ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 71 Górnictwo z.5 1962

JANUSZ LASKOWSKI

BADANIA STABILNOŚCI WODNYCH ZAWIESIN WĘGLOWYCH WOBEC ROZTWORÓW SOLI NIEORGANICZNYCH

Streszczenie: Na tle obserwacji nad zachowaniem się zawiesin ziarn węglowych wobec roztworów soli nieorganicznych przedyskutowano terminy flokulacji i koagulacji.

Oparto się na definicjach Rebindera [1] i Bischoffa [21].

Zgodnie z tymi definicjami obserwowaną agregację pojedyńczych ziarn zawiesiny węglowej w roztworach NaCl, należy traktować jako flokulację.

1. WSTĘP

W literaturze polskiej - jak również i w światowej istnieją rozbieżności co do definicji terminów: flokulacja i koagulacja.

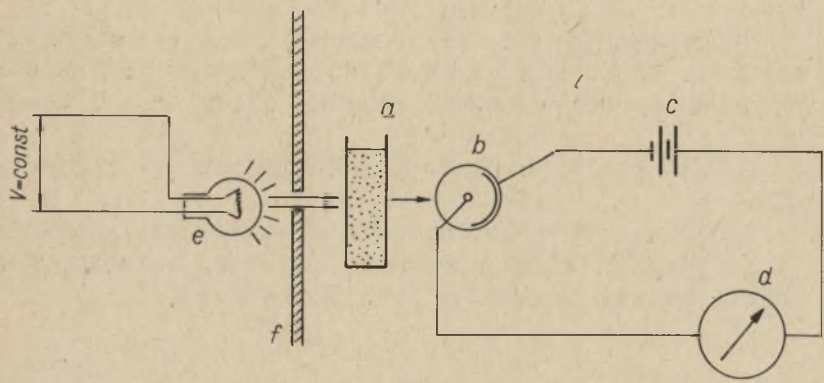
Dopiero Rebinder [1] i jego szkoła wprowadzili ścisłe definicje tych pojęć i wobec pewnych głosów dyskusyjnych odnośnie posługiwania się tymi terminami jako synonimami - przeprowadzili uzasadniony podział.

Równocześnie jednak istnieją pewne przypadki ("graniczne") kiedy dokładne określenie zjawiska na podstawie wprowadzonych przez Rebindera definicji napotyka na trudności. Do takich właśnie należy zaliczyć obserwacje zachowania się zawiesin ziarn węgli kamiennych wobec roztworów soli nieorganicznych - co jest tematem niniejszej pracy.

Celem pracy jest przeanalizowanie pojęć flokulacji i koagulacji w oparciu o definicje Rebindera, na tle własnych doświadczeń nad zachowaniem się zawiesin węglowych wobec roztworów soli nieorganicznych.

2. METODA POSTĘPOWANIA

Badania prowadzono z zawiesinami cząstek określonego węgla w wodnych roztworach. Same obserwacje prowadzono przy wykorzystaniu układu pomiarowego składającego się z: źródła światła, kiuwety, fotokomórki oraz mikroamperomierza połączonych jak na rys.1.



Rys.1. Układ na którym przeprowadzono badania

a - kiuweta z badaną zawiesiną, b - fotokomórka, c - bateria d - mikroamperomierz, e - źródło światła, f - przysłona

Zawiesinę przygotowano przez zamieszanie określonej wagowo ilości ziarn węglowych wąskiej klasy z wodą destylowaną. Przy pomocy pompy próżniowej usuwano powietrze zaadsorbowane na powierzchni ziarn, dodawano określoną ilość roztworu NaCl, mieszano i zawiesinę przelewano do kiuwety fotometru (a na rys.1), zaczynając notować czas i wychylenia mikroamperomierza.
Obserwacje prowadzono przy sporządzaniu zawiesiny zawsze o tej samej koncentracji ciała stałego w określonym roztworze wodnym, zmieniając jedynie stężenie soli nieorganicznych w tym roztworze.

Dla interpretacji otrzymanych wyników poczyniono założenia:

1. Cząstki ciała stałego są zupełnie nieprzeźroczyste i średnio poszczególne ziarna na jednostkę powierzchni posiadają takie same zdolności absorbowania światła.

2. Cząstki zawiesiny są tak duże, że natężenie (ilość) przechodzącego promieniowania J nie zależy od długości fali padającego światła.

3. Roztwór wodny, w którym "zawieszone" są określone ziarna ciała stałego jest całkowicie przeźroczysty.

Przy takich założeniach o przeźroczystości zawiesiny decyduje ilość, a więc koncentracja ciała stałego w zawiesinie. Ilość pojedynczych cząstek ciała stałego zależy od dwu czynników od ich zdolności do łączenia się pomiędzy sobą w większe skupiska - a więc flokulacji, oraz od ich szybkości opadania.

Flokulacja powodując łączenie się pojedynczych cząstek w większe skupiska zmniejsza ilość ν cząstek znajdujących się w zawieszeniu, zwiększając równocześnie ich wymiary. To z kolei zgodnie z prawem Stokesa:

$$u = \frac{2r^2(\delta - \gamma)\, g}{9\eta} \qquad (1)$$

u - szybkość opadania, cm sek^{-1}
r - promień opadającej cząstki, cm
η - lepkość ośrodka, g. cm^{-1} sek^{-1}
δ i γ - gęstość odpowiednia ciała stałego i ośrodka, g cm^{-3}
g - przyspieszenie ziemskie, cm. sek^{-2}

przyspiesza opadanie tych skupisk (flokuł, agregatów).

W przekroju prostopadłym do biegu promieni, powierzchnia zajmowana przez 3 pojedyncze kulki oraz agregat składający się z trzech kulek, może w pewnym ich ułożeniu być taka sama (rys. 2a).

W takim samym przekroju powierzchnia zajmowana przez 5 kulek będzie już jednak zawsze większa niż odpowiednia pow. zajmowana przez agregat z pięciu kulek (rys. 2b).

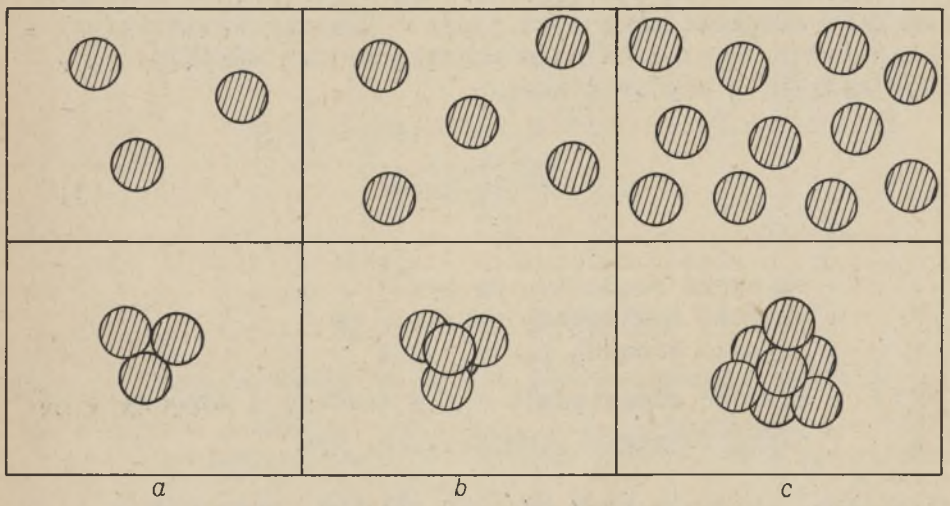
Przy dalszym powiększeniu się agregatu z 5 do 11 kulek (tzn. przy zwiększeniu się stopnia flokulacji), powierzchnia przekroju agregatu w stosunku do odpowiedniej powierzchni 11 pojedynczych kulek znowu zmaleje (rys. 2c).

