

Ewa Małysa, Anna Iwańska**

WPŁYW RÓŻNYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA PRĘDKOŚCI PĘCHERZYKÓW POWIETRZA**

1. Wprowadzenie

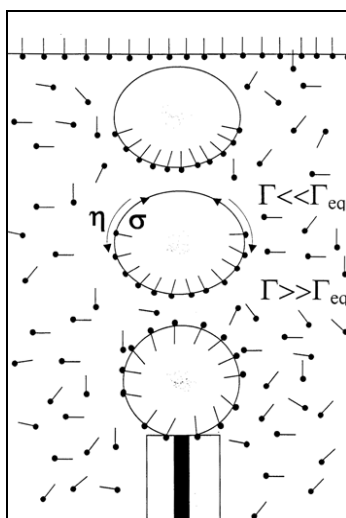
Odczynniki flotacyjne są najczęściej związkami powierzchniowo czynnymi, których zadaniem jest modyfikacja właściwości powierzchni międzyfazowych roztwór/gaz oraz roztwór/ciało stałe. Odczynniki te z racji asymetrycznej budowy cząsteczki, w której z reguły występuje grupa polarna (hydrofilowa) oraz apolarna (hydrofobowa), mają tendencję do adsorpcji na granicach międzyfazowych. Odczynniki flotacyjne ulegające preferencyjnej adsorpcji granicy faz ciecz/gaz obniżają napięcie powierzchniowe roztworu [1, 2] i w znaczący sposób wpływają na prędkość wypływania pęcherzyków gazowych [3–8] wytwarzanych w komorze flotacyjnej.

W warunkach stacjonarnych parametrami decydującymi o prędkości pęcherzyka jest pole hydrodynamiczne wokół pęcherzyka i ruchliwość jego powierzchni międzyfazowej. W czystej wodzie w warunkach przepływu laminarnego oczekiwano, że ruch pęcherzyka powinien być opisano za pomocą równania Stokesa, które opisuje ruch sferycznej cząstki stałej. Jednakże prędkość ruchu pęcherzyka jest większa niżby to wynikało z równania Stokesa [9]. Wyniki badań przeprowadzone przez Hadamarda i Rybczyńskiego wykazały, że współczynnik oporu jest o wiele mniejszy niż w przypadku sferycznej cząstki stałej. Pęcherzyki poruszały się z prędkością o 50% większą od prędkości sferycznej cząstki stałej. Dlatego Hadamard i Rybczyński rozszerzyli równanie Stokesa, które opisuje ruch sferycznej cząstki stałej, dla kropli i pęcherzyków powietrza. Zjawisko to wytłumaczyli zakładając ruchliwość powierzchni międzyfazowej i cyrkulację gazu wewnątrz pęcherzyka (obniżenie wartości współczynnika oporu lepkościowego cieczy) [3, 5].

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Artykuł zrealizowano w ramach projektu badawczego finansowanego przez MNiSzW nr 3 T12A 035 30

W czasie ruchu pęcherzyka w roztworze substancji powierzchniowo czynnej w warunkach stacjonarnych mamy do czynienia z ciągłym procesem adsorpcji i desorpcji z powierzchni międzyfazowej. Jednakże w jego wyniku całkowita ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni pęcherzyka pozostaje stała. Dlatego w przeciwieństwie do procesu adsorpcji na świeżej powierzchni, tu za kinetykę adsorpcji odpowiada również specyficzne ułożenie pola hydrodynamicznego wokół pęcherzyka. Ruch pęcherzyka powoduje ciągłe zmiany stężenia w podpowierzchni adsorpcyjno/desorpcyjnej (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany rozłożenia cząsteczek substancji powierzchniowo aktywnej na powierzchni pęcherzyka w trakcie jego ruchu (wypływanina) [8]

Cząsteczki zaadsorbowane w obszarze górnego bieguna poruszającego się pęcherzyka są przesuwane pod wpływem oporu lepkościowego w kierunku dolnego bieguna, gdzie dochodzi do ich gromadzenia się i desorpcji [3, 5]. W części górnej pokrycie powierzchniowe (adsorpcyjne) jest niższe od równowagowego (Γ_{eq}) a w części dolnej jest o wiele wyższe. Tu też zachodzą procesy desorpcji cząsteczek związku z powierzchni międzyfazowej do roztworu. Stężenie powierzchniowe w górnej części pęcherzyka zawsze jest niższe od Γ_{eq} , co prowadzi do ciągłej adsorpcji związku powierzchniowo czynnego z roztworu. Można przyjąć, że stężenie powierzchniowe wzrasta w kierunku przeciwnym do wektora ruchu pęcherzyka.

