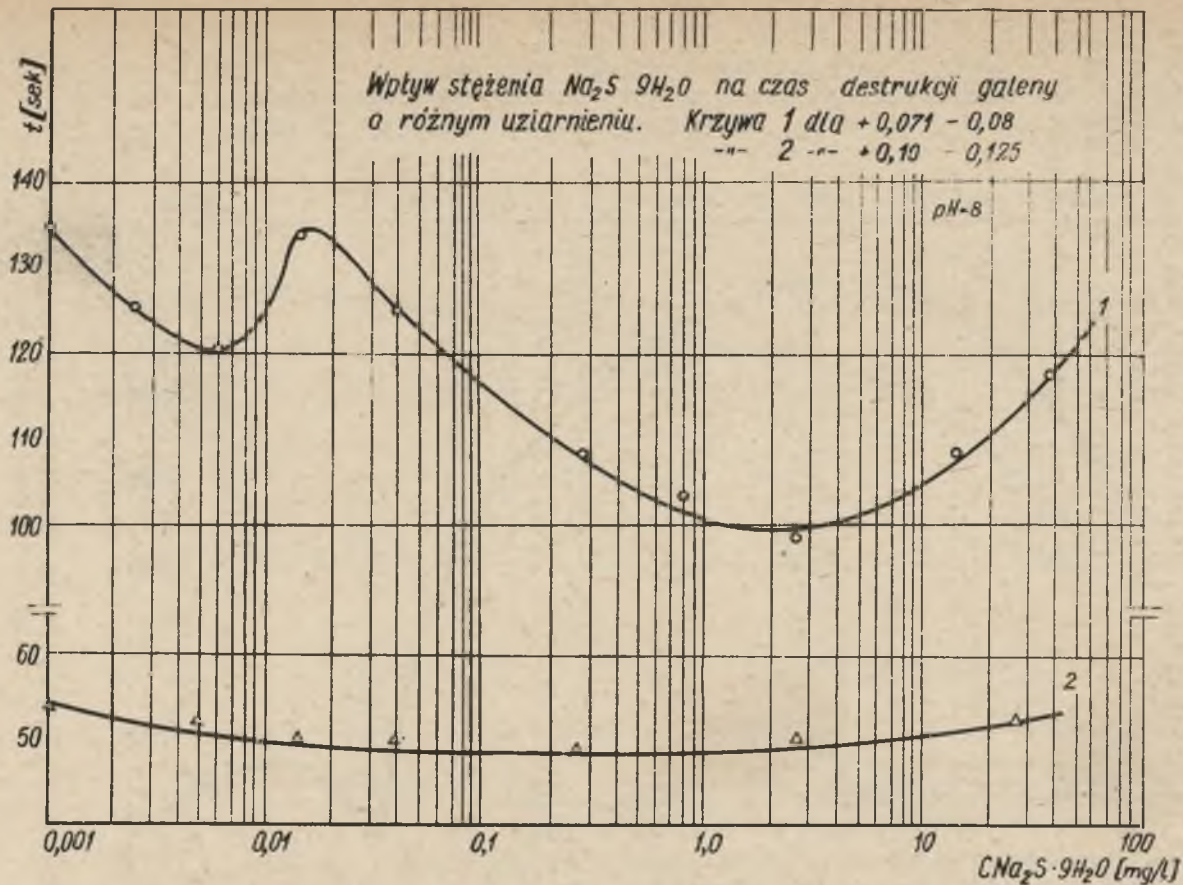
- wpływ stężenia kolektora butyloksantogenianu potasu na czas destrukcji galeny o różnej wielkości ziarna (rys. 6). Krzywa 1 odnosi się do klasy ziarna $+0,10 - 0,125$ mm, krzywa 2 dla ziarna $+0,071 - 0,08$ mm,
- wpływ zmiany stężenia $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ jako depresora (rys. 7),
- zmiany zachodzące pod wpływem dodatku depresora przy stałej ilości kolektora (rys. 8),
- wpływ dodatku frakcji szlamowej na czas destrukcji dla galeny (rys. 9).

Dla wykazania związku pomiędzy wartością sił zlepiania a flokulacją, przeprowadzono dla ziaren kwarcytu, jakościowe obserwacje flokulacji metodą mikroskopową.