Stąd wniosek, że przeźroczystość zawiesiny na skutek łączenia się pojedynczych kulek w większe skupiska rośnie, ponieważ maleje procent powierzchni (w przekroju prostopadłym do biegu promieni) zajmowany przez nieprzeźroczyste ciało stałe. Przy agregatach składających się z 5 - 20 pojedynczych

kulek, a więc takich których średni promień w stosunku do promienia r pojedynczej kulki wynosi R = 2r do 3r, szybkość opadania zawiesiny wzrośnie mniej niż 10-krotnie bo:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\frac{2\,R^2(\delta-\gamma)\,g}{g\eta}}{\frac{2\,R^2(\ -\ )\,g}{g\eta}} = 10$$

gdy $R = r\ \sqrt{10}$



Rys.2. Powierzchnia zajmowana w przekroju przez pojedyncze cząstki zawiesiny i cząstki które uległy agregacji

Różnica pomiędzy wielkością powierzchni zajmowanej w przekroju przez pojedyncze kulki, a flokuły składające się z wielu kulek, rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów flokuł. Czym flokuła składa się z większej ilości pojedynczych kulek tym ta różnica jest większa.

Dla naszych przypadków gdy będzie się ona (flokuła) składała maksymalnie z około 20 kulek różnica ta będzie nieznaczna .

Przeźroczystość = $f(\gamma)$ (2)

$\gamma = \varphi$ (stopień flokulacji, szybkość opadania) (3)

Pomijając tę, dla naszych przypadków nieznaczną różnicę (dla cząstek rzeczywistych jak w pomiarach, a więc nie kulek - jeszcze mniejszą), czyli pomijając zmianę przeźroczystości wynikłą ze zmiany stopnia flokulacji otrzymujemy:

$$\text{Przeźroczystość} \approx \xi(\text{szybkość opadania}) \qquad (4)$$

O przeźroczystości świadczy wielkość prądu (w μA) w obwodzie fotokomórki.

Wielkość ta zmienna w czasie i odczytywana w czasie świadczy o zmianie przeźroczystości, a więc o "szybkości opadania".

Otrzymanie prostoliniowych zależności I = f(u') świadczy, że pomiar równocześnie dotyczy flokulacji i szybkości opadania. Przyjmując poprzednie założenia i uproszczenia:

$$u' \approx \frac{\Delta(\mu A)}{\Delta(\tau)} \qquad (5)$$

u' - "szybkość opadania" ziarn zawiesiny

Przedstawiona metoda nie pozwala oczywiście na otrzymanie wyników bezwzględnych. Zmierzone w ten sposób "szybkości opadania" u' zawiesiny są podane w umownych jednostkach w μA/sek i pozwalają jedynie na stwierdzenie zmiany stabilności zawiesiny w badanych warunkach.

3. OPADANIE ZIARN ZAWIESINY

Z chemii koloidów wiadomo, że opadanie cząstki kulistej w cieczy pod działaniem siły grawitacji można opisać równaniem

$$6\pi\eta r u = \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 (\delta - \gamma) g}_{= S} \qquad (6)$$

Oznaczenia symboli jak w równaniu (1).

Siła S pod wpływem której zachodzi opadanie ziarn zawiesiny, nie zmienia się przy zmianie stężenia elektrolitu w granicach, nie zmieniających jeszcze γ. Zmieniał się natomiast będzie już opór ośrodka.

Wraz z wystąpieniem warstwy dyfuzyjnej i potencjału na granicy faz: powierzchnia poślizgu ziarna ciała stałego - roztwór, ze zmianą stężenia elektrolitu zmieniać się będzie lepkość warstw cieczy, bezpośrednio stykających się z powierzchnią poślizgu ziarna [2].

Według Smuluchowskiego [3] po powstaniu w międzyfazie warstwy podwójnej, całkowita lepkość zawiesiny określona jest wzorem:

$$\eta_s = \eta \left\{ 1 + \frac{5v}{2V} \left[1 + \frac{1}{X\eta r^2} \left(\frac{\zeta D}{2\pi} \right)^2 \right] \right\} \qquad (7)$$

v - objętość ciała stałego
V - objętość zawiesiny
X - przewodnictwo właściwe roztworu
D - stała dielektryczna
ζ - potencjał elektrokinetyczny ziarn zawiesiny
η - lepkość roztworu

W dalszym ciągu pracy przez η_a oznaczam całkowitą lepkość bezpośrednio w sąsiedztwie cząstek zawiesiny, związaną z wystąpieniem warstwy dyfuzyjnej.

W roztworze o odpowiednim stężeniu elektrolitu [4-6] a więc przy $\zeta \cong 0$ cząstka napotykając na opór $6\pi\eta r$ opadać będzie z szybkością u_o, w roztworach rozcieńczonych (lub np. w wodzie destylowanej) cząstka napotyka na opór $6\pi\eta_a r$ i opadać będzie z mniejszą szybkością u.

$$\frac{u_o}{u} = \frac{6\pi\eta_a r}{6\pi\eta r} \qquad (8)$$

Cząstka ziarna zawiesiny opadając z szybkością u w rozcieńczonym roztworze napotyka na opór $6\pi\eta_a r u$. Składać się na niego będzie opór mechaniczny ośrodka $6\pi\eta r u$ oraz opór elektrolepkości ośrodka $A E \sigma$ (A - powierzchnia ziarna) ponieważ niesie nabój $A\sigma$ i porusza się na przekór spadku potencjału E [2]

stąd: $$6\pi\eta_a r u = 6\pi\eta r u + 4\pi r^2 E\sigma \qquad (9)$$

a zatem:

$$\eta_a = \eta + \frac{2 r \sigma E}{3 u} \qquad (10)$$

Analogicznie do równania (13) można napisać:

$$F u_o = F u + A E \sigma \qquad (11)$$

Według Eltona, jeżeli cząstki noszą ładunek σ na jednostkę powierzchni, to w czasie ich opadania ustala się spadek potencjału:

$$E = \frac{A N \sigma u}{X} \qquad (12)$$

N - liczba cząstek na cm^3 zawiesiny

χ - przewodność właściwa zawiesiny

Z kombinacji równania (12) z podstawionym z równań (11) i (6):

$$F = \frac{m}{u_o} \left(1 - \frac{\gamma}{\delta}\right) g$$

i po podstawieniu nowych symboli M (masa cząstek na cm^3 zawiesiny) oraz A_o (powierzchnia właściwa na 1 gram proszku) otrzymujemy:

$$\sigma^2 = \frac{g (u_o - u) (\delta - \gamma)}{M A_o^2 u u_o \delta} \qquad (13)$$