Zjawiska adsorpcji związku powierzchniowo czynnego z roztworu na część górną pęcherzyka i późniejszej desorpcji z części dolnej są procesami dyfuzyjnymi i dynamicznymi, dlatego warstwę adsorpcyjną na powierzchni unoszącej się pęcherzyka nazwano dynamiczną warstwą adsorpcyjną [5]. Napięcie powierzchniowe roztworów związków powierzchniowo czynnych jest niższe od napięcia powierzchniowego wody [1, 2]. Rozmiar pęcherzyków powietrza zależy od napięcia powierzchniowego cieczy [6]. Pęcherzyki wytworzone

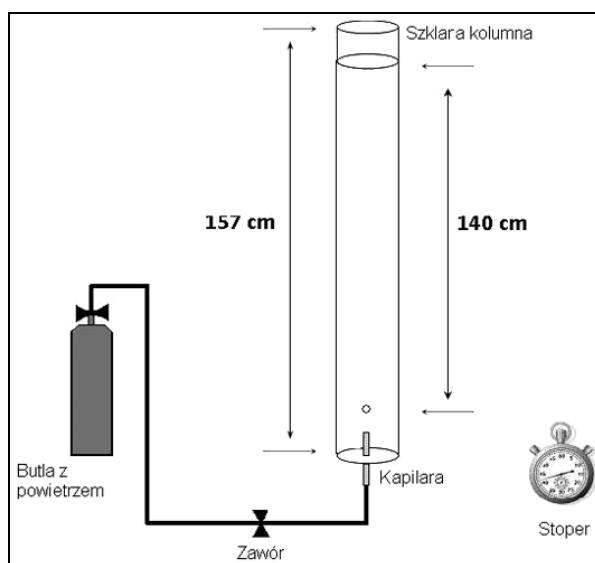
w takim roztworze będą mniejsze od pęcherzyków wytworzonych w czystej wodzie. Ponadto wskutek adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na powierzchni pęcherzyków powietrza szybkość ich wypływania na powierzchnię mętów zmniejsza się [6–8, 10, 11] dzięki czemu zwiększony zostaje czas kontaktu pęcherzyka z ziarnem minerału. Dłuższy czas przebywania pęcherzyków w mętach flotacyjnych ma istotny wpływ na wyniki flotacji.

Celem pracy było określenie wpływu różnych odczynników flotacyjnych stosowanych do flotacji węgla kamiennego na prędkości pęcherzyków powietrza w ich roztworach o różnych stężeniach.

2. Metodyka wykonywania pomiarów i przedmiot pracy

Do pomiarów prędkości pęcherzyków powietrza zastosowano aparaturę opisywaną w literaturze [10–12]. Metoda ta oparta jest na pomiarze zmian prędkości wypływającego pęcherzyka powietrza wskutek obecności powierzchniowo czynnych substancji w wodzie. Obecność związków powierzchniowo czynnych znacząco wpływa na prędkość pęcherzyków.

Rysunek 2 przedstawia schemat zestawu pomiarowego. Zasadniczymi elementami tego zestawu są kolumna szklana z zamocowaną na dnie kapilarą i zaznaczonymi dystansami, układ podawania gazu oraz stoper.



Rys. 2. Schemat zestawu aparaturowego do pomiarów prędkości pojedynczego pęcherzyka [12]

Zastosowana kolumna szklana ma przekrój kołowy o średnicy wewnętrznej 4 cm i wysokości 157 cm. Kapilara szklana o średnicy wewnętrznej 0,1 mm jest umocowana w spe-

cialnym szczelnym uchwycie na dnie kolumny szklanej. Uchwyt ten umożliwia łatwą wymianę, mycie kapilar oraz kolumny pomiędzy różnymi eksperymentami. Gaz (powietrze) do kapilary podawany jest bezpośrednio z butli. Pomiędzy pompą a kapilarą są umieszczone dwa zawory umożliwiające kontrolowanie prędkości przepływu gazu. Gaz z zaworów wypływa do szczelnego teflonowego zaworu trójdrożnego, który jest połączony górnym wylotem z dolnym końcem kapilary.