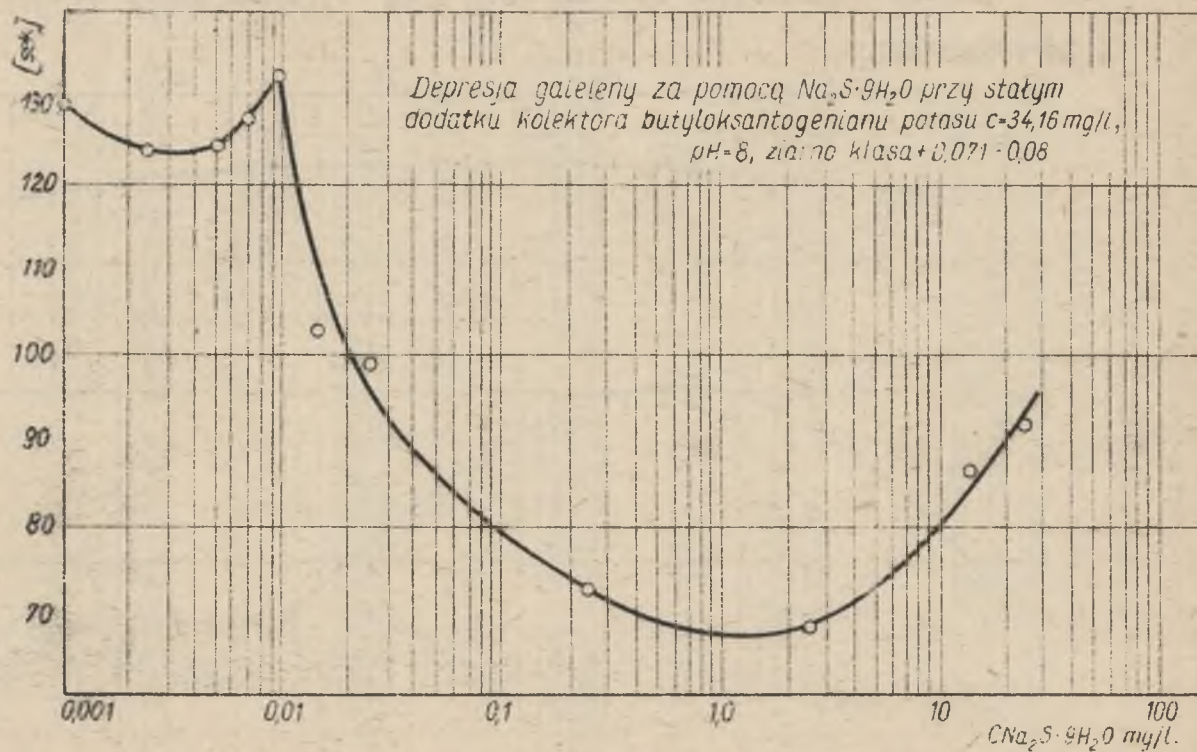
Rys. 6. Wpływ stężenia ksantogenianu butylowego na czas destrukcji galeny