Potencjał ζ określa wtedy równanie [7]:

$$\sigma = \left(\frac{2 n D k T}{\pi}\right)^{1/2} \sin h \left(\frac{z e \zeta}{2 k T}\right) \qquad (14)$$

n - liczba ładunków określających jony o wartościowości z na ml.

k - stała Boltzmana

e - ładunek elektronu

T - temperatura absolutna, °K.

gdy $\frac{e\zeta}{2kT} \ll 1$ to jest gdy $\zeta < 50$ mV można przyjąć

$$\sin h\left(\frac{e\zeta}{2kT}\right) = \frac{e\zeta}{2kT} \tag{15}$$

Dla układu jonów o różnej wartościowości [4]:

$$\sigma = \left[\frac{zkT}{2\pi}\right]^{1/2}\left[\sum n_i\left(e^{-z_i F\zeta RT} - 1\right)\right]^{1/2} \tag{16}$$

gdzie n_i jest liczbą jonów wartościowości z_i na ml.

Łącząc równanie (10) z równaniem Stokesa możemy dojść do prostej zależności na podwyższenie lepkości w warstwie podwójnej [8]:

$$\eta_a - \eta = \frac{2r\sigma E}{3u} = \frac{2r^2(\delta-\gamma)}{9}\left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u_o}\right) \tag{17}$$

Przedstawione wzory pokazują, że zmiana stężenia jonów w roztworze, powodując zmiany wielkości potencjału elektrokinetycznego ζ powoduje zmianę efektu elektrolepkości i stąd szybkości opadania ziarn zawiesiny. Metoda powyższa była użyta przez wielu badaczy [8-10] dla wyznaczenia wielkości potencjału ζ dla różnych materiałów, dając powtarzalne wyniki.

Po przekroczeniu pewnej krytycznej granicy (związanej z wystąpieniem krytycznego potencjału elektrokinetycznego (Eilers-Korff [11]) nastąpi takie zwężenie solwatowanej warstwy dyfuzyjnej stabilizującej zawiesinę, że możliwa już będzie jej koagulacja, a więc dalsze gwałtowne przyspieszenie opadania powstałych z pojedynczych ziarn agregatów.

4. STABILNOŚĆ UKŁADÓW LIOFOBOWYCH

Kryterium koagulacji koloidów liofobowych zostało podane przez Eilersa i Korffa [11] w postaci równania:

$$\frac{\zeta_c^2}{K} = C = \text{const} \tag{18}$$

ζ_c - krytyczny potencjał elektrokinetyczny

K - $10^{7,364}\sqrt{\sum(c_i z_i^2)}$

c - koncentracja jonów

z - wartościowość jonów

Z równania Debaya-Hückela podającego efektywną grubość warstwy podwójnej otrzymujemy (przy temperaturze 25°C i gdy rozpuszczalnikiem jest woda):

$$d = \frac{4.31 \cdot 10^{-8}}{(\sum c_i z_i^2)^{1/2}} = \frac{1}{K} \tag{19}$$

Jak z tego widać równanie 18 można napisać w postaci:

$$\zeta_c^2 \cdot d = C = \text{const.} \tag{20}$$

Według Dieriagina [12] gdy w równaniu Eilersa-Korffa ζ_c wyrazi się w miliwoltach wtedy $C \approx 10^{-3}$, gdy ζ_c w jednostkach c.g.s. wtedy $C \approx 10^{-14}$.

Przekształcając dalej to równanie Dieriagin [12] podaje ostatecznie go w postaci:

$$\frac{A}{D\ d\ \psi_1} = \text{const} \tag{21}$$

A - stała dyspersyjnego oddziaływania, stała Hamakera.

ψ - potencjał powierzchni (pełny skok potencjału wywołany przez elektryczny ładunek powierzchniowy).

Rozpatrując koagulację Dieriagin wyodrębnia dwa jej typy:

1) koagulacja przy obniżeniu potencjału powierzchni poniżej krytycznego ψ_c

2) koagulacja przy zawężeniu warstwy podwójnej przez zwiększenie koncentracji jonów elektrolitu wyżej wartości krytycznej.

Rozpatrując oba te typy razem i przyjmując:

$$\varphi_2 \gg 1 \gg \varphi_1 \qquad \varphi_1 = z_1 b \psi_1 \qquad \varphi_2 = z_1 b \psi_2$$

gdzie:

$$b = \frac{e}{kT} = \frac{F}{RT}$$

ostatecznie wyprowadził wzór:

$$\frac{A}{D\,d\,\psi_1^2} = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{2}{1+\beta}}\,\ln^3\left(\frac{K\,kT}{z_1 \cdot e\psi_1}\right) \qquad (22)$$

$$\beta = \frac{z_2}{z_1} \qquad \text{gdy } \beta = 1 \quad K = 8$$

Otrzymane równanie jest zbliżone do równania Eilersa-Korffa podającego warunki łączenia się dwóch cząstek posiadających taki sam potencjał powierzchni ψ_1. Przy małych ψ_1 prawa część równania Dieriagina daje większe wyniki niż równanie Eilersa-Korffa (gdzie jest ono rzędu 1) dlatego krytyczny potencjał rozpoczęcia koagulacji będzie niższy w wypadku symetrycznym (równanie Eilersa-Korffa).

W równaniach Dieriagina występuje mimo niesymetryczności (tzn. dwie cząstki posiadają niejednakowe potencjały ψ_1 i ψ_2) (tylko potencjał ψ_1 ponieważ udowodniono, że siły odpychania zależą od potencjału powierzchni o mniejszym ładunku.

5. KOAGULACJA I FLOKULACJA

Powszechnie wprowadzenie terminu flokulacji przypisywane jest Freundkichowi (od słowa flocken - kłaczkowanie). Pierwsze artykuły na temat flokulacji ukazały się już przeszło 30 lat temu [13, 14] jednak do dziś tylko nieliczni z autorów pisząc o flokulacji i podając jej nowe praktyczne rozwiązania (najczęściej związane z klarowaniem wód przemysłowych), oraz proponując wprowadzenie nowych odczynników flokulacyjnych, określili co przez to pojęcie rozumieją i w jakim stosunku pozostaje ono do bardziej znanego i wcześniejszego w nauce terminu - koagulacji [15-19]. Natomiast na ogół jednoznacznym określeniem był "odczynnik flokulacyjny" (flokulator) przez który rozumiemy najczęściej związek, którego zastosowanie prowadząc do kłaczkowania w efekcie wywołuje przyspieszenie sedymentacji.

Łączenie się pojedynczych ziarn w agregaty, prowadzi do zmniejszenia czynnej powierzchni ciała rozproszonego (zwiększając równocześnie średnicę takich nowo utworzonych "ziarn") a zatem do zmniejszenia tarcia pomiędzy powierzchnią mineralną a roztworem i w konsekwencji do przyspieszenia opadania. Ten proces łączenia ziarn pojedynczych zawiesiny w agregaty dla przyspieszenia sedymentacji, określany był najczęściej terminem flokulacja.