Przed każdym pomiarem sprawdzano czystość kolumny poprzez pomiar prędkości pęcherzyków w wodzie destylowanej. Do kolumny wlewano około 2,2 litra roztworu. Po wypełnieniu kolumny prędkość przepływu gazu była taka, aby odstęp czasu pomiędzy generowanymi pęcherzykami był taki sam i wynosił co najmniej 10 sekund. W pomiarach wyznaczano czasy wypływania pęcherzyków na dystansie 140 cm przy pomocy stopera i liczone prędkość pojedynczego pęcherzyka (U_i):

$$U_i = 140 / t_i \quad (1)$$

Wykonywano po 20 pomiarów dla każdej próbki i wyznaczano wartości średnie (U_{sr}) prędkości pęcherzyka w określonym roztworze jako:

$$U_{sr} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i \quad (2)$$

gdzie:

n — liczba pomiarów,

U_i — prędkość w pojedynczym pomiarze.

Wyznaczano prędkości średnie pęcherzyków powietrza wypływających w wodzie destylowanej, wodociągowej, w roztworach oktanolu, montanolu, flotanolu, centifroth oraz 1-heksanolu. Odczynniki montanol i flotanol pochodzą z firmy Hoechst, a centifroth z firmy Fuchs. Oktanol jest produktem ubocznym pochodzącym z Zakładów Chemicznych Oświęcim. 1-heksanol był odczynnikiem o stopniu czystości cz.d.a.

3. Wyniki pomiarów i ich dyskusja

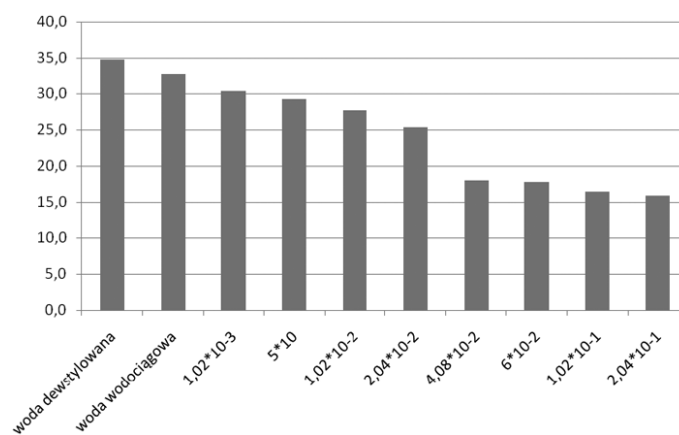
Wyniki pomiarów średnich czasów i prędkości pęcherzyka oraz ich odchyłeń standardowych dla roztworów poszczególnych odczynników przedstawiają tabele 1–5 oraz rysunki 3–7. Przedstawione wyniki otrzymano po uśrednieniu 20 wykonanych pomiarów dla każdego z tych roztworów. Dla porównania zamieszczono w tabelach także średnie prędkości pęcherzyka powietrza w wodzie destylowanej i w wodzie wodociągowej. Z danych widać, że nawet w wodzie wodociągowej znajdują się niewielkie stężenia związków powierzchniowo czynnych, ponieważ prędkość pęcherzyka obniża się z wartości $34,8 \pm 0,5$ cm/s w wodzie destylowanej do wartości $32,7 \pm 0,9$ cm/s w wodzie wodociągowej.