1 - ziarna $+ 0,10 - 0,125$, 2 - ziarna $+ 0,071 - 0,08$

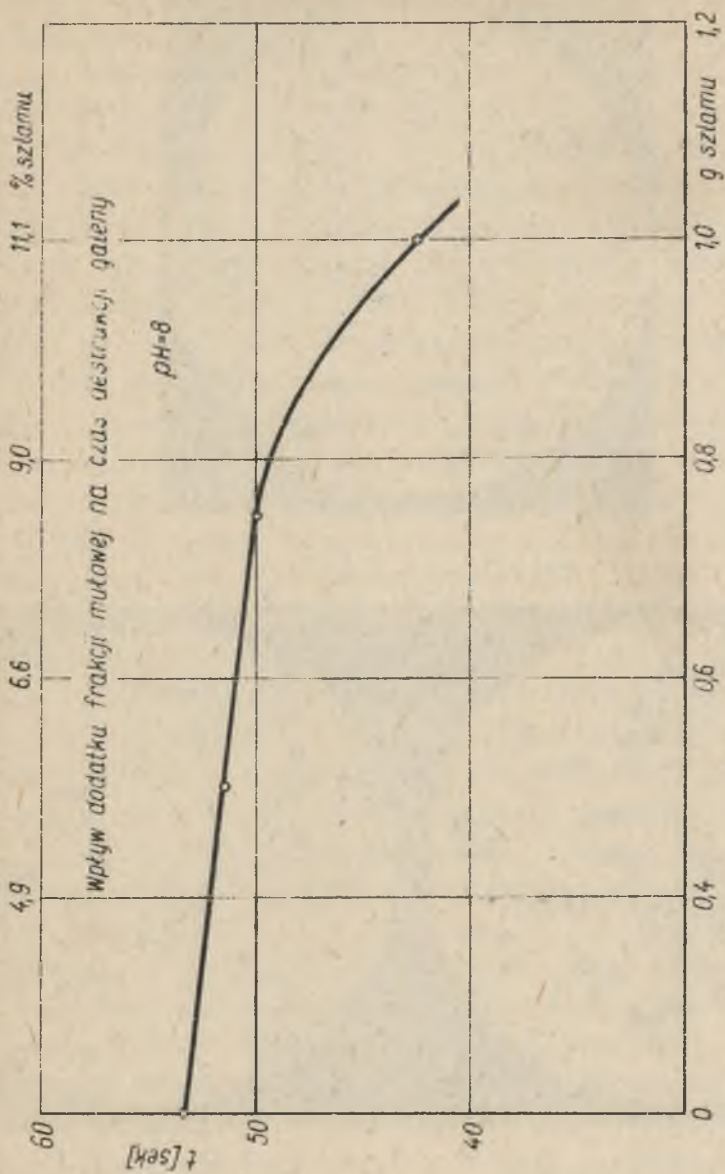


Rys. 7. Wpływ stężenia $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na czas destrukcji galeny o różnym uziarnieniu

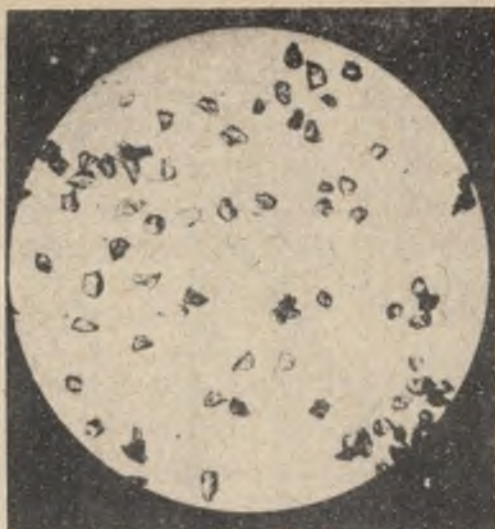
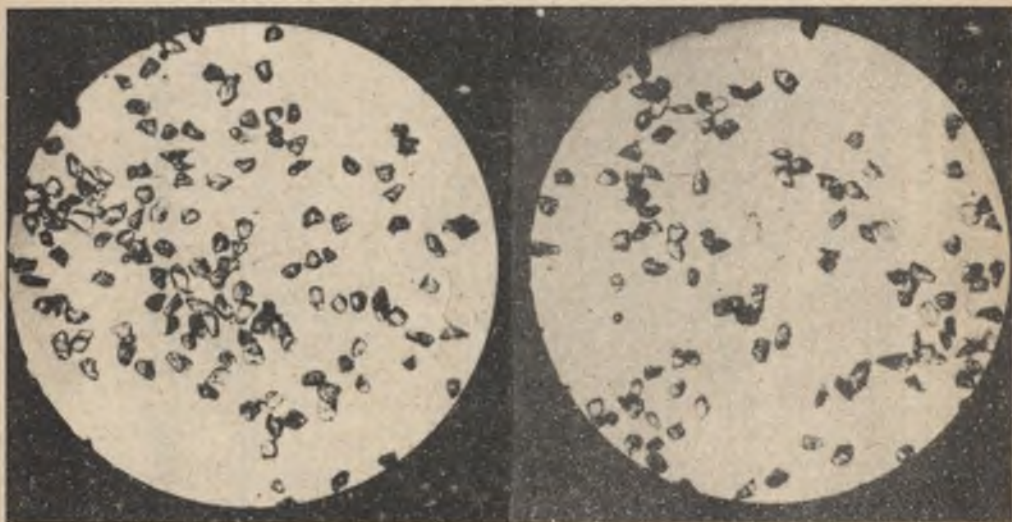
1) dla ziarn +0,071-0,08, 2) dla ziarn +0,10 - 0,125