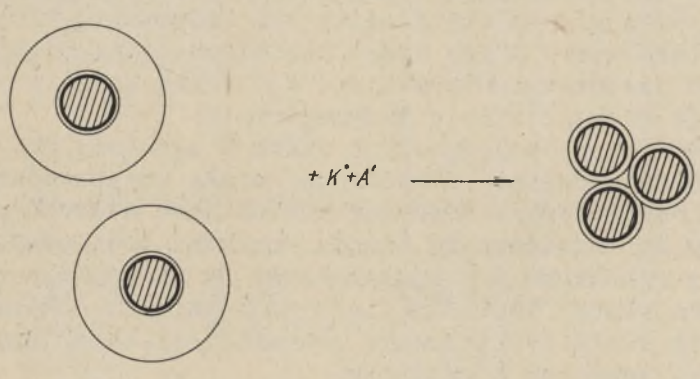
Do ostatnich lat w literaturze dawał się zauważyć brak jednoznacznych definicji koagulacji i flokulacji [13-19].

Jednoznaczne i ogóle definicje obu tych procesów: flokulacji i koagulacji zostały podane w 1948 r. przez P.A. Rebindera [1].

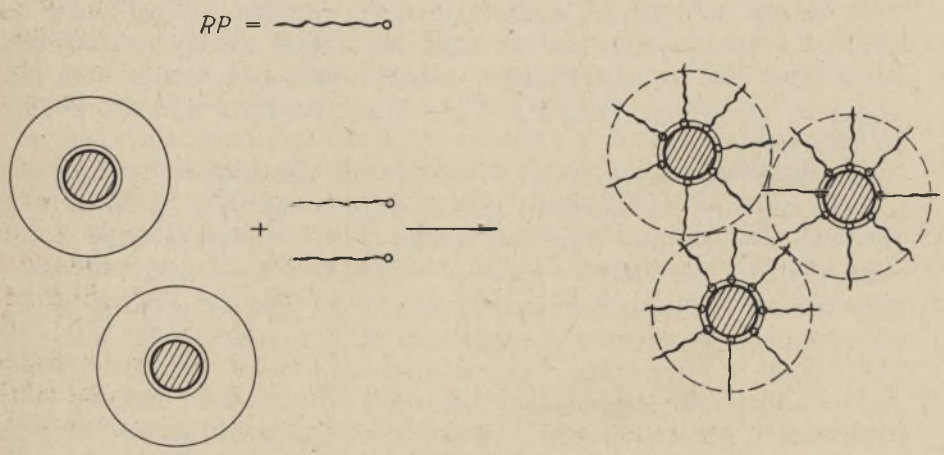
W pracy tej autor analizując oba wspomniane procesy wyszedł do ich mechanizmu. W obu wypadkach skutek ostateczny jest taki sam - pojedyncze ziarna zawiesiny łączą się w większe agregaty. Różnica leży w przyczynie wywołującej oba te procesy.

Na powierzchni ziarna mineralnego znajdującego się w roztworze występuje warstwa adsorpcyjna, dalej w głąb roztworu warstwa dyfuzyjna. Warstwa dyfuzyjna w skład której wchodzą obok drobin ośrodka (w naszym wypadku wody) przeciwjony tym mocniej hydratowane im dalej znajdują się od powierzchni mineralnej, odgrywa rolę stabilizatora zawiesiny [20]. Dodatek jonów elektrolitu tj. zwiększenie jego stężenia, powoduje zawężenie warstwy dyfuzyjnej i równocześnie zmniejszenie hydratacji przeciwjonów. Maleje stabilność zawiesiny, poprzez już odpowiednio cienką warstwę podwójną możliwe jest łączenie się ziarn pomiędzy sobą, na skutek czego zawiesina zaczyna koagulować.

Wyobraźmy sobie teraz zawiesinę taką samą jak poprzednio, zamiast elektrolitu dodajemy związek organiczny RP adsorbowany przez powierzchnię ziarn zawiesiny, posiadający apolarny, węglowodorowy człon R. Związek ten po zorientowanym zaadsorbowaniu się na powierzchni ziarn zawiesiny, wywoła hydrofobizację nowo utworzonej powierzchni i w efekcie łączenie się pojedynczych ziarn zawiesiny ze sobą, poprzez węglowodorowe człony R.



Rys.3. Schemat koagulacji

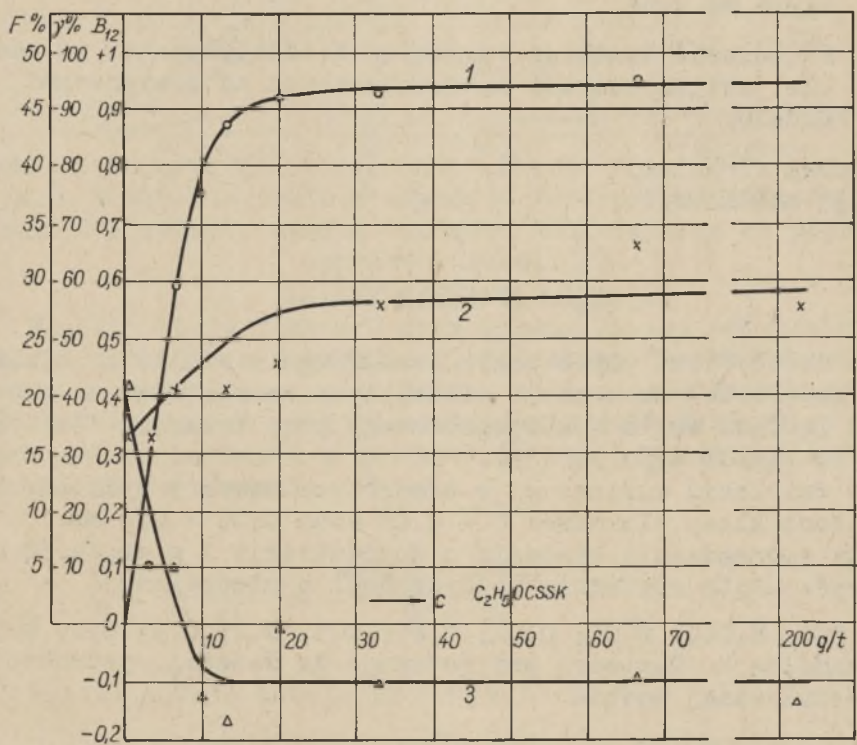


Rys.4. Schemat flokulacji

Koagulacja zachodzi więc - bo zniknie przyczyna (stabilizująca warstwa dyfuzyjna) przeszkadzająca w łączeniu się ziarn w większe agregaty. To połączenie się w agregaty nie będzie jednak mocnym.

Flokulacja - bo zaistniały warunki poprzez powstanie nowej hydrofobnej powierzchni węglowodorowej, sprzyjające łączeniu się pojedynczych ziarn w większe skupiska, właśnie poprzez te hydrofobne grupy. Tak więc proces ten związany ze zwiększeniem kąta skrajnego Θ (charakteryzującego zwilżalność) musi równolegle wywoływać polepszenie procesu flotacji zawiesiny, przy obecności w ośrodku pęcherzyków powietrza.