TABELA 1

Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń 1-heksanolu

Stężenie, g/dm ³	Stężenie, mol /dm ³	Średni czas, s	Prędkość średnia, cm/s	Odchylenie standardowe
Woda destylowana	–	4,0	34,8	0,5
Woda wodociągowa	–	4,3	32,7	0,9
$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	4,6	30,3	1,2
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4,8	29,2	0,6
$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	5,1	27,7	0,6
$2,04 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	5,5	25,4	0,5
$4,08 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	7,8	18,0	0,3
$6 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	7,9	17,8	0,4
$1,02 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	8,5	16,4	0,3
$2,04 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	8,8	15,9	0,2

W tabeli 1 przedstawiono średnie czasy, średnie prędkości pęcherzyka powietrza oraz ich odchylenia standardowe dla różnych stężeń 1-heksanolu. Z danych przedstawionych w tabeli widać, że już przy najmniejszym badanym stężeniu 1-heksanolu równym $1 \cdot 10^{-5}$ M ($1,02 \cdot 10^{-3}$ g/dm³) prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się o 2,4 cm/s w porównaniu z wodą wodociągową. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu prędkość zmniejsza się z $30,3 \pm 1,2$ cm/s przy stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M ($1,02 \cdot 10^{-3}$ g/dm³) do prędkości równej $15,9 \pm 0,2$ cm/s dla stężenia $1 \cdot 10^{-3}$ M ($2,04 \cdot 10^{-1}$ g/dm³). Porównanie otrzymanych wyników w sposób graficzny w postaci słupków przedstawiono na rysunku 3.



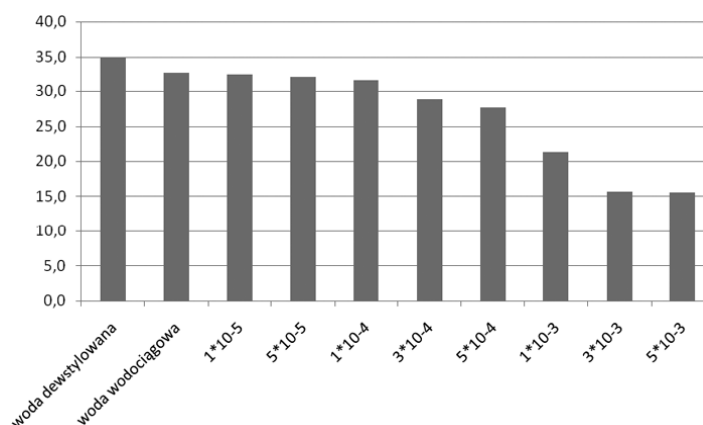
Rys. 3. Prędkości średnie pęcherzyka powietrza w roztworach 1-heksanolu o różnych stężeniach

W tabeli 2 przedstawiono średnie czasy, średnie prędkości pęcherzyka powietrza oraz ich odchylenia standardowe, które zmierzono w roztworach oktanolu przy różnych jego ilościach. Dla najmniejszej ilości oktanolu $1 \cdot 10^{-5}$ g/dm³ prędkość pęcherzyka powietrza jest porównywalna z prędkością wznoszenia pęcherzyka w wodzie wodociągowej i wynosi $32,5 \pm 0,8$ cm/s. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu prędkość maleje i osiąga wartość $15,6 \pm 0,2$ cm/s dla ilości $5 \cdot 10^{-3}$ g/dm³. Wyniki przedstawione w tabeli 2 zobrazowano w sposób graficzny na rysunku 4. Gdy stężenie roztworu wynosi $3 \cdot 10^{-3}$ g/dm³ prędkość pęcherzyka powietrza pozostaje stała i nie zmniejsza się mimo zwiększenia stężenia roztworu, co pokazuje, że powierzchnia pęcherzyka została już całkowicie unieruchomiona [7].

TABELA 2

Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń oktanolu

Stężenie, g/dm ³	Średni czas, s	Prędkość średnia, cm/s	Odchylenie standardowe
Woda destylowana	4,0	34,8	0,5
Woda wodociągowa	4,3	32,7	0,9
$1 \cdot 10^{-5}$	4,3	32,5	0,8
$5 \cdot 10^{-5}$	4,4	32,1	0,7
$1 \cdot 10^{-4}$	4,5	31,5	0,7
$3 \cdot 10^{-4}$	4,9	28,9	0,5
$5 \cdot 10^{-4}$	5,1	27,6	0,5
$1 \cdot 10^{-3}$	6,6	21,3	0,6
$3 \cdot 10^{-3}$	8,9	15,7	0,2
$5 \cdot 10^{-3}$	9,0	15,6	0,2



