ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1964

Seria: GÓRNICTWO z. 11 Nr kol. 121

JANUSZ LASKOWSKI
Katedra Przeróbki Mechanicznej Kopalin

TEORETYCZNE ASPEKTY FLOTOWANIA MINERAŁÓW HYDROFOBOWYCH I HYDROFILNYCH W ROZTWORACH SOLI NIEORGANICZNYCH

Streszczenie. Wykazano, że flotacja minerałów hydrofilnych w roztworach zasolonych jest niekorzystna i wymaga zwiększenia zużycia odczynników flotacyjnych. Przy flotacji minerałów hydrofobowych obserwuje się zupełnie odwrotne zjawisko. Teoria Dieriagina i Duchina pozwala w przybliżeniu na przewidzenie takich zależności, dla otrzymania jednak zależności ilościowych muszą być w tym przypadku uwzględnione czynniki odgrywające znaczną rolę w roztworach o wyższych stężeniach elektrolitów.

1. WSTĘP

Pierwsze fizykochemiczne teorie procesu flotacji [1] oparte wyłącznie na funkcjach termodynamicznych spotkały się później z ostrą krytyką wielu badaczy (Frumkin). Zwrócili oni uwagę na konieczność uwzględniania przy analizowaniu procesu przyczepiania się ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza - parametrów kinetycznych. Po badaniach Sven-Nilsona [2] i dalej Ejgelesa [3] rozpatrujących kinetykę przyczepiania się cząstek mineralnych do pęcherzyka powietrza, istniała ciągle luka w rozważaniach teoretycznych. Tak więc wiadomo było - co udowod-

nił Frukin, że kąt θ zachowuje swoje znaczenie jakie przypisywał mu Rebinder [4] z tym jednak, że wytworzenie kąta granicznego przedstawia konieczny, jednak nie jedyny warunek wskazujący na możliwość przyczepienia się cząstki mineralnej do pęcherzyka powietrza. Prace Bogdanowa [5] i dalsze Ejgelesa wykazały, że nieaktywne w procesie flotacji ziarna mineralne też mogą przyczepiać się do pęcherzyka powietrza przy wystarczająco długim czasie kontaktu, co dodatkowo zagmatwało obraz procesu. W międzyczasie Kłassen [6] podkreślał, że niewystarczająca analiza badań Frumkina doprowadziła do zwrócenia uwagi na zwilżającą warstewkę wody pozostającą pod pęcherzykiem przyczepionym do ziarna, podczas gdy na kinetykę ma wpływ przede wszystkim zewnętrzna, dyfuzyjna część warstwy hydratacyjnej, nosiciel energetycznej bariery.

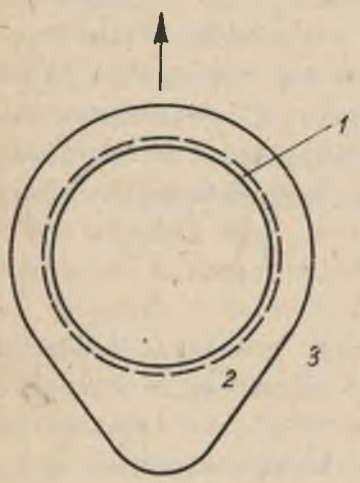
Lukę tę wydają się uzupełniać ostatnie publikacje Dieriagina i Duchina [7]. Łączą one podejście kinetyczne z rozważaniami termodynamicznymi.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

We wszystkich dotychczasowych pracach pęcherzyk powietrza rozpatrywano statycznie, podczas gdy z pewnością zupełnie inaczej wyglądają procesy zachodzące w jego warstwach przypowierzchniowych wtedy gdy jest on w ruchu. Wskazuje na to choćby proste, abstrakcyjne porównanie pęcherzyka powietrza do jonu znajdującego się w roztworze. Wiadomo, że wokół jonu znajduje się chmura jonowa. W jego położeniu "stacjonarnym" jest ona kulista, symetryczna. W czasie ruchu jonu np. pod wpływem przyłożonych napięć, chmura staje się asymetryczna, zanika z jednej strony, odbudowywując się przed nim. Szybkość zanikania i tworzenia się chmury wokół jonu podczas jego ruchu określona jest czasem relaksacji. Założenia, że jakieś analogiczne zjawiska powinny zachodzić podczas ruchu pęcherzyka legły u podstaw rozpatrywanej tu teorii Diariagina i Duchina.

Zgodnie ze wspomnianymi autorami rozpatrując podstawowy akt procesu flotacji - przyczepianie się ziarna do pęcherzyka, należy rozpatrzyć hydrodynamiczne możliwości zbliżenia się pęcherzyka do ziarna, jak również siły powierzchniowe: moleku-

larne i elektryczne zdolne do spowodowania zetknięcia się z utworzeniem kąta granicznego. W pracach tych wspomniani autorzy oparli się na studiach nad porywaniem małych kropli przez duże w chmurach, oraz na zjawiskach heterokoagulacji koloidów i zawiesin - oba te procesy rozpatrując równocześnie.



Rys. 1. Strefy wokół pęcherzyka przy jego ruchu [7]

Z teorii koagulacji koloidów [8, 9] wiadomo, że cząstki koloidalne zaczynają wzajemnie na siebie oddziaływać gdy zbliżą się na odległość działania sił Londona-van der Waalsa lub gdy zaczną się nakładać ich atmosfery jonowe, tzn. wtedy gdy zbliżą się do siebie na ułamki mikrona. Cechą ogólną tych sił jest niezależność od czasu przy stałej grubości warstwy cieczy, przez które zachodzi oddziaływanie, stąd mogą być opisywane funkcjami termodynamicznymi.

Przy rozpatrywaniu przyczepiania się do pęcherzyków powietrza ziarn mineralnych znacznie od tych pęcherzyków mniejszych, schematycznie pęcherzyk można przedstawić jak na rys. 1.

Zgodnie z rys. 1 wspomniane siły powierzchniowe zaczną odgrywać w procesie przyczepiania się pierwszoplanową rolę, gdy ziarno przeniknie przez strefy 2 i 3. Grubość strefy 1 wynosi około 10^{-4}-10^{-5} cm. Cała ciecz poza strefą 2 określana jest jako strefa 3. Na cząstkę znajdującą się w strefie 3 pęcherzyk może wpływać tylko poprzez działanie hydrodynamiczne, a więc przez zniekształcenie ciekłych linii opływowych wokół pęcherzyka.