Rozważania swoje poparł Rebinder doświadczeniami flokulacji i flotacji galeny (PbS) ksantogenianem etylowo-potasowym.



Rys.5. Zestawienie flotacji, flokulacji i zwilżalności powierzchni galeny wobec roztworu ksantogenianu etylowo-potasowego [1]

1 - wychód koncentratu flotacji γ%, 2 - flokulacja F% (F% - procentowa zawartość flokuł składających się z 5 i więcej ziarn w stosunku do całej ilości ziarn ciała stałego w zawiesinie), 3 - zwilżalność $B_{12} = \cos \Theta_{12}$

Mimo wprowadzenia jednoznacznych definicji, zagadnienia te są w dalszym ciągu dyskutowane do dzisiaj.

W pracach badaczy radzieckich stosuje się raczej nomenklaturę jednoznaczną, opartą na cytowanej publikacji Rebindera.

Na tym miejscu należy jeszcze wspomnieć o ciekawych badaniach Bishoffa [21]. Powiązał on w swoich badaniach zjawiska flokulacji, flotacji i zmiany zdolności do rozdrabniania pod wpływem adsorpcji związków powierzchniowo-czynnych.

Brak oddziaływania powierzchni mineralnej z drobinami ośrodka prowadzi do usuwania tych drobin z powierzchni w miejscach stykania się cząstek minerałów ze sobą, czyli do flokulacji. Dla rozerwania takich sflokulowanych cząstek potrzeba siły równej podwójnej wielkości ich napięcia powierzchniowego.

Autor rozróżnia dwa typy flokulacji:

1) flokulacja przy bezpośrednim stykaniu się powierzchni ziarn ze sobą,

2) flokulacja mostkowa wynikając z oddziaływania na siebie jakichś członów zaadsorbowanych na powierzchni drobin.

Proces flokulacji określa jako specjalny przypadek flokulacji mostkowej.

6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

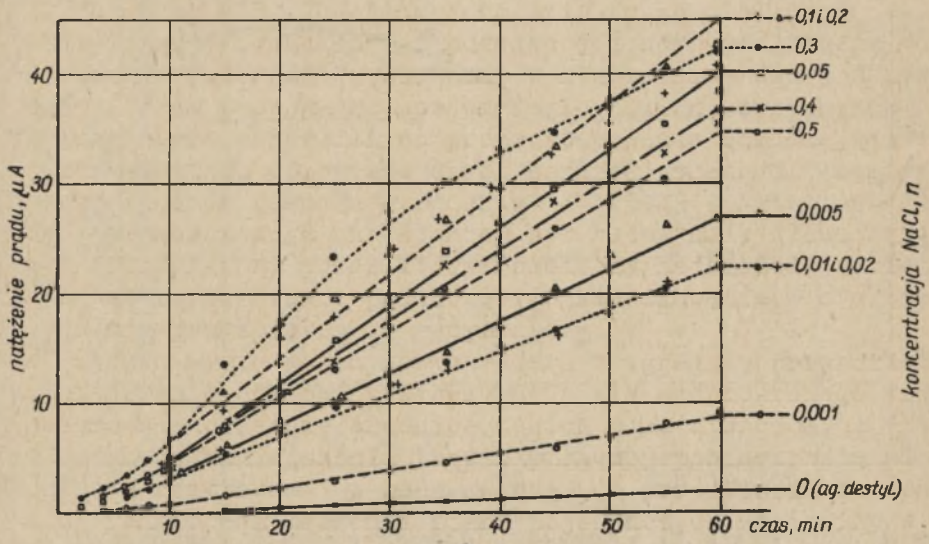
Do doświadczeń użyto węgla kamiennego o możliwie najniższej zawartości substancji mineralnych korzystając z produktu Zakładu Węgla Niskopopiołowego przy koksowni "Zaborze". Jest to węgiel typu 34 [22].

Po zmieleniu suszono go w atmosferze azotu i wydzielono na sitach klasy ziarnowe: 0 - 0,06 oraz 0,06 - 0,2 mm.

Dla sporządzania zawiesin o koncentracji 1 g węgla/50 ml roztworu, użyto roztworów wodnych NaCl o stężeniach:

0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4;,0,5 normalnych. Roztwory przygotowano na świeżej, jednokrotnie destylowanej wodzie.

Po przygotowaniu zawiesiny o podanej koncentracji (wielkość ziarn Ø - 0,06 mm) w danym roztworze, po dokładnym zamieszaniu i odpowietrzeniu, umieszczono ją w kiuwecie (a rys.1) oraz notowano wskazania mikroamperomierza w obwodzie fotokomórki.



Rys.6. Natężenie prądu w obwodzie fotokomórki jako funkcja czasu dla różnych stężeń roztworu NaCl (wykres na podstawie wyników z tabeli I)

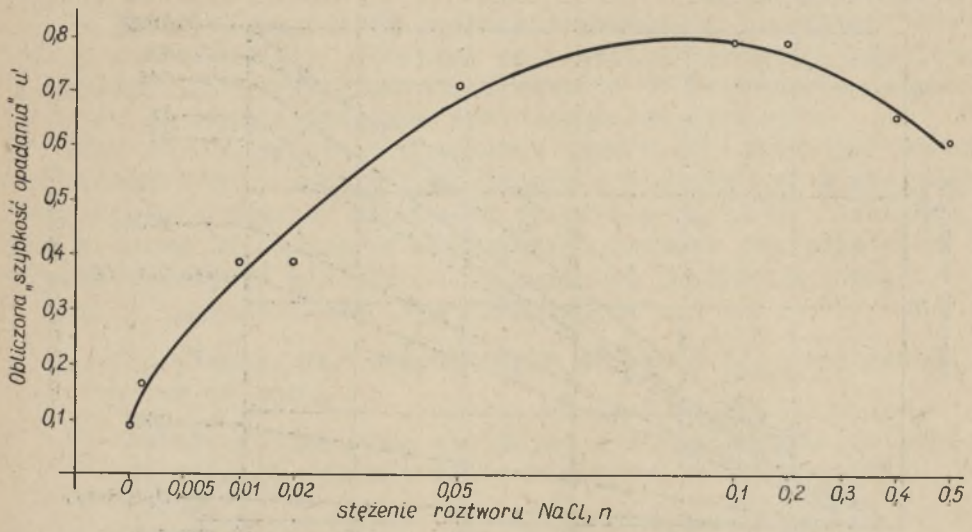
Wyniki podaje tabela I oraz rys.6. Na tej podstawie przy założeniach jak w rozdziale 2, obliczono "szybkość opadania" u' ziarn zawiesiny w roztworach o różnych stężeniach solanki. Dla obliczenia u' dla poszczególnych stężeń roztworu NaCl podstawiono wartości z prostych na rys.6 (punkty dla 10 i 60 minut) do równania:

$$u' \approx \frac{\Delta(\mu A)}{\Delta(\tau)} = \frac{\mu A_{60} - \mu A_{10}}{60 - 10} \qquad (23)$$

Wyniki podaje tabela II i rys.7.