Rys. 4. Prędkości średnie pęcherzyka powietrza w roztworach oktanolu o różnych stężeniach

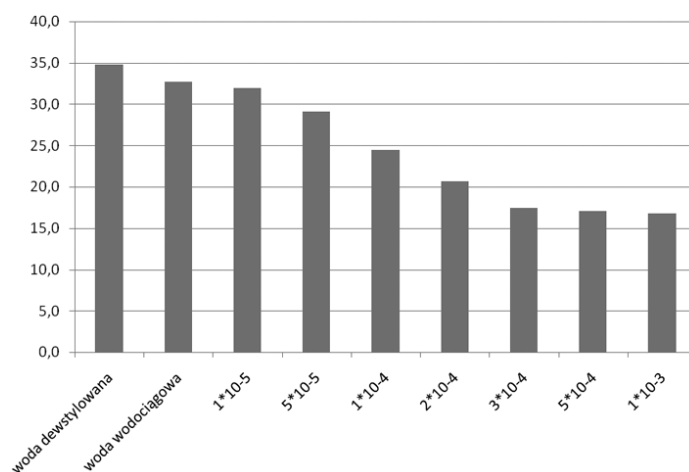
W tabeli 3 zostały przedstawione średnie czasy, średnie prędkości pęcherzyka powietrza oraz ich odchylenia standardowe zmierzone w roztworach montanolu o różnych stężeniach.

Przy najmniejszym badanym stężeniu montanolu $1 \cdot 10^{-5}$ g/dm³ prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się o 0,8 cm/s w porównaniu z wodą wodociągową. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu prędkość zmniejsza się z $31,9 \pm 1,1$ cm/s przy stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ do prędkości równej $16,7 \pm 0,3$ cm/s dla stężenia $1 \cdot 10^{-3}$ g/dm³. Ze wzrostem stężenia prędkość pęcherzyka regularnie maleje. Począwszy od stężenia $3 \cdot 10^{-4}$ g/dm³ prędkość nie zmienia się. Wyniki zamieszczone w tabeli 3 przedstawiono w sposób graficzny na rysunku 5.

TABELA 3

Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń montanolu

Stężenie, g/dm ³	Średni czas, s	Prędkość średnia, cm/s	Odchylenie standardowe
Woda destylowana	4,0	34,8	0,5
Woda wodociągowa	4,3	32,7	0,9
$1 \cdot 10^{-5}$	4,4	31,9	1,1
$5 \cdot 10^{-5}$	4,8	29,1	1,1
$1 \cdot 10^{-4}$	5,7	24,5	1,2
$2 \cdot 10^{-4}$	6,8	20,7	1,1
$3 \cdot 10^{-4}$	8,0	17,4	0,3
$5 \cdot 10^{-4}$	8,2	17,1	0,3
$1 \cdot 10^{-3}$	8,4	16,7	0,3



Rys. 5. Prędkości graniczne pęcherzyka powietrza w roztworach montanolu o różnych stężeniach

W tabeli 4 i rysunku 6 podano wyniki dla roztworów flotanolu.

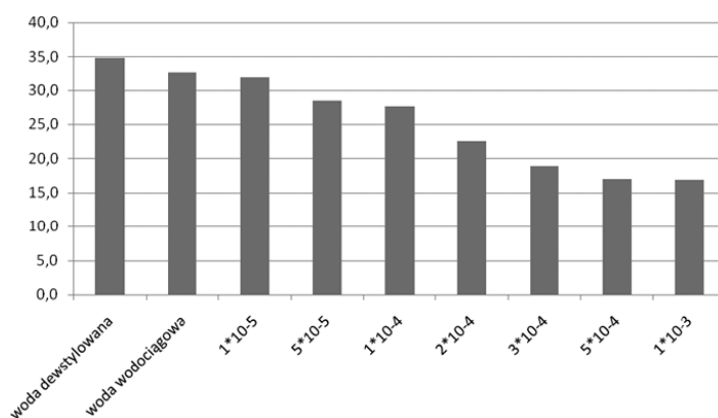
Już przy najmniejszym stężeniu roztworu flotanolu prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się o 0,8 cm/s w porównaniu z wodą wodociągową podobnie jak dla montanolu. Tak samo jak miało to miejsce w przypadku wcześniejszych badanych odczynników prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia roztworu.