Strefa 2 wynika z ruchu pęcherzyka do góry. Ruch ten, a zatem przesuwanie się pęcherzyka względem otaczających go warstw cieczy, powoduje powstawanie prądów cieczy wokół pęcherzyka. Prowadzi to do zaburzenia procesów adsorpcyjnych na powierzchni pęcherzyka, ponieważ wynikiem ruchu jest tworzenie się

ciągle nowej powierzchni w górnej części pęcherzyka i jej zanikanie w dolnej. Zaburzenia równowagi adsorpcyjnej na granicy faz ciecz - powietrze jest ciągle wyrównywane przez dyfuzję. W wyniku tego powstaje jakby opóźnienie zanikającej u dołu strefy 2, której grubość jest rzędu 10^{-4}-10^{-3} cm. Cząstka mineralna znajdująca się w tej strefie poddana jest działaniu specyficznych sił elektro-dyfuzyjnych, pokrewnych siłom elektro-foretycznym. Wynikają one przy zbliżeniu się cząstki mineralnej do górnej części pęcherzyka z desorpcji odczynników flotacyjnych z powierzchni ziarna i ich dyfuzji do niewysyconej (z powodu ruchu) powierzchni pęcherzyka. Najpowolniejszą fazą kontrolującą szybkość procesu jako całości, jest dyfuzja substancji, działająca w kierunku wyrównywania stężenia naruszonego przez prąd cieczy wokół pęcherzyka.

Przy pominięciu turbulencji w pulpie jak również odchyleń kształtu pęcherzyka i ziarna od kształtu kulistego, studiowanie zachowania się ziarna w strefie 3 sprowadza się do zagadnienia chwytania małych kropli w chmurach przez krople większe. Tory bardzo małych cząstek zbiegają się z liniami opływowymi, tory cząstek większych odchylają się od linii opływowych ze względu na bezwładność, stąd u szczytu pęcherzyka łatwiej mogą przejść ze strefy 3 do strefy 2. Jako parametr charakterystyczny można przyjąć minimalny promień cząstki zdolnej do zetknięcia się z powierzchnią pęcherzyka przy pomocy samej bezwładności, bez udziału innych sił.

Z przedstawionych wyliczeń Dieriagina i Duchina wynika, że przy promieniu pęcherzyka równym 0,1 cm oraz przy różnicy pomiędzy ciężarem właściwym minerału i ośrodka równym 1 g/cm^3 krytyczny minimalny promień cząstki wynosi 13μ.

Praktycznie we flotacji chodzi o cząstki większe. Jednak dla cząstek znacznie większych od krytycznych, dużą rolę zaczyna odgrywać lepkość prowadząca znowu do odchylenia toru cząstki.

Gdy grubość warstwy cieczy pomiędzy pęcherzykiem a ziarnem wynosi już tylko 10^{-4}-10^{-5} cm (strefa 1) siły zależne od grubości tej warstwy wychodzą na plan pierwszy w przeciwieństwie do tych, które zależą od szybkości zmniejszania się grubości czy szybkości rozprzestrzeniania się swobodnej powierzchni.

W procesie solnej flotacji nie stosuje się odczynników organicznych, tak zbieraczy jak i odczynników pianotwórczych [10]. Jony soli nie adsorbują się na granicy faz powietrze ciecz [11], stąd w procesie tym trudno mówić o wystąpieniu wokół pęcherzyków strefy 2, ponieważ nie istnieje gradient zmian stężenia związku powierzchniowo-czynnego wokół pęcherzyka.

Cząstki średnie i w pewnych warunkach małe przechodzą przez strefy 2 i 3 bez przeszkód [7]. W procesie flotacji cząstki mają zwykle wymiary większe od krytycznych. Uwzględniając to jak również i fakt, że w realnym procesie flotacji następuje bardzo intensywne mieszanie prowadzące w pulpie do wybitnie turbulentnego ruchu zwiększającego jeszcze prawdopodobieństwo zderzenia się i przejścia ziarna przez strefy 2 i 3 pęcherzyka. W pracy niniejszej ograniczono się jedynie do rozpatrzenia sił działających w strefie 1. W ostatecznym bilansie, to właśnie te siły decydują o przytwierdzeniu się (lub nie) ziarna do pęcherzyka.

Przy rozpatrywaniu zachowania się cząstki w strefie 1 można postąpić analogicznie jak w teorii koagulacji koloidów lub zawiesin, z tym, że błona cieczy utrudniająca połączenie się dwóch cząstek w procesie koagulacji ograniczona jest powierzchniami tych cząstek, podczas gdy w procesie flotacji jedną z tych powierzchni stanowi pęcherzyk powietrza.

Ciecz w cienkich warstewkach, a więc ciecz znajdująca się w pobliżu granic rozdziału faz wykazuje specyficzne własności, odróżniające je od cieczy w całej objętości. W wyniku działania specyficznych sił powierzchniowych drobiny w tych warstwach wykazują o wiele większe zorientowanie, a zatem warstwy takie posiadają znacznie podwyższoną lepkość.

Z prac Dieriagina [12] wiadomo, że zbliżanie dwóch ciał stałych zanużonych do cieczy przy bardzo małej grubości warstwy cieczy pomiędzy nimi wymaga wykonania dodatkowej pracy.

$$F(h) = \int_h^{\infty} P(h)\, dh \qquad (1)$$

Wykonana izotermicznie praca równa jest zwiększonej energii układu

$$u = u_0 + F(h) \tag{2}$$

F(h) - dopełniająca energia swobodna cienkiej warstwy cieczy o grubości h.

$$u_0 = \sum v_i f_i + \sum s_i \sigma_i \tag{3}$$

v_i, s_i - objętości faz i powierzchnie rozdziału,

f_i, σ_i - swobodne energie jednostek objętości i powierzchni.

Przy

$h = \infty$, $F(h) = 0$

$h = 0$, tzn. przy pełnym usunięciu fazy 3 spomiędzy faz 1 i 2 i powstaniu granicy rozdziału 1-2 z napięciem powierzchniowym σ_{12}

$$F(0) = \sigma_{12} - \sigma_{13} - \sigma_{23} \tag{4}$$

P(h) przyjęto określać jako ciśnienie rozpórcze (rozklinowywujące) warstwy cieczy. Określa ono "siłę" warstewki solwatacyjnej a zatem i stabilność układów dyspersyjnych.

Z ostatnich prac Dieriagina wynika, że P(h) można określić równaniem [7, 13]:

$$P(h) = N(h) - A(h) + S(h) \tag{5}$$

N(h) jest jonową (elektryczną) składową ciśnienia rozpórczego i odgrywa rolę gdy atmosfery jonowe obu powierzchni błony cieczy zaczynają zachodzić na siebie.

A(h) określa oddziaływanie na siebie drobin na rozpatrywanych granicach faz wynikające z sił van der Waalsa-Londona, a zatem jest molekularną składową.

S(h) jest ostatnio wykrytą i najmniej znaną składową ciśnienia rozłączającego i odgrywa znaczną rolę gdy warstewka hydratacyj na posiada wyraźnie inną od cieczy w całej objętości polimolekularną strukturę, a zatem występuje w przypadku powierzchni bardzo hydrofilnych. W dalszych rozważaniach przyjęto $S(h)=0$.