W czasie pomiaru równolegle zachodzą następujące procesy: zwiększenie szybkości opadania pojedynczych ziarn związane z obniżeniem efektu elektrolepkości, oraz przy znaczniejszym obniżeniu ζ (poniżej wartości krytycznych) łączenie się pojedynczych ziarn w agregaty, to z kolei dalej zwiększa

szybkość opadania ziarn zawiesiny. Nieznaczne obniżenie "szybkości opadania" zawiesiny przy 0,4 - 0,5 n stężeniach roztworu NaCl, może być wywołane powtórnym podwyższeniem dyspersyjności lub podwyższeniem lepkości roztworu.



Rys.7. Obliczone na podstawie danych z rys.6 "szybkości opadania" zawiesiny u' dla roztworów o różnych stężeniach NaCl

Dla wytłumaczenia zachodzących na powierzchni ziarn węglowych zjawisk w środowisku elektrolitów przeprowadzono również tzw. "solną" flotację [23, 24] w laboratoryjnej maszynce typu pneumatyczno-mechanicznego.

Flotację prowadzono w takich samych roztworach NaCl jak i obserwacje szybkości opadania, nie stosując dodatkowych odczynników.

200 g porcje takiego samego jak w poprzednich doświadczeniach węgla o uziarnieniu 0,2 - 0,6 mm wsypywano do odpowiednich roztworów NaCl w komorze maszynki flotacyjnej. Po 1 minutowym mieszaniu wirnikiem flotownika, przepuszczano powietrze zbierając w ciągu 2 min łącznie jeden koncentrat. Wychody koncentratu dla różnych stężeń solanki podaje tabela III i rys.8.

Widać na nim wzrost ilości koncentratu przy wzrstających stężeniach solanki. Świadczy to o rosnącej pod wpływem jonów NaCl hydrofobizacji powierzchni ziarn węglowych. Równocześnie przesunięcie maksimów na krzywych flotacji i "szybkości opadania" u' (rys.9) potwierdza fakt, że sole nieorga-

Tabela I

Wielkość prądu w obwodzie fotokomórki w przeprowadzonych pomiarach

0 n roztwór NaCl (aqua destylata)						0,001 n roztwór NaCl					
Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA				Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA			I	II	III	Średnia μA
1	2	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-
2	4	-	-	-	-	2	4	0,2	0,2	0,1	0,2
3	6	-	-	0,1	-	3	6	0,6	0,6	0,2	0,5
4	8	-	-	0,2	-	4	8	0,9	0,8	0,4	0,7
5	10	0,1	-	0,3	0,1	5	10	1,0	0,9	0,6	0,8
6	15	0,1	-	0,7	0,3	6	15	1,9	1,8	1,0	1,6
7	20	0,2	0,1	1,1	0,5	7	20	3,0	2,5	1,2	2,2
8	25	0,3	0,2	1,5	0,7	8	25	4,0	3,0	1,6	2,9
9	30	0,4	0,2	1,8	0,8	9	30	5,5	3,1	2,0	3,9
10	35	0,5	0,3	2,1	1,0	10	35	6,5	3,9	2,5	4,3
11	40	0,8	0,5	2,5	1,3	11	40	8,0	4,9	2,9	5,3
12	45	0,9	0,5	2,8	1,4	12	45	9,5	5,1	3,1	5,9
13	50	1,0	0,6	3,1	1,6	13	50	11,3	5,8	3,6	6,9
14	55	1,0	0,6	3,6	1,7	14	55	13,9	6,2	3,9	8,0
15	60	1,1	0,7	3,9	1,9	15	60	15,7	7,2	4,5	9,1

c.d. Tablicy I

0,005 m roztwór NaCl						0,01 n roztwór NaCl					
Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA				Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA			I	II	III	Średnia μA
1	2	0,6	0,4	2,6	1,2	1	2	0,2	0,2	1,5	0,6
2	4	0,9	1,0	4,1	2,0	2	4	0,5	0,9	2,1	1,2
3	6	1,6	1,5	5,4	2,8	3	6	0,9	1,5	3,0	1,8
4	8	2,2	1,8	6,5	3,5	4	8	1,1	2,1	3,9	2,4
5	10	2,6	2,0	7,3	4,0	5	10	1,3	3,0	4,5	2,9
6	15	4,9	3,8	10,3	6,3	6	15	2,8	5,7	7,7	5,4
7	20	6,8	4,8	13,9	8,5	7	20	3,7	7,9	10,1	7,2
8	25	9,0	5,7	16,9	10,5	8	25	6,2	10,1	12,4	9,6
9	30	11,4	7,0	19,7	12,7	9	30	7,6	13,6	14,3	11,8
10	35	14,5	8,2	21,7	14,8	10	35	8,1	16,2	16,8	13,7
11	40	16,5	9,5	25,1	17,0	11	40	9,1	19,0	17,5	15,2
12	45	19,0	9,8	32,8	20,5	12	45	9,8	21,0	18,9	16,6
13	50	23,0	13,0	34,1	23,4	13	50	10,4	22,6	23,8	18,9
14	55	28,0	15,0	35,2	26,1	14	55	11,0	26,2	24,1	20,4
15	60	29,0	15,2	35,6	26,6	15	60	12,0	27,4	26,8	22,1

c.d. Tablicy I

0,02 n roztwór NaCl						0,05 n roztwór NaCl					
Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA				Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA			I	II	III	Średnia μA
1	2	0,8	1,2	-	0,7	1	2	0,5	1,0	0,1	0,5
2	4	1,7	2,0	0,5	1,4	2	4	1,1	1,8	0,7	1,2
3	6	2,2	3,1	0,9	2,1	3	6	1,9	3,2	1,0	2,0
4	8	2,7	4,1	1,2	2,7	4	8	2,8	4,7	1,6	3,0
5	10	3,2	4,9	1,7	3,3	5	10	3,9	6,3	2,0	4,1
6	15	5,8	8,0	3,0	5,6	6	15	7,0	11,8	4,6	7,8
7	20	7,8	10,6	4,2	7,5	7	20	12,0	14,0	7,1	11,0
8	25	9,5	15,5	5,7	10,2	8	25	16,2	21,5	8,9	15,5
9	30	11,2	16,9	6,9	11,7	9	30	22,3	24,3	12,1	19,6
10	35	13,0	18,6	7,9	13,2	10	35	27,8	29,4	14,0	23,7
11	40	15,0	20,0	8,8	14,6	11	40	31,5	31,2	16,5	26,4
12	45	16,5	21,6	11,0	16,4	12	45	33,6	34,4	19,8	29,3
13	50	17,8	24,2	12,1	18,0	13	50	39,0	37,9	22,9	33,3
14	55	22,0	26,2	13,9	20,7	14	55	40,2	41	24,8	35,3
15	60	25,6	27,8	16,0	23,1	15	60	44,2	43,3	27,7	38,4

