

ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕХАНИЗМА НА ПЕНОРЕГУЛИРАНЕТО ПРИ ФЛОТАЦИЯТА НА КАСИТЕРИТ С ОКСИХИДРИЛНИ СЪБИРАТЕЛИ

Антоанета Ботева

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България

Серафим Саавидис

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България

РЕЗЮМЕ

Ефективното флотационно обогатяване на каситеритовите руди е проблем, нерешен в световната практика. Основна причина за това е ниската селективност на разделяне на каситерита от скалообразуващите минерали. Един от пътищата за подобряване на разделянето на каситерита от скалообразуващите минерали е използването на пеногасители. Настоящата статия е посветена именно на този проблем.

КЛЮЧОВИ ДУМИ: пенорегулатори, пеногасители, ламелни води, двуфазна и трифазна пяна, повърхностноактивно вещество (ПАВ), адсорбция, коалиценция.

ВЪВЕДЕНИЕ

Традиционно каситеритът се флотира с оксихидрилен събирател в кисел флотационен пулп /рН 2,5 - 3/. Основна пречка за ефективната му селекция от останалите окиси и силикати е обилното пенообразуване според L.O. Filipov (1997, 2000), което увлича в трифазната пяна редица скалообразуващи минерали. Традиционното дрениране на ламелните води в трифазната пяна не е достатъчно за да осигури селекцията на минералите според А. Ботева (1992). За подобряване на вторичното набогатяване в трифазният пенен слой при проведените изследвания събирателя Аерозол 22 бе използван в комбинация със силиконов пеногасител. Потвърдени бяха резултатите получени в /5/, че при използване на оксихидрилен събирател съдържащ сулфонова и карбонова функционални групи /Аерозол 22/ най-подходящият пеногасител е силиконовият. В настоящето изследване е направен опит да се състави хипотеза обясняваща пенoдепресиращата роля на силиконовите полимери.

МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

При изследването са използвани следните методики:

1. определяне ъгъла на омокряне θ° ;
2. определяне на междуфазовото напрежение на границите; масло-вода и масло-масло;
3. измерване времето за разрушаване и дебелината на пенния слой при двуфазни пени.

Изследванията са извършени върху чист каситерит като минерален образец. Като масла са използвани: Аерозол

22, Натриев олеат, Байсилон-АС 3099, Байсилон-Е, Пенoдепресор 7800 и Пенoдепресор DNE. По химичен състав Аерозол 22 е сулфо-карбонова сол $[\text{NaO}_3\text{S.C}_2\text{H}_3.\text{CON.C}_{18}\text{H}_{27}(\text{COONa})_3]$. Пенoдепресорите 7800 и DNE са смеси на карбонилни киселини и въглеродороди, а Байсилон-Е и Байсилон АС3099 са на силанова основа /органосилициеви съединения/.

При измерване на ъгъла на омокряне θ е използван метода на захващане на мехура. Повърхностното напрежение е измервано чрез метода на пръстена, а свойствата на двуфазните пени чрез барботаж с определено количество въздух на воден стълб с разтворения реагент в стъклен цилиндър.

РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕТО

Както вече бе споменато повърхностното напрежение на границите вода-масло и събирател-пенoрегулатор /масло-масло/ е измерено по метода на пръстена. Взаимното проникване на маслените фази една в друга е оценено съгласно /5/ по неравенствата:

$$E = \sigma_F + \sigma_{EF} - \sigma_E > 0; \quad (1)$$

$$S = \sigma_F - \sigma_{EF} - \sigma_E > 0; \quad (2)$$

където; σ_F - повърхностно напрежение на границата вода-пенoобразувател;

σ_E - повърхностно напрежение на границата вода-пенoрегулатор;

σ_{EF} - повърхностно напрежение на границата пенoобразувател-пенoрегулатор;

E - коефициент на взаимно проникване на пенообразувателя и пенорегулатора;

S - коефициент на взаимосмесване /разстилане/ на пенообразувателя и пенорегулатора.

Измерените величини и изчислените по тях стойности на E и S се покриват с цитираните в /5/ стойности.