Różne znaki poszczególnych składowych wynikają z przyjęcia P(h) za dodatnie w przypadku przewagi sił odpychających (a zatem dla stabilnej warstewki hydratacyjnej). Dla ciał hydrofilnych - o czym będzie mowa dalej $A<0$, dla ciał hydrofobowych $A>0$.

Przy grubościach warstewki cieczy $h \sim 10^{-5}$ cm według Działoszyńskiego, Liwszyca i Pitajewskiego [7]:

$$A(h) = \frac{A}{h^3} \tag{6}$$

gdzie A jest stałą Hamakera.
W przypadku rozpatrywanym w tej pracy:

$$A = A_{22} - A_{12} \tag{7}$$

Dla drobin wody $A_{22} = 0{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg. Rząd wielkości $A = 10^{-11}-10^{-13}$ erg.

Zgodnie z równaniem (5) flotacja może łatwo zachodzić gdy

$$\begin{aligned} P(h) &= 0 \\ \frac{P(h)}{h} &= 0 \end{aligned} \tag{8}$$

Na podstawie prac Samojłowa [14] warunek ten można również przedstawić inaczej. Hydratację można rozpatrywać nie tylko jako ilość związanych drobin wody, ale również jako częstotliwość zamiany drobin wody na ich miejscach w "siatce krystalicznej wody" w wyniku ruchu translacyjnego. Zgodnie z takim podejściem, drobina wody znajdująca się wśród innych drobin wody przebywa w położeniu równowagowym średnio przez czas τ. Wokół niej istnieje bariera potencjalna E. Jeśli w sąsiedztwie tej drobiny

znajdzie się jakiś jon, który energetycznie nie jest ekwiwalentny poprzednio znajdującej się na tym miejscu drobinie wody, to średni czas przebywania drobin wody w swoim poprzednim położeniu będzie teraz wynosił $\tau_i \neq \tau$. Tak więc jon zmieni potencjalną barierę rozdzielającą sąsiednie równowagowe położenia drobin wody o ΔE.

$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\Delta E/RT} \tag{9}$$

Jony w różny sposób zmieniają lepkość wody. Jedne np. Li^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}, SO_4^{-2} zwiększają lepkość, tzn. zmniejszą translacyjny ruch drobin wody, a zatem dla nich $\tau_i > \tau$ i $\Delta E > 0$, inne np. K^+, Cs^+, J^-, NO_3^- zwiększają translacyjny ruch drobin wody, "rozrywają" jej strukturę, tzn. zmniejszają jej lepkość a więc dla nich $\tau_i < \tau$ i $\Delta E < 0$.

Analogicznie można podejść i do granicy rozdziału ciało stałe ciecz. Próbę taką podjęli już Płaksin i Szafiejew [15]. Według nich w jednostce objętości wodnego roztworu w pobliżu powierzchni hydrofobowej będzie mniej drobin wody w danej jednostce czasu, niż w pobliżu powierzchni hydrofilnej. Zmianę ilości drobin wody od powierzchni ciała stałego w głąb objętości roztworu można opisać równaniem Boltzmana:

$$n = n_0 \exp(-E \pm \Delta E)/RT \tag{10}$$

n - ilość drobin wody w pobliżu powierzchni,

n_0 - " " " w objętości,

E^0 - energia aktywacji przeskoku drobin z jednego tymczasowego położenia w sąsiednie (dla wody bliska energii wiązania wodorowego),

E - dopełniająca część energii uwarunkowana wpływem pola siłowego powierzchni (dla hydrofilnych $+\Delta E$, dla hydrofobowych $-\Delta E$),

R - stała gazowa,

T - temperatura absolutna.

W takim ujęciu zaproponowanym przez Płaksina i Szafiejewa warunek $P(h)=0$, sprowadza się do $\Delta E=0$.

Tylko w przypadku $\Delta E>0$, uporządkowanie drobin wody w pobliżu powierzchni będzie większe niż w objętości, a zatem taka warstewka wody zgodnie z pracami Dieriagina będzie się charakteryzowała $P(h)>0$.

Analiza równania (5) z uwzględnieniem warunku (8) prowadzi do zasadniczego rozdziału przypadków gdy $A<0$ i $A>0$, a zatem dla ciał hydrofilnych i hydrofobowych [7].

W przypadku minerałów hydrofilnych, tzn. wtedy gdy energia oddziaływania pomiędzy atomami powierzchni minerału i drobinami wody jest większa niż pomiędzy drobinami wody, a zatem gdy

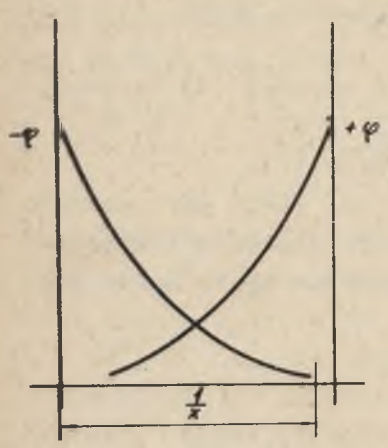
$$A < 0$$

obniżenie wartości $P(h)$ i spowodowanie flotacji może wynikać jedynie z działania sił elektrycznych (składnik $N(h)$ musi mieć wtedy wartość ujemną). Przy użyciu do flotacji odczynników organicznych może do tego dojść w wyniku naładowania (dzięki adsorpcji) obu powierzchni błony cieczy pomiędzy pęcherzykiem i ziarnem mineralnym do różnoimiennych potencjałów. Przy zorientowanej adsorpcji związku organicznego na powierzchni minerału zachodzi również zmniejszenie ujemnej wartości A. Jednak i wtedy wg Dieriagina i Duchina warunkiem zajścia procesu jest małe stężenie elektrolitu

$$\gamma < \frac{C}{f(\beta)} \frac{D^3(kT)^5}{e^6 z_-^5 NA^2} \tag{11}$$

γ - stężenie elektrolitu, g równ./cm^3,
D - stała dielektryczna roztworu,
N - liczba Avogadry,
e - ładunek elektronu,
k - stała Boltzmana,
C - stała,
$f(\beta)$ - funkcja asymetrii elektrolitu, $\beta = \frac{z_+}{z_-}$
$z_-^5 f(\beta) = z_+^5 f\left(\frac{1}{\beta}\right)$,

ponieważ oddziaływanie elektryczne możliwe jest tylko przy nałożeniu się na siebie atmosfer jonowych (rys. 2), których grubość określana jest równaniem Debaya-Hückela.



