

*Ewa Małysa\*, Anna Iwańska\**

## WPŁYW RÓŻNYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA PRĘDKOŚCI PĘCZERZYKÓW 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.

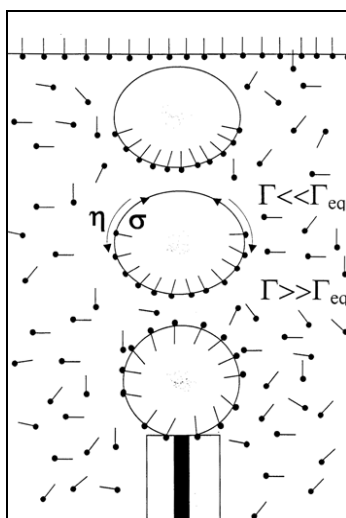
W warunkach stacjonarnych parametrami decydującymi o prędkości pęcherzyka jest pole hydrodynamiczne wokół pęcherzyka i ruchliwość jego powierzchni międzyfazowej. W czystej wodzie w warunkach przepływu laminarnego oczekiwano, że ruch pęcherzyka powinien być opisano za pomocą równania Stokesa, które opisuje 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 (wypływania) [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 ( $\Gamma_{eq}$ ) 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  $\Gamma_{eq}$ , 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

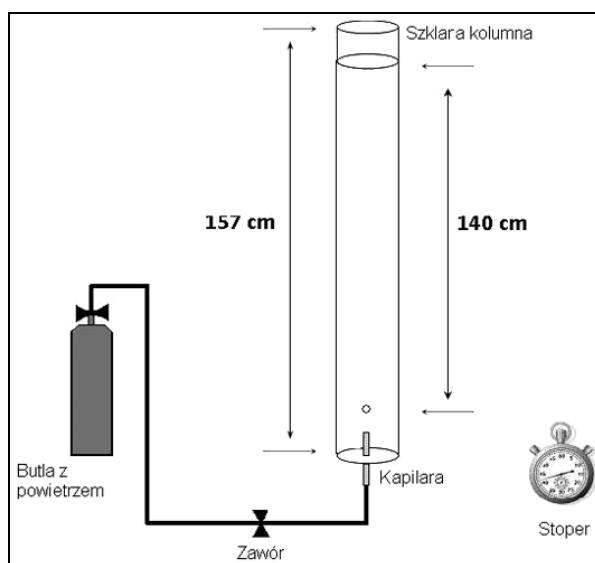
w takim roztworze będą mniejsze od pęcherzyków wytworzonych w czystej wodzie. Ponadto wskutek adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na powierzchni pęcherzyków powietrza szybkość ich wypływania na powierzchnię mętów zmniejsza się [6–8, 10, 11] dzięki czemu zwiększony zostaje czas kontaktu pęcherzyka 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

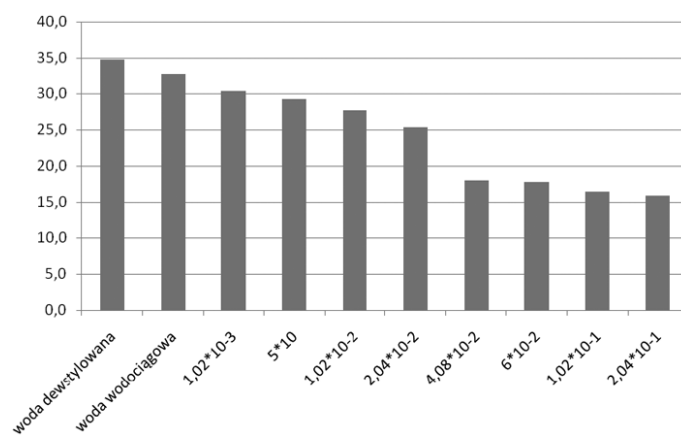
Wyniki pomiarów średnich czasów i prędkości pęcherzyka oraz ich odchyłeń standardowych dla roztworów poszczególnych odczynników przedstawiają tabele 1–5 oraz rysunki 3–7. Przedstawione wyniki otrzymano po uśrednieniu 20 wykonanych pomiarów dla każdego z tych roztworów. Dla porównania zamieszczono w tabelach 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 <sup>3</sup>	Stężenie, mol /dm <sup>3</sup>	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
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	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/dm<sup>3</sup>) 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/dm<sup>3</sup>) do prędkości równej  $15,9 \pm 0,2$  cm/s dla stężenia  $1 \cdot 10^{-3}$  M ( $2,04 \cdot 10^{-1}$  g/dm<sup>3</sup>). Porównanie otrzymanych wyników w sposób graficzny w postaci słupków przedstawiono na rysunku 3.