Интерес представляваше изследване влиянието на двата типа пенорегулатори - тези на основата на органосилициевите съединения и тези на основата на карбоновите киселини, върху височината на пенния слой. Докато и при двата типа реагенти с увеличаване на концентрацията им във водния разтвор, повърхностното напрежение на границата масло-вода пада, като при 10 mg/l достига насищане и след това не се променя, то влиянието на двата типа съединения върху височината на пенния слой е коренно различно. При органосилициеви съединения, височината на пенния слой рязко пада с увеличаване на концентрацията им. При пенорегулаторите на основата на карбонови киселини увеличаването на концентрацията им почти не влияе върху дебелината на пенния слой. Този много важен факт показва различия в механизма на взаимодействие на използвания събирател Аерозол 22 с двата типа съединения и това, че повърхностното напрежение не е определящият фактор за влияние на пенорегулаторите върху структурата на двуфазната пена.

Докато измерванията на повърхностното напрежение ни дават отговор на въпроса за взаимодействието на пенорегулаторите и събирателя Аерозол 22 на границата вода-въздух, то ъгъла на омокряне θ ни показва степента на адсорбция на разглежданите повърхностноактивни вещества /ПАВ/ на границата минерал-течна фаза. Ъгълът на омокряне бе измерен при pH 2,5 /традиционното според R. P. Allen and C. J. Vial (1988) pH за флотация на каситерит с оксихидрилни събиратели/, при използване на природен каситеритов кристал. След всяко измерване повърхността бе освежавана чрез шлифоване с хромов окис и десеткратно промиване с дестилирана вода. При концентрация 65 mg / l на Аерозол 22, ъгълът на омокряне θ достига максимална стойност от 71,5°. Добавката на органосилициевите пенорегулатори не влияе на ъгъла θ , докато при тези на основата на карбоновите киселини той нараства до 80°. Това показва, че органосилициевите съединения не се адсорбират върху минералната повърхност, докато при карбоновите киселини и въгледородите настъпва адсорбция.

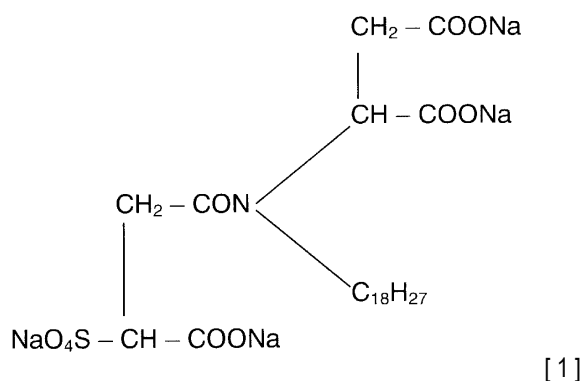
ОБСЪЖДАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И ИЗВОДИ

От така получените резултати могат да се направят следните основни извода, относно синергизма между оксихидрилните събиратели и използваните реагенти пенорегулатори:

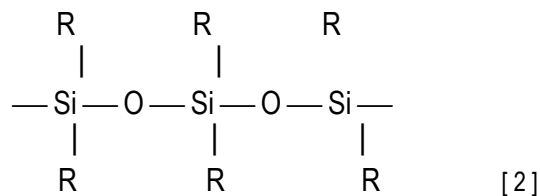
1. Пенорегулиращата роля на реагентите се определя от структурата на оксихидрилния събирател и пенорегулатора. Оксихидрилният събирател като

силно ПАВ, освен на границата минерал-вода, активно адсорбира и на границата въздух-вода. Когато използваният пенорегулатор, адсорбиращ се също на границата течно-въздух, образува със събирателя асоциативни групи, като разкъсва връзката между молекулите на събирателя, той активно действа като пенодепресор. В този случай въздушните мехури лесно коалисцират и се разрушават. Когато използваният пенорегулатор свързва молекулите на събирателя в непрекъсната верига, пяната се стабилизира и този реагент не действа като пенодепресор.