Rys. 2. Rozkład potencjałów na granicy faz

Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej określa równanie (przy niedużych wartościach potencjałów) [16]:

$$\varphi(x) = \varphi e^{-x\chi} \qquad (12)$$

x - odległość od powierzchni,

$\frac{1}{\chi} = \frac{4,31 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{c}}$ cm (dla jednowartościowego elektrolitu)

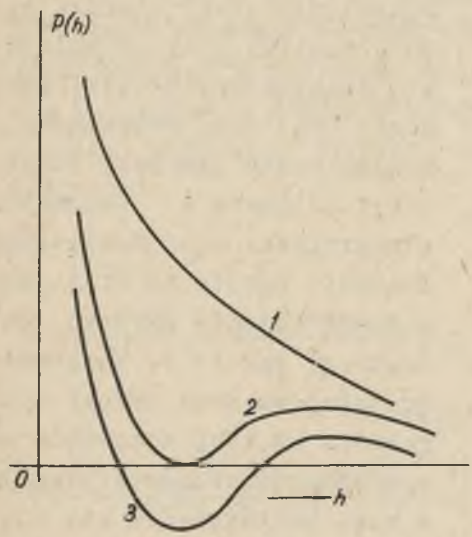
przy $x = 0$, $\varphi(0) = \varphi$.

Równanie to pokazuje, że potencjał od znaczenia φ na powierzchni ścianki maleje do zera na odległościach rzędu $x = \frac{1}{\chi}$.

Tak więc przyjmując taką samą grubość warstw jonowych na powierzchniach pęcherzyka i ciała stałego, oddziaływanie prowadzące do flotacji jest możliwe gdy H wynikające z działania sił molekularnych jest mniejsze od $d = \frac{1}{\chi}$ $(H < d)$. W przeciwnym przypadku pęcherzyk nie będzie mógł się zbliżyć do ziarna na odległość działania przyciągających sił elektrostatycznych. W przypadku spełnienia warunku (11) krzywa oddziaływania będzie biegła poniżej krzywej 2 (a zatem będzie to krzywa 3 na rys. 3).

Zwiększenie stężenia elektrolitu zmniejsza grubość warstw jonowych a zatem zakres działania sił elektrycznych, czyli wogóle wyklucza możliwość zajścia procesu. Wynikałoby więc z tego, że solna flotacja takich minerałów jest zupełnie niemożliwa. Ostatnie badania Lewitskiego [17] udowodniły, że wejście jonu do warstwy hydratacyjnej prowadzi do naruszenia jej kwasikrystalicznej struktury. Być może zatem, że przy adsorbowa-

niu się jonów o niskiej energii hydratacji, znacznie zmniejszających stabilność warstewki hydratacyjnej, istniejąca bariera energetyczna w sprzyjających warunkach mogłaby być pokonana przez pęcherzyk posiadający znaczną energię kinetyczną. Jednak efektywna flotacja wydaje się być wtedy bardzo mało prawdopodobna, chociażby ze względu na znikomo małą trwałość przytwierdzenia się ziarna do pęcherzyka.



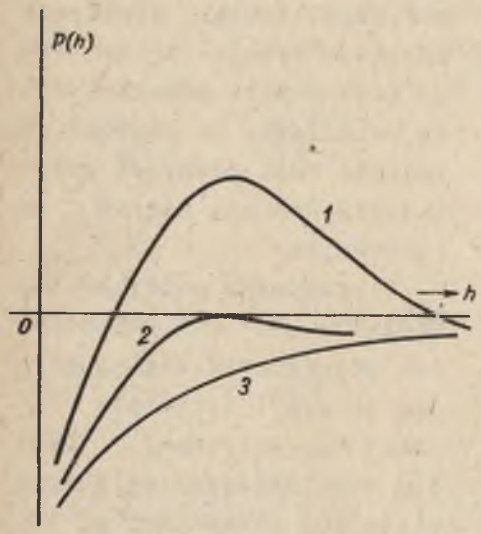
Rys. 3. Ciśnienia rozpórcze warstwy hydratacyjnej na granicy: ciało hydrofilne - woda

W przypadku minerałów dla których $A > 0$ zagadnienie przedstawia się zupełnie inaczej. Istnienie bariery energetycznej jest dla nich możliwe wyłącznie wtedy gdy potencjały φ_1 i φ_2 posiadają te same znaki, tzn. gdy istnieje elektrostatyczne odpychanie się dwóch powierzchni ograniczających warstwę cieczy. Ze względu na pewną orientację drobin wody na granicy z powietrzem (co wynika również z reguły Coehna) na granicy tej będzie istniał pewien mały potencjał elektryczny φ_2. Zgodnie z teorią koagulacji "zlepianie" się cząstek o różnych - ale o tym samym znaku - potencjałach, zależy wyłącznie od potencjału niższego. Stąd, w przypadku wystąpienia potencjału o takim samym znaku na powierzchni ciała stałego wystąpi czysto elektrostatyczna bariera siły [7]:

$$N_{max} = \frac{D}{4\pi}\left(\frac{\varphi_2}{d}\right)^2 \qquad (13)$$

d - grubość podwójnej warstwy elektrycznej, $d = \frac{1}{\varkappa}$.

Kiedy $\varphi_2 < 30mV$ i $d > 3 \cdot 10^{-6}$ cm, $N_{max} < 10^4$ dyn/cm^2. W takim przypadku zaistnieje odwrotne zjawisko do przedstawionego na rysunku 2 (oba potencjały mają takie same znaki i zachodzi pomiędzy powierzchniami elektrostatyczne odpychanie) i rozerwanie błony cieczy będzie możliwe przy zniwelowaniu oddziaływania elektrycznego, tzn. przy zwiększeniu - analogicznie jak przy koagulacji koloidów - stężenia elektrolitu. Dla możliwości flotacji będzie tu więc konieczne zajście warunku odwrotnego jak (11). Zawężenie grubości warstwy dyfuzyjnych pozwoli na wyeliminowanie od pychania elektrostatycznego, a więc na zbliżenie się ziarna do pęcherzyka na odległość działania sił van der Waalsa-Londona i przytwierdzenia do niego z wytworzeniem granicznego kąta.