Rys. 8. Depresja galeny za pomocą $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ przy stałym dodatku kolektora ksantogenianu butyloowo-potasowego $c=34,16 \text{ mg/l}$ $\text{pH} = 8$, ziarno klasy $+0,071 - 0,08$



Rys. 9. Wpływ dodatku frakcji mułowej na czas destrukcji galeny przy pH = 8

Fot. 1. $c = 8 \text{ mg/l}$ Fot. 2. $c = 15 \text{ mg/l}$ Fot. 3. $c = 20 \text{ mg/l}$

Fot. 1, 2, 3 - mikroskopowe zdjęcia flokulacji ziarn kwarcytu dla różnych ilości odczynników

Omówienie wyników i wnioski

Analizując przebieg zależności przedstawionej na wykresie 2 widać, że wartość $d_{kryt.}$, a co zatem idzie i siły zlepiania ziaren zależą od natury minerału i środowiska. Wartość $d_{kryt.}$ rozgranicza suspensje na dwie grupy, gruboziarniste, w których dominują "siły masowe" i drobnoziarniste, w których przeważają "siły powierzchniowe". Podział ten wydaje się być słuszny ze względu na odmienne zachowanie się i własności zawieszin o promieniu mniejszym od $r_{kryt.}$ np. słupek zawiesziny o ziarnie mniejszym od $d_{kryt.}$ nie ulega destrukcji w opisanym przyrządzie. Metodą pomiaru niszczenia słupka sedymentu pozwala na dokładne rozgraniczenie poszczególnych dominacji.

Wpływ dodatku kolektora na wielkość czasu niszczenia przedstawiono na rys. 4, 5 i 6. Ze względu na to, że czas destrukcji (t) jest (w pewnej mierze) proporcjonalny do sił zlepiania (F) wykresy te informują nas jednocześnie o siłach działających między ziarnami w zależności od zmiany stężenia kolektora. Z porównania wykresów widać, że przebieg tej zależności dla barytu i fluorytu (rys. 4) jak również kwarcytu (rys. 5) jest analogiczny. Początkowo w zakresie małych stężeń czas niszczenia struktury maleje, potem rośnie do maksimum, a następnie znów maleje zdążając do pewnej wielkości asymptotycznej. W zakresie bardzo małych stężeń uzyskiwano znaczny rozrzut wyników doświadczalnych i zaznaczono prawdopodobny przebieg w postaci linii kropkowanych.

Tego rodzaju przebieg krzywych można interpretować następująco. Począwszy od stężenia odpowiadającego pierwszemu minimum, dalszy dodatek kolektora powoduje zwiększenie sił zlepiania w wyniku czego następuje flokulacja (czas niszczenia rośnie) aż do uzyskania wartości maksymalnej. Dalszy wzrost stężenia kolektora powoduje obniżenie czasu destrukcji co można wyjaśnić zmniejszeniem się sił zlepiania ziaren i deflokulacją istniejących agregatów cząstek. W celu potwierdzenia powyższej interpretacji przeprowadzono obserwację flokulacji metodą mikroskopową. Na tej podstawie przekonano się, że przy stężeniach kolektora odpowiadających maksimum w przeważającej liczbie ziarna są zlepione w postaci agregatów. Agregaty te dają się

nawet bezpośrednio zaobserwować gołym okiem podczas pomiaru czasu niszczenia słupka sedymentu, a mianowicie w obszarze maksimum odrywają się nie poszczególne ziarna, lecz całe skupiska ziaren. Dla przykładu zamieszczamy fotografie przedstawiające obraz sflokulowanych ziaren przy stężeniu kolektora odpowiadającemu maksimum fotografia nr 2 i przy stężeniach mniejszych i większych od tej wartości fot. 1 i 3. W ten sposób udowodniono, że część wznosząca się krzywej odpowiada procesowi flokulacji, natomiast część opadająca deflokulacji, czyli dyspersji agregatów cząstek i stabilizacji pojedynczych ziaren w danym ośrodku.