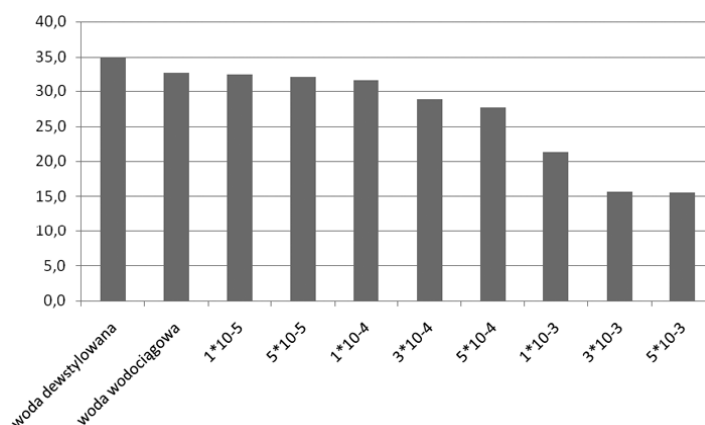
Rys. 3. Prędkości średnie pęcherzyka powietrza w roztworach 1-heksanolu o różnych stężeniach

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/dm<sup>3</sup> 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/dm<sup>3</sup>. Wyniki przedstawione w tabeli 2 zobrazowano w sposób graficzny na rysunku 4. Gdy stężenie roztworu wynosi  $3 \cdot 10^{-3}$  g/dm<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	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

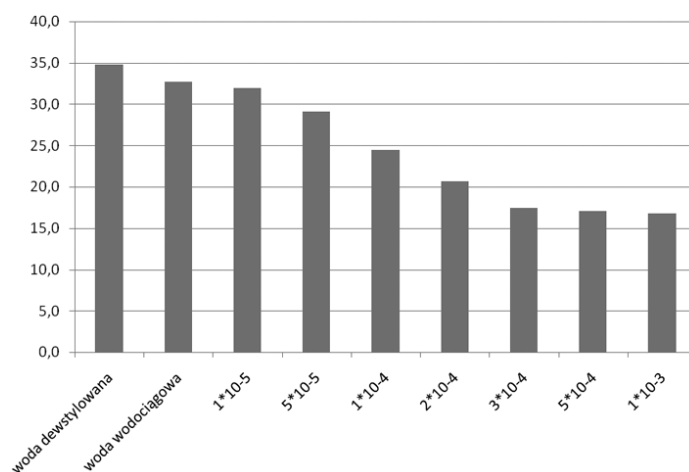
W tabeli 3 zostały przedstawione średnie czasy, średnie prędkości pęcherzyka powietrza oraz ich odchylenia standardowe zmierzone w roztworach montanolu o różnych stężeniach.

Przy najmniejszym badanym stężeniu montanolu  $1 \cdot 10^{-5}$  g/dm<sup>3</sup> 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/dm<sup>3</sup>. Ze wzrostem stężenia prędkość pęcherzyka regularnie maleje. Począwszy od stężenia  $3 \cdot 10^{-4}$  g/dm<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	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.

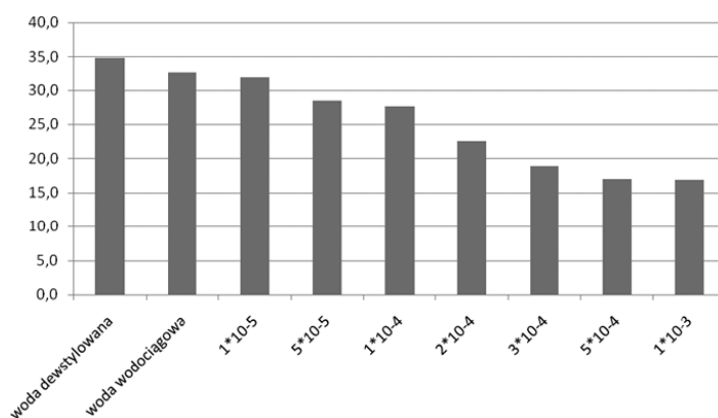
Już przy najmniejszym stężeniu roztworu flotanolu prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się o 0,8 cm/s w porównaniu z wodą wodociągową podobnie jak dla montanolu. Tak samo jak miało to miejsce w przypadku wcześniejszych badanych odczynników prędkość pęcherzyka powietrza zmniejsza się wraz ze wzrostem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

W przypadku stężenia  $1 \cdot 10^{-5}$  g/dm<sup>3</sup> prędkość wynosi  $31,9 \pm 1,2$  cm/s, natomiast po zwiększeniu stężenia do  $1 \cdot 10^{-3}$  g/dm<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	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



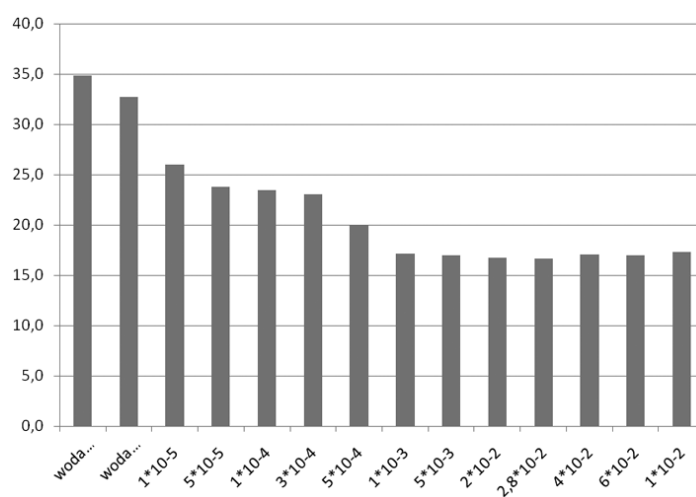
**Rys. 6.** Prędkości średnie pęcherzyków powietrza w roztworach flotanolu o różnych stężeniach



TABELA 5

**Średnie prędkości i odchylenia standardowe dla różnych stężeń centifrothu**

Stężenie, g/dm <sup>3</sup>	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  $16 \text{ cm/s}$  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