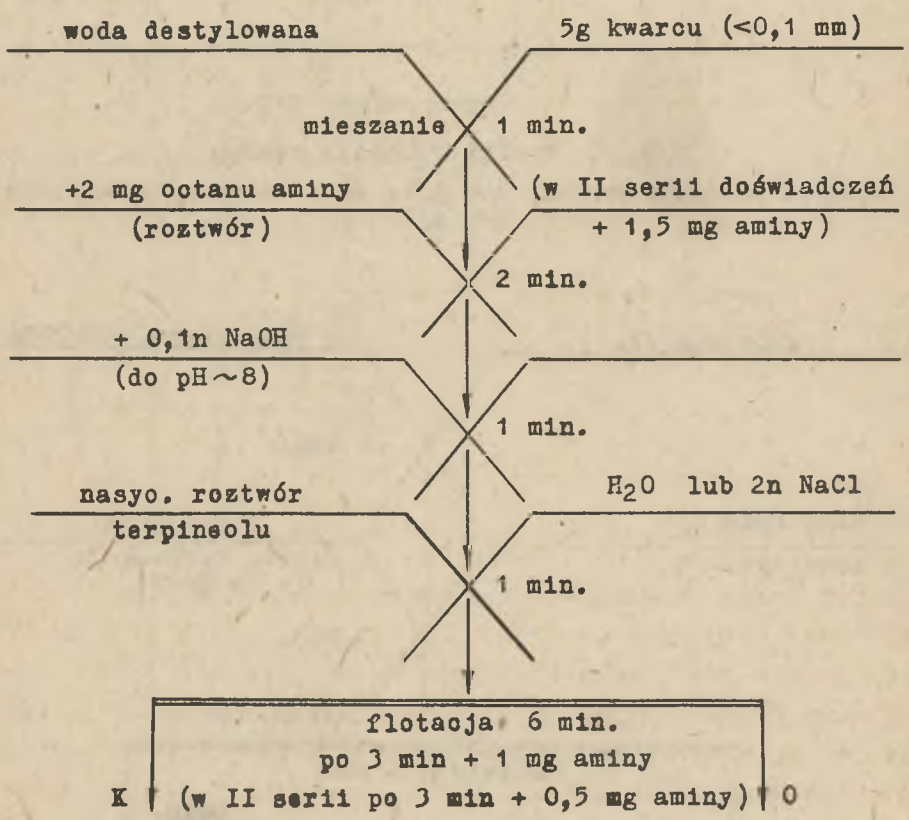


Rys. 4. Ciśnienie rozpórcze warstwy hydratacyjnej na granicy: ciało hydrofobowe -woda

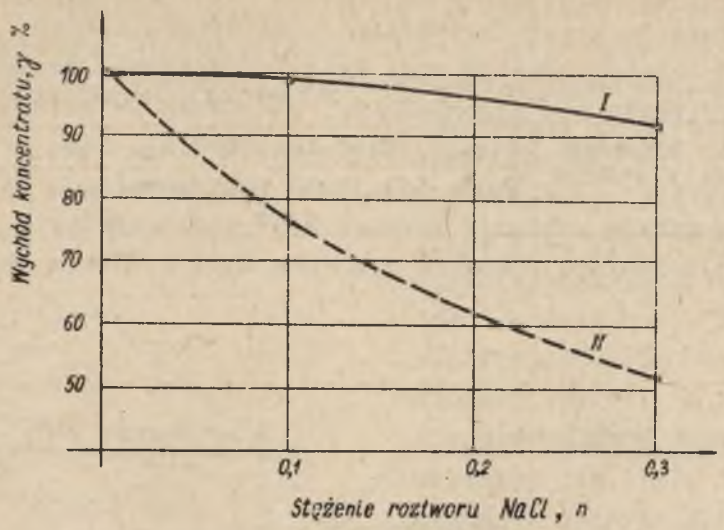
3. BADANIA WŁASNE

W całej serii doświadczeń flotowano czysty 97% kwarc, czysty otrzymany sztucznie na drodze metalurgicznej chalkozyn oraz spektralnie czysty elektrodowy grafit. Stosowany do badań sztuczny chalkozyn jak to już wcześniej wykazano [18] charakteryzuje się w procesie flotacji zupełnie podobnymi własnościami do chalkozynu naturalnego. Badania rentgenograficzne wykazały nawet jego bardziej prawidłową budowę krystalograficzną. Wszystkie trzy wymienione minerały zmielono w młynach porcelanowych do ziarn -0,1 mm. Flotację prowadzono w małym, suabaeracyjnym flotowniku o pojemności 70 cm^3. Do flotacji stosowano 5g naważ

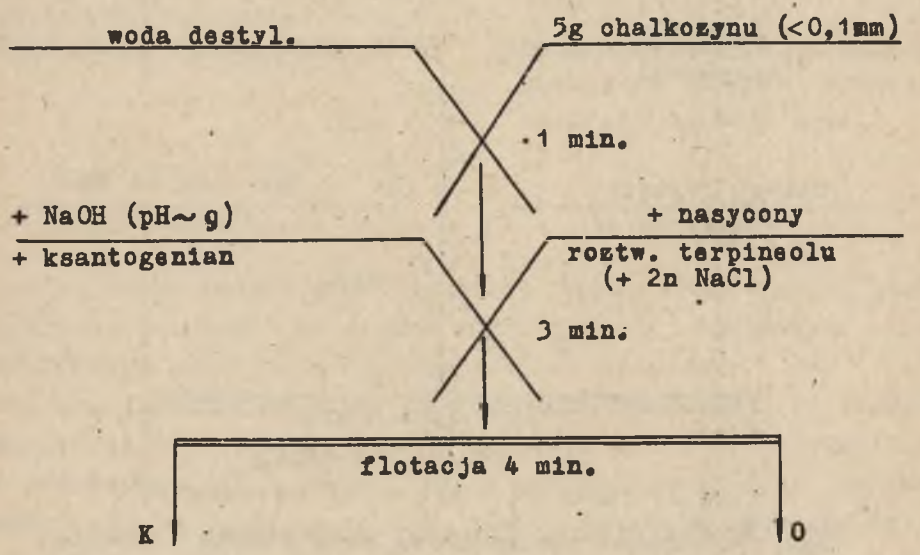
ki minerałów. Do doświadczeń używano jednokrotnie destylowanej wody. Flotację kwarcu prowadzono przy użyciu octanu pierwszorzędowej oktadecyloaminy oraz kroplami dodawano nasycony roztwór terpineolu dla odpowiedniego pienienia (w całej serii doświadczeń dodawano tę samą ilość terpineolu). Dla otrzymania pH=8 dodawano 0,1 n NaOH. Kolejność postępowania i wprowadzania odczynników pokazuje rysunek 5. W poszczególnych doświadczeniach zmieniano stężenie roztworu NaCl, w którym prowadzono flotację.