W przypadku stężenia $1 \cdot 10^{-5}$ g/dm³ prędkość wynosi $31,9 \pm 1,2$ cm/s, natomiast po zwiększeniu stężenia do $1 \cdot 10^{-3}$ g/dm³ prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się do $16,9 \pm 0,2$ cm/s.

TABELA 4

Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń flotanolu

Stężenie, g/dm ³	Średni czas, s	Prędkość średnia, cm/s	Odchylenie standardowe
Woda destylowana	4,0	34,8	0,5
Woda wodociągowa	4,3	32,7	0,9
$1 \cdot 10^{-5}$	4,4	31,9	1,2
$5 \cdot 10^{-5}$	4,9	28,4	0,6
$1 \cdot 10^{-4}$	5,1	27,6	0,5
$2 \cdot 10^{-4}$	6,2	22,5	0,6
$3 \cdot 10^{-4}$	7,4	18,9	0,5
$5 \cdot 10^{-4}$	8,2	17,0	0,2
$1 \cdot 10^{-3}$	8,3	16,9	0,2

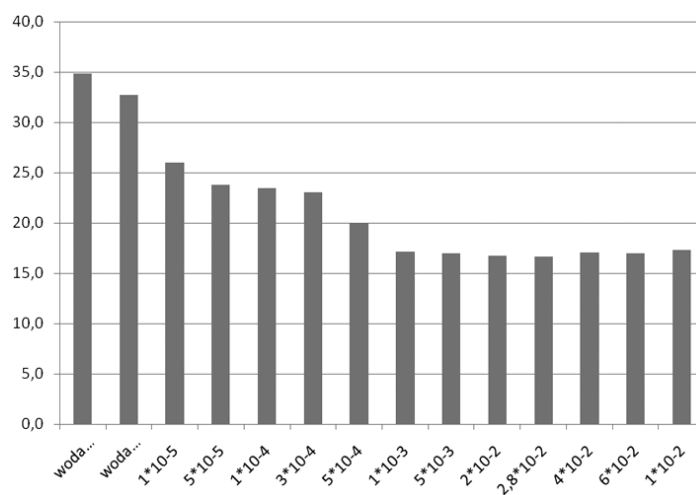


Rys. 6. Prędkości średnie pęcherzyków powietrza w roztworach flotanolu o różnych stężeniach

TABELA 5

Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń centifrothu

Stężenie, g/dm ³	Średni czas, s	Prędkość średnia, cm/s	Odchylenie standardowe
Woda destylowana	4,0	34,8	0,5
Woda wodociągowa	4,3	32,7	0,9
$1 \cdot 10^{-5}$	5,4	25,9	0,8
$5 \cdot 10^{-5}$	5,9	23,8	0,4
$1 \cdot 10^{-4}$	6,0	23,5	0,6
$3 \cdot 10^{-4}$	6,1	23,0	0,4
$5 \cdot 10^{-4}$	7,0	20,0	0,4
$1 \cdot 10^{-3}$	8,2	17,2	0,2
$5 \cdot 10^{-3}$	8,3	17,0	0,3
$2 \cdot 10^{-2}$	8,4	16,7	0,3
$2,8 \cdot 10^{-2}$	8,4	16,7	0,3
$4 \cdot 10^{-2}$	8,2	17,1	0,3
$6 \cdot 10^{-2}$	8,3	17,0	0,4
$1 \cdot 10^{-2}$	8,1	17,3	0,3

**Rys. 7.** Prędkości średnie pęcherzyków powietrza w roztworach centifrothu o różnych stężeniach

Z wyników pomiarów prędkości w roztworach o różnych stężeniach odczynnika centifroth (tab. 5 i rys. 7) widać, że już przy najmniejszych ilościach odczynnika rzędu $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$ prędkość pęcherzyka znacznie odbiega od prędkości zmierzonej w wodzie wodociągowej. Po przekroczeniu ilości odczynnika $1 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ mimo znacznego wzrostu ilości odczynnika prędkość pęcherzyka powietrza pozostaje mniej więcej na tym samym poziomie ok. $17 \pm 0,3 \text{ cm/s}$, czyli przy tym stężeniu centifroth powierzchnia pęcherzyka jest już całkowicie unieruchomiona.