c.d. Tablicy I

0,1 n roztwór NaCl						0,2 n roztwór NaCl					
Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA				Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA			I	II	III	Średnia μA
1	2	0,6	0,8	0,9	0,8	1	2	0,6	1,0	0,5	0,7
2	4	1,8	1,8	1,8	1,5	2	4	1,1	2,0	1,5	1,5
3	6	2,0	2,4	2,9	2,4	3	6	2,0	2,8	2,7	2,5
4	8	3,0	3,2	4,0	3,4	4	8	2,9	4,2	3,3	3,5
5	10	4,1	4,5	5,0	4,5	5	10	4,0	5,6	5,5	5,0
6	15	8,5	9,5	9,9	9,3	6	15	8,0	13,7	11,8	11,2
7	20	12,5	13,0	15,0	13,5	7	20	13,0	16,1	18	16,4
8	25	16,2	17,4	20,0	17,9	8	25	17,6	20,8	20,5	19,6
9	30	20,5	21,5	27,8	23,3	9	30	20,2	26,0	24,2	23,5
10	35	24,5	25,8	30,2	26,8	10	35	23,5	29,6	27,0	26,7
11	40	28,4	29,8	30,9	29,7	11	40	25,5	33,2	31,0	29,9
12	45	32,5	33,6	32,6	32,9	12	45	30,2	36,0	33,7	33,3
13	50	36,8	36,0	33,5	35,4	13	50	34,2	40,6	37,0	37,3
14	55	40,0	38,2	36,1	38,1	14	55	37,8	44,7	38,8	40,4
15	60	43,9	41,5	37,1	40,8	15	60	41,2	48,0	38,5	42,6

c.d. Tablicy I

0,3 n roztwór NaCl						0,4 n roztwór NaCl					
Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA				Lp.	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA			I	II	III	Średnia μA
1	2	0,3	2,5	1,0	1,3	1	2	0,2	0,4	1,5	0,7
2	4	0,8	4,4	2,0	2,4	2	4	1,0	1,1	2,0	1,4
3	6	1,6	5,9	3,1	3,5	3	6	1,5	1,9	2,5	2,0
4	8	2,3	8,0	4,4	4,9	4	8	2,4	2,8	3,5	2,9
5	10	3,4	10,3	5,9	6,5	5	10	3,2	4,1	4,5	4,3
6	15	7,8	20,8	12,0	13,5	6	15	7,0	9,0	8,4	8,1
7	20	10,2	23,8	16,9	17,0	7	20	10,0	11,2	12,0	11,1
8	25	13,8	29,8	27,8	23,1	8	25	13,0	13,8	13,2	13,3
9	30	17,9	33,2	31,0	27,4	9	30	16,2	18,0	22,1	18,8
10	35	20,2	37,1	32,2	30,2	10	35	20,1	21,8	25	22,3
11	40	24,8	40,4	34,0	33,1	11	40	23,0	24,0	26,8	24,6
12	45	25,4	42,2	36,6	34,7	12	45	28,0	27,5	28,8	28,1
13	50	28,2	46,0	38,0	37,4	13	50	30,3	28,9	31,6	30,3
14	55	31,2	49,3	39,7	40,1	14	60	34,2	31,2	33,3	32,9
15	60	34,0	52,0	40,2	42,1	15	60	37,0	33,8	35,0	35,3

c.d. Tablicy I

Lp.	0,5 n roztwór NaCl				
	Czas min.	Wyniki trzech serii pomiarów μA			
		I	II	III	Średnia μA
1	2	-	0,3	2,5	1,4
2	4	0,2	1,0	3,4	1,5
3	6	0,9	1,6	4,7	2,4
4	8	1,8	2,3	5,5	3,2
5	10	2,0	3,8	7,4	4,4
6	15	3,7	7,9	12,0	7,9
7	20	6,0	10,5	15,0	10,5
8	25	7,4	13,8	17,8	13,0
9	30	9,8	18,8	22,3	16,9
10	35	11,8	22,2	27,2	20,4
11	40	14,0	26,0	30,0	23,3
12	45	16,9	29,2	31,3	25,8
13	50	18,4	32,5	34,0	28,3
14	55	20,2	36,5	34,8	30,5
15	60	22,4	40,5	36,7	36,6

Tablica II

Obliczone "szybkości opadania" ziarn zawiesiny "u" w zależności od stężenia roztworu NaCl

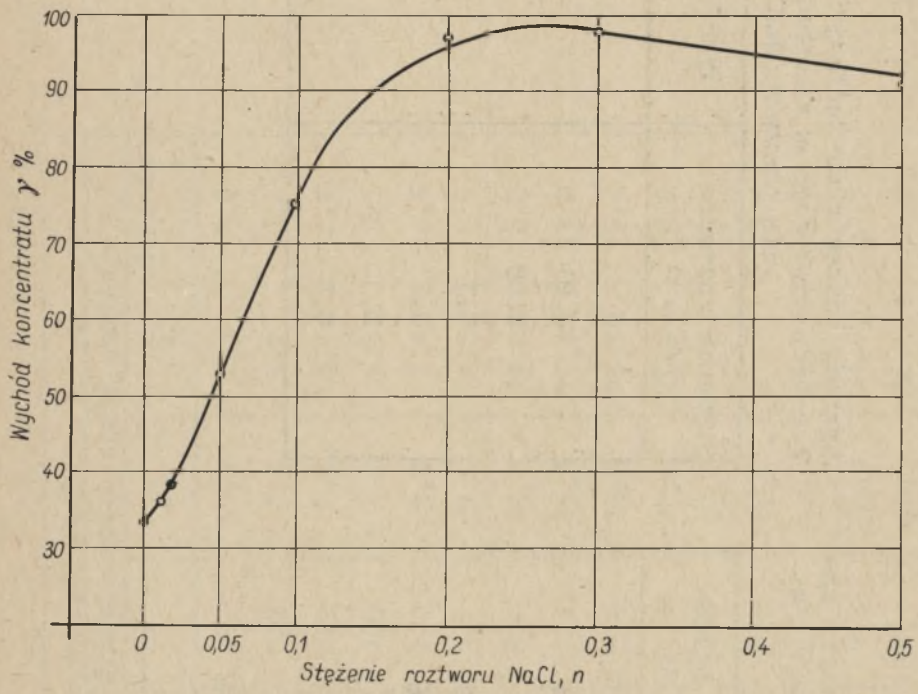
Stężenie roztworu NaCl, n	"Szybkość opadania" u'
0	0,0875
0,001	0,164
0,005	0,58
0,01	0,386
0,02	0,386
0,05	0,71
0,1	0,79
0,2	0,79
0,4	0,656
0,5	0,61

Tablica III

Wychody koncentratu "solnej" flotacji węgla bezpopiołowego w zależności od stężenia roztworu NaCl

Stężenie roztworu NaCl, n	Wychód koncentratu %
0	33,5
0,01	36,0
0,05	52,5
0,1	75,0
0,2	96,5
0,3	97,0
0,5	90,25

niczne w procesie solnej flotacji działają podwójnie: zwiększają hydrofobowość powierzchni spełniając rolę kolektora oraz zwiększają pianotwórczość ośrodka zastępując środki powierzchniowe aktywne [25].