Rys. 5. Schemat postępowania przy flotacji kwarcu



Rys. 6. Wyniki flotacji kwarcu
I - octan oktadecyloaminy 600 g/t, II - octan oktadecyloaminy 400 g/t



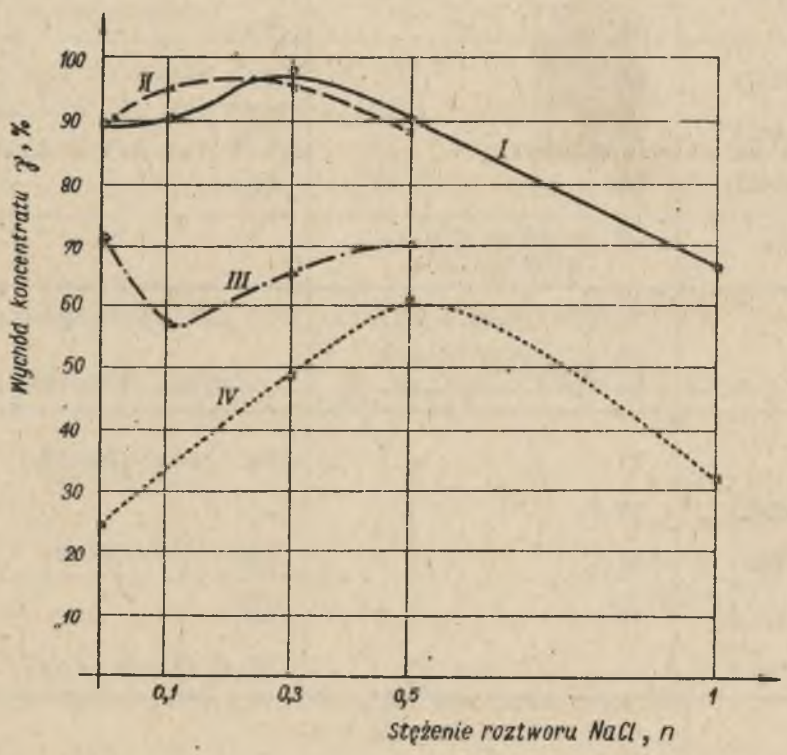
Rys. 7. Schemat postępowania przy flotacji chalkozynu

Wyniki podano w tabeli I oraz graficznie na rysunku 6.

Tablica I

Wyniki flotacji kwarcu octanem oktadecyloaminy

Roztwory, w których prowadzono flotacje	Stęż. aminy 600 g/t		Stęż. aminy 400 g/t	
	wych. konc. %	czas fl. min.	wych. konc. %	czas fl. min.
H_2O (destylowana)	100	6	100	6
0,1 n NaCl	98	9	75	7
0,3 n NaCl	92	12	52	8



Rys. 8. Wyniki flotacji chalkozynu;

I - 200 g/t ksantogenianu etylowego + 140 g/t terpineolu,
II - 100 g/t ksantogenianu etylowego + 140 g/t terpineolu,
III - 50 g/t ksantogenianu etylowego + 140 g/t terpineolu,
IV - 100 g/t ksantogenianu etylowego

Chalkozyn flotowano 24 godziny po rozpoczęciu mielenia. Flotację prowadzono przy pH=9 (od NaOH) przy stosowaniu jako zbieracza ksantogenianu etylowo-potasowego oraz terpineolu (rys. 7).
W kolejnych doświadczeniach zmieniano ilości odczynników oraz stężenia roztworu NaCl,w którym prowadzono flotację. Wyniki podano w tabeli II oraz na rys. 8.

Tablica II

Wyniki flotacji chalkozynu różnymi odczynnikami (pH = 9).

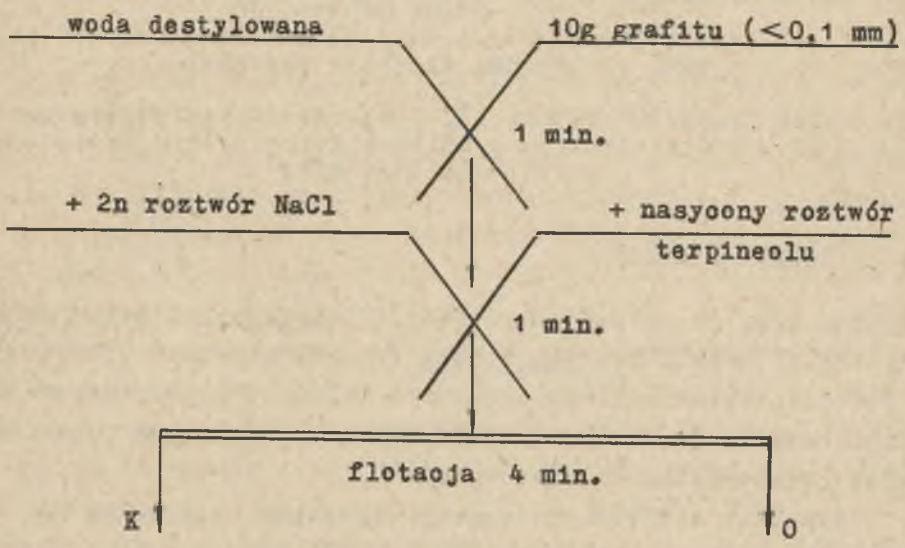
Roztwory flotacyjne	200 g/t ksantogenianu 140 g/t terpineolu	100 g/t ksantogenianu 140 g/t terpineolu
H_2O	89	90
0,1 n NaCl	90	95
0,3 n NaCl	98	95
0,5 n NaCl	90	89
1 n NaCl	66 (bardzo słabe pienienie)	-
"	50 g/t ksantogenianu 140 g/t terpineolu wych.koncentr. %	100 g/t ksantogenianu wych. koncentr. %
H_2O	71	24 (brak piany)
0,1 n NaCl	57,6	-
0,3 n NaCl	65,0	49
0,5 n NaCl	70,1	60,1
1 n NaCl	-	31,6 (brak piany)

W ostatniej serii doświadczeń flotowano grafit (rys. 9). Flotację prowadzono w roztworach terpineolu oraz w roztworach NaCl, jak również łącznie przy użyciu terpineolu w ośrodku zasolonym.
Wyniki przedstawiono w tabeli III oraz na rys. 10.