Zauważyć należy, że położenie maksimum na krzywej $T = f(c)$ jest uzależnione od rodzaju minerału i rodzaju kolektora.

W nieco szerszym zakresie poświęcono uwagę zachowaniu się suspensji galeny. Rysunek 6 przedstawia zmiany czasu destrukcji słupka galeny w zależności od stężenia butyloksantogenu potasu przy $\text{pH} = 8$ dla dwóch różnych klas ziarna. Jak widać z tego wykresu nie uzyskuje się w tym przypadku maksimum. Otrzymaną krzywą można traktować jako pierwszą część krzywej do uzyskania maksimum. Przy większych stężeniach kolektora występuje flokulacja i samorzutna mineralizacja pojawiających się drobnych pęcherzyków. Zjawiska te wpływają zakłócająco na niszczenie słupka sedymentu wskutek czego otrzymuje się mniejszą powtarzalność wyników. Przy jeszcze większym stężeniu kolektora siły zlepiania są tak duże, że słupek nie ulega destrukcji. Działanie flokulacyjne lub deflokulacyjne można interpretować zmianą ładunku powierzchni ziarna spowodowaną adsorpcją cząstek kolektora.

Ze względu na to, że siarczek sodu bywa używany jako depresor do flotacji galeny przeanalizowano z kolei wpływ stężenia samego siarczku sodu na siły zlepiania (rys. 7), a następnie w obecności stałej ilości butyloksantogenu (rys. 8).

Z przytoczonych wyników widać, że przy drobnych ziarnach wpływ jest wyraźny w obu przypadkach. W zakresie małych stężeń zachodzi niewielka aktywacja galeny siarki, o czym świadczą małe maksimum. Przy dalszym dodatku odczynnika następuje

głęboki spadek wartości T , aż do minimum, po przekroczeniu którego zaznacza się powolny wzrost siły zlepiania. Porównując zmiany przedstawione na rysunkach 7 i 8 widzimy, że w obecności stałego dodatku butyloksantogenianu działanie dyspersyjne jest znacznie silniejsze. Wpływ stężeń kolektora i depresora w przypadku gruboziarnistej galeny jest nieznaczny.

Dla wykazania wpływu frakcji szlamowej na siły zlepiania ziaren wybranej klasy galeny, przeprowadzono pomiary czasu destrukcji słupka w zależności od procentowej zawartości mułu w odważce. Dodawany muł stanowiła podsitowa frakcja galeny. Wyniki przedstawione na rysunku 8 wskazują, że początkowo dodatek mułu nieznacznie wpływa na czas destrukcji, a począwszy od pewnej wartości wywołuje silne obniżenie krzywej. W zakresie niewielkich zmian obserwuje się, że drobne ziarna mułu osadzają się na powierzchni grubych ziaren tak, że w zawieszynie nie występują drobne ziarna jako takie. Przy wyższej zawartości mułu w sedymencie, drobne ziarna frakcji podsitowej występują już w formie niezwiązanej z grubym ziarnem. Ze względu na szczupły materiał doświadczalny trudno jest podać interpretację obserwowanych zmian. Ciekawym by było porównanie przebiegu krzywej uzysku galeny przy użyciu ksantogenianu jako kolektora, w warunkach uprzednio podanych. Problem ten jest przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

- [1] Waksmundzki A., Szymański E.: Niszczenie struktury słupka sedymentu jako metoda badania wielkości sił zlepiania pomiędzy ziarnami suspensji mineralnych (w druku).
- [2] Waksmundzki A., Chojnacka G., Szymański E.: Czynniki wpływające na wielkość sił zlepiania ziaren minerałów w suspensjach wodnych (w druku).

ФЛОКУЛЯЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЗЕРЕН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОБОВКИ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

Резюме

Сообщено новый метод исследования сцепления зерен в процессе флокуляции. Обнаружено, что флотационные коллекторы при определенных оптимальных концентрациях вызывают наибольшую флокуляцию минеральных зерен.

MINERAL GRAINS FLOCCULATION IN DEPENDENCE UPON
ADDITION OF FLOCCULATION REAGENTS

Summary

The new testing method of mutual adherence forces of grains during flocculation process, is given. It is shown, that flotation headers with some optimum concentrations bring about the biggest flocculation of mineral grains.