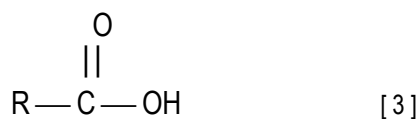
2. Събирателят Аерозол 22 има следния структурен строеж [1]:



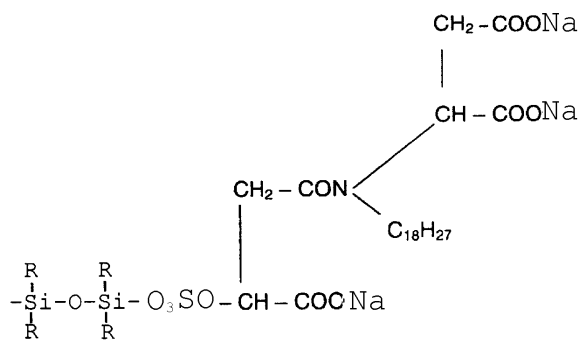
Пенодепресорите представляващи полисиликони имат следния строеж [2]:



Пенодепресорите изградени на база високомолекулярни карбонови киселини са с общата формула [3]:



Така карбоновите киселини при pH 2,5 свързват в непрекъснати асоциати чрез водородни връзки молекулите на карбоно-сулфонатите. Силиконите обратно-разделят молекулите на карбоно-сулфонатите и ги втвърдяват вероятно по следния механизъм:



Втвърдяването на събирателя абсорбиран на границата течно-газ води до лесно разрушаване на ламелните прослойки между въздушните мехури, коалиценцията на последните и разрушаване на пяната.

3. По-лесното отделяне на ламелната течност в трифазната пяна, води до подобряване селективността на флотацията на оксида с оксихидрилни събиратели.
4. При образуването на трифазния периметър на омокряне най-вероятно адсорбирания се върху минералната повърхност пенорегулатор приплъзва по повърхността на мехура и с това допълнително стабилизира пяната.

5. Използуваните за пеностабилизатори химични съединения трябва да отговарят на следните критерии:

- да служат за свързващо звено между молекулите на събирателя;
- да не се адсорбират на границата течно-минерал;
- стойността на коефициента R не оказва съществено значение върху действието на пенодепресорите.

От съществено значение за действието на депресорите е стойността на коефициента S.

ЛИТЕРАТУРА

- Allen R. P. and C. J. Veal. 1988. The spherical agglomeration of cassiterite, *XVI IMPC, Amsterdam*.
- Ботева А. 1992. Флотационни реагенти, Техника, София.
- Filipov L. O. and R. Houot. 1997. Flotation of the cassiterite, *XX IMPC, Aachen*.
- Filipov L. O. 2000. Column flotation of low cassiterite contained slimes, *XXI IMPC*.
- Obers H. H. Hoberg and F. U Schnelder. 1988. Improvement of the flotation process by modification of the froth system, *XVI IMPC, Amsterdam*.

Препоръчана за публикуване от
катедра "Минерални технологии" на МТФ

RESEARCH WORK OF THE FOAM REGULATION MECHANISM IN FLOATATION OF CASSITERITE WITH OXYHYDRILLIC COLLECTORS

Antoaneta Boteva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

Serafim Saavidis

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

ABSTRACT

Effective floatation dressing of cassiterite ore is yet an unsolved problem in the world practice. The main reason for it lies in the low selectivity of division of the cassiterite ore from the rock forming minerals. One of the ways to improve the division of cassiterite from the rock forming minerals is the use of froth extinguishers. This article is devoted namely to this problem.

KEY WORDS: Froth regulators, froth extinguishers, slime waters, two-phase and three-phase froth, surface active substance (SAS), adsorption, coalescence.

INTRODUCTION

Traditionally cassiterite is floated with oxyhydrillic collectors in acid floatation pulp (pH 2,5-3). Main obstacle for its effective selection from the remaining oxides and silicones is the abundant froth output, according to L.O.FILIPOV (1997, 2000). It carries away into three phase froth a number of rock forming minerals. Traditional drainage of slime waters in three phase froth is not sufficient to ensure selection of the minerals, according to A.BOTEVA (1992). In order to improve secondary floatation in a three phase froth layer, during performed research work the collector Aerosol 22 was used in a combination with silicone froth extinguisher. Achieved results under item (5) that while using oxyhydrillic collector containing sulphonate and carbonic functional groups (Aerosol 22) the most appropriate froth extinguisher is the silicone type.