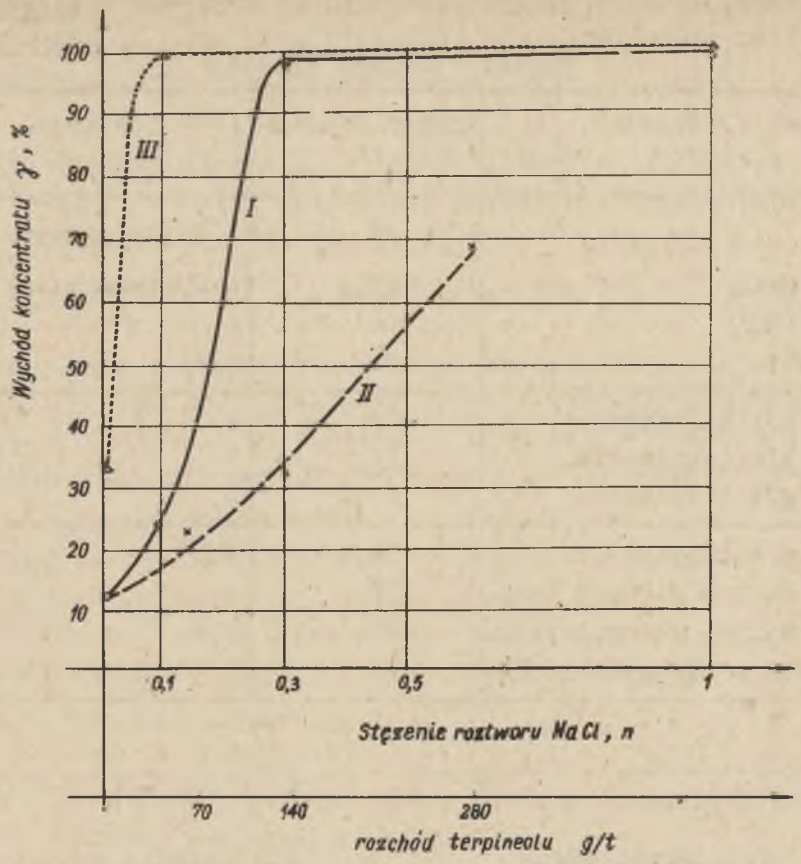
Tablica III

Wyniki flotacji grafitu

Roztwory flotacyjne	Wychód koncentratu %	Czas flotacji min.
H_2O	12	4 (brak piany)
0,1 n NaCl	23,6	4 b.słabe pienienie
0,3 n NaCl	100	4
1 n NaCl	100	1,5
+ 70 g/t terpineolu	23	4
+ 140 g/t terpineolu	32,1	4
+ 280 g/t terpineolu	69,0	4
+ 140 g/t terpineolu	32,6	4
0,1 n NaCl + 140 g/t terp.	100	3
0,5 n NaCl + 140 g/t terp.	100	1,5
1 n NaCl + 140 g/t terp.	100	1



Rys. 9. Schemat postępowania przy flotacji grafitu



Rys. 10. Wyniki flotacji grafitu;

I - solna flotacja grafitu, II - flotacja przy użyciu terpineolu, III - solna flotacja grafitu z równoczesnym zastosowaniem terpineolu (140 g/t)

4. DYSKUSJA WYNIKÓW

Wydaje się, że na podstawie teorii Dieriagina i Duchina można wyciągnąć prawidłowy jakościowy wniosek odnośnie flotacji w roztworach elektrolitów minerałów bardziej hydrofilnych i hydrofobowych. Trudno jednak mówić o przewidywanych przez tę teorię zależnościach ilościowych.

Wszystkie teoretyczne wywody Dieriagina oparte są na wzorach Debaya-Hückela wyprowadzonych dla małych potencjałów i w ostatecznej postaci podawanych po licznych uproszczeniach. Uproszczeniami tymi są zwykle założenia o małym stężeniu elek-

trolitu w roztworze. Nawet jednak dla tych małych stężeń (do około 0,1 n) jak to widać z wyników przedstawionych doświadczeń, nie stwierdzono zależności ilościowych przewidywanych przez teorię. Tak np. przy flotacji kwarcu aminą o stężeniu 600 g/t stwierdzono jedynie bardzo nieznaczne pogorszenie flotacji w roztworach o wyższych stężeniach soli. Dla nieco niższych stężeń aminy (400 g/t) zależność ta jest wyraźna, nie można jednak i w tym przypadku mówić o jakimś krytycznym stężeniu elektrolitu, przy przekroczeniu którego flotacja nie zachodzi.

Dla chalkozynu, który jak wiadomo jest najłatwiej flotującym z minerałów siarczkowych, nie zauważono nawet tak mało wyraźnego pogorszenia flotowalności w roztworach soli jak dla kwarcu. Przy wyższych stężeniach ksantogenianu (100 i 200 g/t) oraz wysokich terpineolu (140 g/t) w roztworach do 0,1 NaCl flotacja zachodzi nawet nieco lepiej. Pogarsza się dopiero wyraźnie przy 1 n stężeniach roztworu soli, a zatem wtedy gdy najprawdopodobniej rośnie znaczenie nieelektrostatycznych - nie zależnych od potencjału - sił odpychania S(h) [19]. Przy jeszcze niższych stężeniach ksantogenianu (50 g/t) zauważono rzeczywiście wyraźne obniżenie flotowalności chalkozynu w roztworach 0,1 n NaCl, które jednak jak widać z porównania z krzywą 4 (rys. 8) wynika raczej ze zmniejszonej pianotwórczości terpineolu w roztworach soli. Potwierdzeniem tego mogą być dane opublikowane we wspólnej pracy z J. Iskrą [20].

Bardzo ciekawe są wyniki flotacji chalkozynu samym ksantogenianem w roztworach soli bez dodatku terpineolu. Okazuje się, że w tym przypadku kiedy stężenie zbieracza jest dostatecznie duże, w ogóle nie występuje obniżenie flotowalności przewidywane przez teorię Dieriagina i Duchina, a wprost przeciwnie następuje poprawienie flotacji. Sole wydają się być tu środkiem pianotwórczym i ich taki dodatni wpływ jest o wiele większy od ewentualnego - przewidywanego przez teorię - ujemnego wpływu na powierzchnię minerału. Przy wyższych stężeniach i w tym przypadku również następuje pogorszenie flotowalności prawie do zera, co jak zaobserwowano wiąże się z zupełnym brakiem piany.

Piany w procesie flotacji są pianami trójfazowymi, ich stabilność zależy w poważnej mierze od hydrofobowości flotowanych cząstek. Stąd niejednokrotnie trudno jest stwierdzić czy brak pienienia związany jest z hydrofilizacją ziarn mineralnych, czy po prostu z pogorszeniem się pianotwórczych własności badanego roztworu. Obserwacje w przypadku 1 n roztworu NaCl wykazują jednak zadziwiający brak piany podczas gdy w analogicznych warunkach przy flotacji chalkozynu samym ksantogenianem, doskonale pieniły się roztwory 0,3 n i 0,5 n NaCl. Zjawisko to samo dla siebie jest bardzo ciekawe i wymaga dalszego wyjaśnienia.

Nie jest wykluczone, że w roztworach 1 n NaCl następuje desorpcja ksantogenianu z chalkozynu. NaCl działał by zatem wtedy analogicznie do Na_2S, stosowanego na podstawie badań Koniewa przy flotacji kolektywnej do desorpcji ksantogenianu.

Flotacja grafitu potwierdziła znane już z licznych prac dane, że minerały hydrofobowe w roztworach soli flotują w ogóle bez dodatku innych odczynników [21, 22]. Sól jak to widać z porównania krzywych 2 i 3 (rys. 10) nie tylko nie przeszkadza w działaniu terpineolu, ale będąc w tym przypadku przede wszystkim zbieraczem [23] działa łącznie z nim znacznie lepiej niż bez niego (krzywa 1). Tak więc działanie soli jest tu zupełnie inne. Nawet jeżeli i w tym przypadku pogarsza ona działanie terpineolu, to jej działanie hydrofobizujące na powierzchnię, jest znacznie większe i nie pozwala dostrzec tamtego ujemnego efektu.