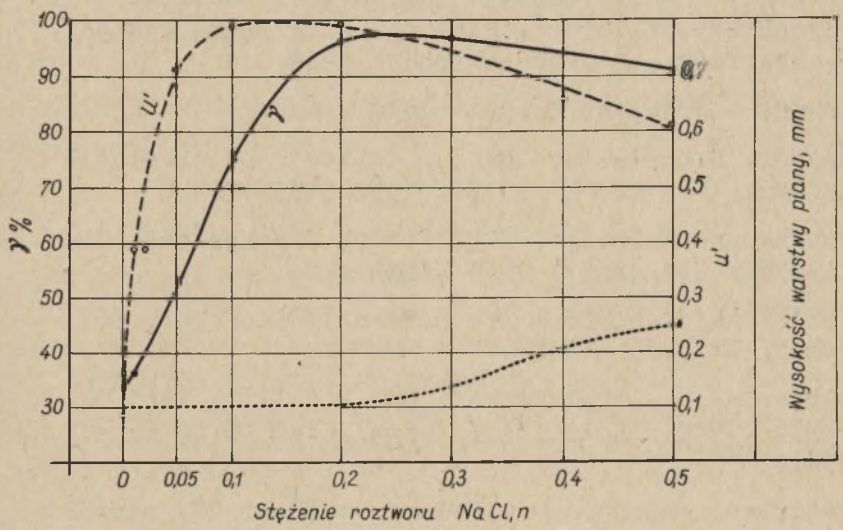


Rys.8. Wychody koncentratu γ% "solnej" flotacji węgla bezpopiołowego, dla różnych stężeń roztworu NaCl (na podstawie danych z tabeli III)

Zestawienie razem na rys.9 "szybkości opadania", wychodów koncentratów przy solnej flotacji i panotwórczości roztworów NaCl [23] pozwala wnioskować, że flotacja zachodzi najefektywniej wtedy, gdy dochodzi do pewnego łączenia się ziarn pojedynczych w skupiska. Pozwala również stwierdzić, że zaobserwowane łączenie się ziarn zawiesiny węglowej w roztworach elektrolitów, zgodnie z definicją Rebindera, należy traktować jako flokulacje.

Występuje tu pełna analogia do klasycznej flokulacji opisanej przez Rebindera. Tam dodawano do roztworu węglowo-

dory, które po zorientowanej adsorpcji na powierzchni ziarn ciała stałego wywoływały łączenie się ich pomiędzy sobą przez zaadsorbowane, hydrofobne człony węglowodorowe; tu dodatkiem elektrolitu "rozluźnia" (usuwa) się wodną otoczkę występującą na powierzchni ziarn węglowych, a więc na powierzchni różnych węglowodorów aromatycznych, umożliwiając łączenie się pojedynczych ziarn ze sobą poprzez te również hydrofobne, węglowodorowe człony powierzchni. Jest to również zupełnie zgodne z definicją flokulacji wprowadzoną przez Bishoffa.



Rys. 9. Zestawienie "szybkości opadania" u' wychodów koncentratu γ%, oraz pianotwórczości roztworu NaCl [23]

Autor składa podziękowania Prof. dr Z. Sokalskiemu za wniesione poprawki i uwagi.

LITERATURA

[1] P.A.Rebinder - "Znaczenije flokulacji i pienoobrazowanija w prociesach fłotacjonnogo obogaszczenija", Rol gazow i reagentow w prociessach fłotacji, Izd. AN SSSR Moskwa 1950.

[2] G.A.H.Elton - Proc.Roy.Soc., 194 A, 259. 275 (1948); 197 A, 568 (1949); J.Chem.Phys., 13, 1317 (1951).

[3] M.Smoluchowski - Kolloid-Z., 18, 190 (1916).

[4] C.I.Diulin, G.A.Elton, J.Chem.Soc. 286 (1952); 1168 (1953); 2099 (1953).

[5] G.A.H.Elton, F.G.Hirschler - J.Chem.Soc., 2953 (1952).

[6] D.P.Benton, G.A.H.Elton - J.Chem.Soc., 2099(1953).

[7] E.J.Verwey and J.Overbeek - "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier Publishing Company. INC, New York - Amsterdam-London 1948.

[8] J.Spurny - Rudy, nr 8, 282 (1958).

[9] J.Spurny, B.Dobias und Hejl - Collect. of Cheslovak Chem.Com., Vol 22, Nr 5, str.1530 (1957)..

[10] S.Spurny und B.Dobias - Collect of Chechoslovak Chem. Com., Vol. 24, Nr 11, 3663 (1959).

[11] E.Eilers and T.Korff - Trans.Faraday Soc., Vol.36, Part 1, str.229 (1940).

[12] B.W.Dieriagin - Trans.Farady Soc., Vol.36, Part 7 str.730 (1940); Kołłoidnyj Żurnal, tom 16 nr 6, str.425 (1954).

[13] Q.Petersen, F.Gregor - Glückauf, t.68 nr 29, str.621 (1932).

[14] G.Lochman - Glückauf, t 72, nr 45, str. 1121 (1936).

[15] G.R.Gardner and K.B.Ray - Przegląd Górniczy, str.1336 (1948).

[16] A.S.Michaels and O.Morelos - Ind and Eng.Chem. 47, 1801 (1951).

[17] F.Drexler - Glückauf, 92, 10 (1956).

[18] Götte A., Achener Blätter für Aufbereiten - Verkoken - Brikettieren, no 1, str.1-17 (1957).

[19] T.Mielecki i E.Przeździk - Biul. GIG, Kom. nr 214, Katowice (1958).

[20] N.P.Pieskow i E.M.Aleksandrowa-Prejs.- "Kurs kołłoidnoj chimii", Goschimizdat, Moskwa 1948.

[21] E.Bischoff, Zeit für Phys.Chem., Band 213, Heft 5/6, str.265 (1960).

[22] T.Laskowski i B.Roga - Komunikat Gł.Inst.Paliw Natur., Nr 60 Katowice 1949.

[23] W.C.Charłamow - Biul.Inst. Mechanobr - "Obogaszczenije rud", nr 2/8, 1957.

[24] W.I.Kłassen, J.N.Płaksin - Izw.AN SSSR, OTN nr 3 str.62 (1954).

[25] W.I.Kłassen, W.A.Mokrousow - "Wwiedienije w tieoriju fłotacji", II wyd. str.451-458, Gozgortiechizdat, Moskwa 1959.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СУСПЕНЗИЙ КАМЕННОГО УГЛЯ В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Содержание

На основани исследований стабильности суспензий частиц ископаемого угля в водных растворах неорганических солей, проанализировано терлины флокуляции и коагуляции. Для этих терминов в работе принято дефиницие П. А. Ребинзера и Э. Бисхоффа. В сотвести с ими усследуемую агрегацию частиц угля в растворах NaCl нада рассматривать как флокуляцию.

LES RECHERCHES DE STABILITÉ DES ÉMULSIONS AQUATIQUES DE CHARBON EN PRÉSENCE DES SALUTIONS DES SELS INORGANIQUES

Résumé

En regardent le comportement des émulsions des grains de charbon en presénce des solutions des sels inorganiques, on a discuté les termes de la floculation et de la coagulation. On s'est basé sur les définitions de Rebinder et de Bischoff.

Conformément à ces définitions l'agrégation des grains singulaires de l'emulsion de charbon dans les salutions de NaCl il faut traiter comme une floculation.