An attempt is being made in this research work to draw up hypothesis, explaining the froth-depressing role of the silicone polymers.

RESEARCH METHODS

The following methods have been employed in the research work:

- 1) determining the angle of watering;
- 2) determining inter-phase pressure of the borderlines oil-water and oil-oil;
- 3) measuring time of destruction and the thickness of the froth layer in a two-phase froth.

Research is carried out on clean cassiterite as mineral sample. As oils are used: Aerosol 22, Sodium oleate, Bisilon AC 3099, Bisilon E Froth Depressor 7800, Froth Depressor DNE which represent mixtures of carbonyl acids and Hydrocarbons, and Bisilon E and Bisilon AC3099 are present on silicon base.

In measuring angle of watering θ the method of catching bubbles is employed. Surface pressure is measured by the method of the ring and the faculties of the two phase froth

through barbotage with a certain amount of air to a water column with dissolved reagent in a glass cylinder.

RESEARCH RESULTS

As yet mentioned above the surface pressure along the borderlines of water-oil and collector-froth regulator (oil-oil) is measured by the ring method. Mutual penetration of oil phases in one another is appraised according to the (5) on inequalities.

$$E = \sigma_F + \sigma_{EF} - \sigma_E > 0; (1)$$

$$S = \sigma_F - \sigma_{EF} - \sigma_E > 0; (2)$$

where σ_F - surface pressure along the borderline water – froth output;

σ_E – surface pressure along the borderline water – froth regulator;

σ_{EF} - surface pressure along the borderline froth output – froth regulator;

E – rate of mutual penetration of the froth output and froth regulator;

S – rate of mutual mixing (spread out) of the froth output and froth regulator.

Measured parameters and calculated on their base values of E and S are matching those quoted in (5) values.

It has been interesting and rewarding to examine the impact of the two types of froth regulators – those based on organic silicone compounds and the others based on carbonic acids on the height of froth layer. It is characteristic for the two types of reagents that when its concentration in water solution grows the surface pressure along the borderlines oil-water falls down as at 10 mg /l it reaches saturation and then remains unchanged. However, the impact of the two types on the height of the froth layer is fundamentally different.

With regard to the organic silicone compounds the height of the froth layer falls dramatically with the increase of its concentration. Concerning the froth regulators based on carbonic acids the growth of its concentration almost does not affect the thickness of the froth layer. This very important fact

shows difference in the mechanism of interaction of used collector Aerosol 22 with the two types of compounds and the fact that the surface pressure is not the determining factor influencing the froth regulators regarding the structure of the two phase froth.

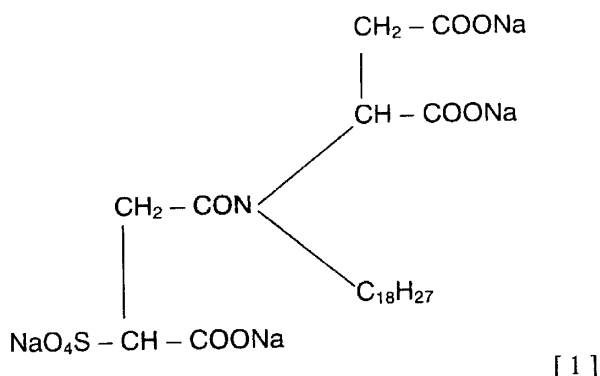
As the measurements of the surface pressure answer the question about the interaction of the froth regulators and the collector Aerosol 22 along the borderline water-air, as the angle of watering θ shows us the degree of absorption of considered surface active substances (SAS) along the borderline mineral-liquid phase. The angle of watering has been measured at pH2,5 (traditional, according to R.P.Allen and C.J.Vial (1988) pH for floatation of cassiterite with oxyhydrillic collectors), while using the natural cassiterite crystal. After each measurement the surface has been refreshed by polishing with chrome oxide and tenth times washing with distilled water. Under concentration 65 mg/1 of the Aerosol 22 the angle of watering θ reaches the maximum value of 71,5°. Additives of organic silicone froth regulators do not affect the angle of watering θ as for those based on carbonic acids.