Na podstawie przedstawionych danych można powiedzieć, że wyprowadzenie dokładniejszych wzorów teoretycznych uwzględniających i wyższe stężenia elektrolitów w roztworach flotacyjnych, wymaga uwzględnienia szeregu dodatkowych czynników takich jak np. wysalanie czy zmianę działania pianotwórczego związków organicznych [20] w roztworach soli. Również czynnik S(h) we wzorze (5) w tych przypadkach nie wydaje się być możliwym do pominięcia [19].

W jednej z wcześniejszych prac [24] próbowano już zastosować dla nalizy procesu solnej flotacji kryterium koagulacji słabo naładowanych koloidów w postaci [25] :

$$\frac{D\,d\,\zeta^2}{A} \quad C \qquad (14)$$

Okazało się przy tym jednak, że równanie to wyprowadzone przez Dieriagina podobnie do równania (11), jedynie w bardzo przybliżony sposób opisuje obserwowane zjawisko.

Ostatecznie już teraz można powiedzieć, że dla minerałów silnie hydrofilnych prowadzenie flotacji w roztworach zasolonych nie jest korzystne. Dla otrzymania odpowiednich efektów trzeba wtedy zwiększyć rozchód odczynników flotacyjnych.

Flotacja natomiast minerałów hydrofobowych w roztworach zasolonych jest jak najbardziej wskazana. Roztwory takie mogą już być same doskonałymi zbieraczami, a co najmniej polepszają działanie zbieraczy organicznych, pozwalając na zmniejszenie ich zużycia [26].

LITERATURA

[1] Rebinder P.A.: Fiziko-chimija fłotacjonnych processow, Mietałłurgizdat, Moskwa 1933.

[2] Sven-Nilsson J.: Kolloid Z., 69, 230 (1934).

[3] Ejgeles M.A.: Tieoreticzeskoje osnowy fłotacji niesulfidnych minierałow, Moskwa 1959.

[4] Rebinder P.A.: "Krajewyje ugły smacziwanija i ich rol wo fłotacji", Sborniki: Obogaszczenije niemetaliczeskich polieznych iskopajemych metodom fłotacji, Izd AN SSSR, Moskwa 1952; Trudy II nauczno-tiechn. siesii Inst. Mechanobr, Mietałłurgizdat, Moskwa 1952.

[5] Mitrofanow S.I.: Selektywnaja fłotacja, Moskwa 1958, str. 66-71.

[6] Kłassen W.I.: "K woprosu prilipanija minieralnych cząsticzek k wozdusznomu puzyrku", Sbornik: Trudy II naucznotiechn. siesii Inst. Mechanobr, Metałłurgizdat, Moskwa 1952, str. 113.

[7] Dieriagin B.W., Duchin S.S.: Theory of Flotation of Small and Medium-size Particles, Bull.Inst.Min.Metall., No 651, str. 221 (1961); Duchin S.S., DAN SSSR, t.130, No 6, str. 1298, (1960); Dieriagin B.W., Duchin S.S., Lisiczenko W.A.: Żurnał Fiz.Chimii, t 33, No 10, str. 2280 (1959); t.34, No 3, str. 524 (1960).

[8] Dieriagin B.W.: Kołł. Żurnał, t.16, No 6,str. 425 (1954).

[9] Verwey E.J., Overbeek J.Th.: Theory of the Stability of Lyphobic Colloids, Elsevier Publ. Comp. INC., New York-Amsterdam 1948.

[10] Laskowski J.: Rudy i Metale Nieżelazne, t.8, Nr 11 str. 412 (1963).

[11] Rebinder P.A.: Chimiczeskaja nauka i promyszlennost,tom 4 No 5 (1959).

[12] Dieriagin B.W.: Izw. AN SSSR - seria chim., No 5, str. 1118, 1153 (1937).

[13] Dieriagin B.W, Gorodieckaja A.W., Titijewskaja A.S., Jaszin W.N.: Kołł. Żurnał, t.23, No 5, str.535 (1961).

[14] Samojłow O.J.: Struktura wodnych rastworow elektrolitow i gidratacija jonow, Izd. AN SSSR, Moskwa 1957.

[15] Płaksin I.N., Szafiejew R.S.: "K woprosu koncentracji organiczeskich wieszcziestw na granicije razdieła faz fłotacjonnoj pulpy (Moskwa 1962 - rękopis).

[16] Kruyt: Colloid Science, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam - - New York 1952.

[17] Lewicki M.W.: Cwietnaja mietałłurgia-Izw.WUZ., No 5, str. 69 (1961).

[18] Bortel R.: Możliwość zastosowania chalkozynu sztucznego do badań teoretycznych nad flotacją, (w przygotowaniu do druku).

[19] Dieriagin B.W.: Kołł. Żurnał, t.23, Nr 3, str. 361 (1961).

[20] Iskra J., Laskowski J.: Wpływ soli nieorganicznych na pianotwórczość związków powierzchniowo-czynnych, (w druku).

[21] Laskowski J.: Przegląd Górniczy, Nr 1, str. 60 (1962).

[22] Klar J., Laskowski J.: Solna flotacja tarnobrzeskiej rudy siarkowej, Zeszyty Naukowe Politechniki Śl. - Górnictwo, z. 9, (1964) - w druku.

[23] Laskowski J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śl. - Górnictwo, z. 5, str 31 (1962).

[24] Kłassen W.I., Laskowski J.: Izw. AN SSSR, OTN-Mietałł. i gornoje dieło, No 3, str.182 (1963).

[25] Dieriagin B.W., Szukakidze N.D.: DAN SSSR, t.134, No 2, str. 376, (1960).

[26] Laskowski J., Mielecki J.: Przegląd Górniczy, t.20, Nr 3, str. 113 (1964).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФЛОТАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Р е з ю м е

Доказано, что флотация гидрофильных минералов в растворах солей требует увеличения расхода флотационных реагентов. Во время флотации гидрофобных минералов наблюдается совсем обратное явление. Теория Дерягина и Духина позволяет приблизительно предвидеть эти зависимости, однако чтобы получить количественные зависимости надо учитывать факторы играющие более значительную роль в растворах о высших концентрациях электролитов.

THEORETICAL ASPECTS OF HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC MINERALS FLOTATION BY INORGANIC SALTS SOLUTIONS

S u m m a r y

It is shown, that hydrophilic minerals flotation in salinity solutions is unprofitable and requires on increase of flotation reagents consumption. Quite inversely phenomenon can be seen with hydrophobic mineral flotation. Dieriagina s and Duchina s theory gives possibilitys of foresight such dependences, but for geting the quantitative dependences, more important agents in higher concentration of electolyte solution must be taken into consideration.