4. Podsumowanie

Wykazano bardzo istotny wpływ stężenia odczynników flotacyjnych na prędkości wypływania pęcherzyków powietrza. Już nawet minimalne stężenia związków powierzchniowo czynnych zmniejszają prędkość graniczną wypływającego pęcherzyka powietrza gdyż prędkość pęcherzyka w wodzie wodociągowej wynosi $32,7 \pm 0,9 \text{ cm/s}$, czyli jest o około $2,1 \pm 0,7 \text{ cm/s}$ mniejsza od prędkości pęcherzyka w wodzie destylowanej.

Stwierdzono, że prędkość pęcherzyków we wszystkich roztworach badanych odczynników flotacyjnych była mniejsza niż w wodzie wodociągowej i malała wraz ze wzrostem ich stężenia. Po przekroczeniu pewnego stężenia badanych odczynników prędkości pęcherzyków już nie zmieniają się pomimo wzrostu ich ilości i wynoszą około 16 cm/s czyli zmniejszają się o ponad 50% prędkości pęcherzyka. Wartość minimalna prędkości jest związana z całkowitym unieruchomieniem powierzchni międzyfazowej poruszającego się pęcherzyka. Dla osiągnięcia tej wartości trzeba użyć największego stężenia heksanolu ($1 \cdot 10^{-1} \text{ g/dm}^3$) a najmniej flotanolu i montanolu, bo $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$. Pokazuje to, że flotanol i montanol są odczynnikami o znacznie wyższej aktywności powierzchniowej niż 1-keksanol.

Podziękowania

Autorzy dziękują Instytutowi Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN za udostępnienie aparatury pomiarowej.

LITERATURA

- [1] *Adamson A.W.*: Chemia fizyczna powierzchni. Warszawa, PWN, 1963
- [2] *Anastasiu S., Jelescu E.*: Środki powierzchniowo czynne. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 1973
- [3] *Levich V.G.*: Physicochemical hydrodynamics Prentice-Hall. Inc., Engelwood Clift, N.J., 1962
- [4] *Clift R., Grace J.R., Weber N.E.*: Bubbles, drops and particles. Academic Press, New York, Chapter 9, 1978
- [5] *Dukhin S.S., Kretschmar G., Miller R.*: Dynamics of adsorption at liquid interfaces. Theory, Experiments, Application. Elsevier, Amsterdam–Laussane–New York–Oxford–Shannon, 1995
- [6] *Krzan M., Malysa K.*: Profiles of local velocities of bubbles in n-butanol, n-heksanol and n-nonanol solutions. Colloids and Surfaces A 207, pp. 279–291, 2002
- [7] *Krzan M., Lunkenheimer K., Malysa K.*: On the influence of the surfactant's polar group on the local and terminal velocities of bubbles. Colloids and Surfaces A 250, pp. 431–441, 2004

- [8] *Krzan M.*: Prędkości lokalne, kształt i rozmiar baniek w roztworach substancji powierzchniowo aktywnych. Praca doktorska, Kraków, 2003
- [9] *Laskowski J.*: Chemia fizyczna w procesach przeróbki kopalin. Katowice, Wydawnictwo „Śląsk”, 1969
- [10] *Zawala J., Święch K., Małysa K.*: Prosta i szybka metoda detekcji zanieczyszczeń organicznych w wodach. *Ekologia i Technika*, vol. XIV, s.58–61, 2006
- [11] *Zawala J., Święch K., Małysa K.*: A simple physicochemical method for detection of organic contamination in water. *Colloids Surfaces*, 302, pp. 293–300, 2007
- [12] *Małysa E., Iwańska A., Hanc A., Małysa K.*: Metoda monitorowania stężenia odczynników flotacyjnych w wodach obiegowych zakładów przerobczych węgla przez pomiar prędkości pęcherzyków powietrza. *Gospodarka Sur. Mineralnymi*, 2009 — w druku