It rises to 80°. It shows that organic silicone compounds cannot be absorbed on mineral surface, as in the case with carbonic acids and hydrocarbons there appears adsorption.

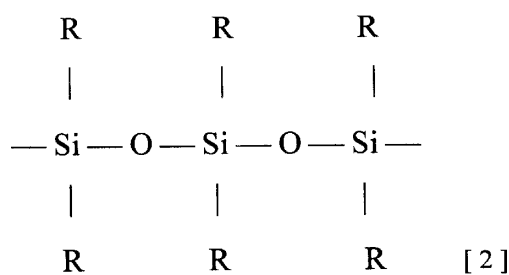
COMMENTS ON ACHIEVED RESULTS AND CONCLUSIONS

On the basis of achieved results regarding the synergy between the oxyhydrillic collectors and used reagents-froth regulators, one may come to the main conclusions, as follows:

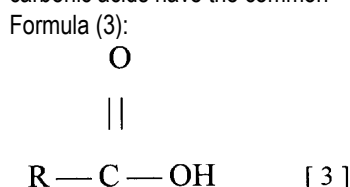
1. Froth regulation role of the reagents is determined by the structure of the oxyhydrillic collector and the froth regulator. Oxyhydrillic collector as a strong SAS apart from the borderline mineral-water actively adsorbs also along the borderline air-water and forms with the collector associative groups tearing the link between the molecules of the collector and actively acts as froth depressor. In this case air bubbles easily coalesced and disrupted. When used froth regulator coalesces the molecules of the collector in an unbroken range the froth is stabilized and this reagent cannot act as a froth depressor.
2. The collector Aerosol 22 has the following structure [1]:



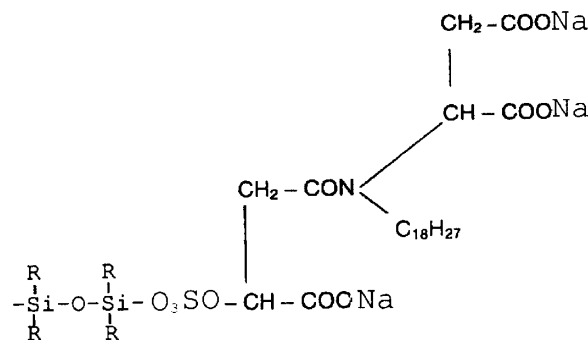
The froth depressors, which are silicone polymers, have the following structure [2]:



Froth depressors set up on the basis of highly molecule carbonic acids have the common



In this way carbonic acids at pH2,5 coalesce in unbroken associates through hydrogen links the molecules of the carbon-sulphonates and harden them probably through the following mechanism:



Hardening of the collector adsorbed along the borderline of liquid-gas-waters until easy disruption of the slime seams between the air bubbles, coalescence of the latter and disruption of the froth.

3. Easier separation of the slime liquid in a three phase froth leads to improvement of the selectivity. In this way carbonic acids at pH 2,5 coalesce in unbroken associates through hydrogen of floatation of the oxide with oxyhydrillic collectors.
4. In formation of a three phase perimeter of watering most probably the froth regulator which is adsorbed at the top of the mineral surface is sliding on the surface of the bubbles and thus additionally stabilizes the froth.
5. The chemical compounds used as froth stabilizers should meet the following criteria::

- To serve as a link between the molecules of the collector;
- Not to be adsorbed along the borderline liquid-mineral;
- Value of rate R does not affect considerably the work of froth depressors.

The value of rate S is of essential importance for the work of froth depressors.

REFERENCES

Allen R. P. and C. J. Veal. 1988. The spherical agglomeration of cassiterite, *XVI IMPC, Amsterdam*.

Ботева А. 1992. Флотационни реагенти, Техника, София.

Filipov L. O. and R. Houot. 1997. Flotation of the cassiterite, *XX IMPC, Aachen*.

Filipov L. O. 2000. Column flotation of low cassiterite contained slimes, *XVI IMPC*.

Obers H. H. Hoberg and F. U Schnelder. 1988. Improvement of the flotation process by modification of the froth system, *XVI IMPC, Amsterdam*.

*Recommended for publication by Department
of Mineral Processing, Faculty of Mining Technology*