ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

ANDRZEJ ŚLĄCZKA

FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE BADANIA WPŁYWU ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES FLOTACJI RUDY BARYTOWEJ

P. 3351/87

GÓRNICTWO

Z. 150
GLIWICE
1987

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 906

ANDRZEJ ŚLĄCZKA

P. 3351/87

FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE BADANIA WPŁYWU ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES FLOTACJI RUDY BARYTOWEJ

GLIWICE 1987

OPINIODAWCY
Prof. zw. dr hab. inż. Jerzy Nawrocki
Prof. dr hab. inż. Jerzy Szczypa

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl
REDAKTOR DZIAŁU — Prof. dr hab. inż. Mirosław Chudek
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Stinzing
CZŁONKOWIE KOLEGIUM — Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny
— Prof. dr inż. Stanisław Malzacher
— Prof. dr hab. inż. Bronisław Skinderowicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE
Mgr Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372–9508

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 170+85 Ark. wyd. 5,95 Ark. druk. 5,375 Papier offsetowy kl.III, 70x100,70g
Oddano do druku 9.02.87 Podpis. do druku 6.05.87 Druk ukończ. w maju 1987
Zam. 127/87 L-23 Cena zł 119,–

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P197/87

SPIS TREŚCI

Str.

1. CEL PRACY I UZASADNIENIE PODJĘCIA BADAŃ 7

2. ZAKRES BADAŃ 14

3. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA FLOTACJĘ BARYTU Z RUDY BARYTOWEJ 17
3.1. Testy flotacyjne w rurce Hallimonda 17
3.2. Flotacja rudy barytowej 25
3.2.1. Flotacja w skali laboratoryjnej 25
3.2.2. Flotacja w skali wielkolaboratoryjnej w ruchu ciągłym 31

4. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA ADSORPCJĘ ALKILOSIARCZANÓW NA BARYCIE, FLUORYCIE I KWARCU 35
4.1. Kinetyka adsorpcji alkilosiarczanów na barycie, fluorycie i kwarcu 37
4.2. Izotermy adsorpcji alkilosiarczanów na barycie, fluorycie i kwarcu 38
4.3. Wpływ wstępnego nadźwiękawiania barytu, fluorytu i kwarcu na adsorpcję na nich alkilosiarczanów 38
4.4. Omówienie wyników 46

5. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES ODILANIA MINERAŁÓW 55
5.1. Usuwanie pokryć mułowych z ziarn mineralnych 58
5.2. Odilanie syderytu 58

6. PODSUMOWANIE 69

7. WNIOSKI 72

LITERATURA 74

STRESZCZENIA 80

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. ЦЕЛЬ РАЗРАБОТКИ И ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДПРИНЯТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	7
2. ОБЛАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ	14
3. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ БАРИТА ИЗ БАРИТОВОЙ РУДЫ	17
3.1. Флотационные тесты в трубке Галлимонда	17
3.2. Флотация баритовой руды	25
3.2.1. Лабораторная флотация	25
3.2.2. Флотация крупнолабораторийного масштаба с бесперебойным движением	31
4. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВ НА АДСОРПЦИЮ АЛКИЛОСУЛЬФАТОВ В БАРИТЕ, ФЛЮОРИТЕ И КВАРЦЕ	35
4.1. Кинетика адсорпции алкилосульфатов в барите, флюорите и кварце	37
4.2. Изотермы адсорпций алкилосульфатов в барите, флюорите и кварце	38
4.3. Влияние предварительного сверхзвукования барита, флюорита и кварца на адсорпцию алкилосульфатов	38
4.4. Обсуждение результатов	46
5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВ НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ ШЛАМА	55
5.1. Удаление шламовых покрытий из минеральных зёрн	58
5.2. Удаление шлама из сидерита	58
6. ИТОГ	69
7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
ЛИТЕРАТУРА	74
РЕЗЮМЕ	80

CONTENTS

	Page
1. PURPOSE AND JUSTIFICATION OF THE WORK	7
2. THE SCOPE OF INWESTIGATION	14
3. EFFECT OF ULTRASOUNDS ON FLOTATION OF BARITE FROM THE BARITE ORE	17
3.1. Hallimond tube tests	17
3.2. Flotation of barite ore	25
3.2.1. Laboratory scale flotation	25
3.2.2. Large laboratory scale flotation as a continuous proces	31
4. EFFECT OF ULTRASOUNDS ON ADSORPTION OF ALKYLSULPHATES ON BARITE, FLUORITE AND QUARTZ	35
4.1. Adsorption kinetics of alkylsulphates on barite, fluorite and quartz	37
4.2. Adsorption isotherms of alkylsulphates on barite, fluorite and quartz	38
4.3. Effect of preliminary ultrasonication of barite, fluorite and quartz on the adsorption of alkylsulphates	38
4.4. Discussion	46
5. EFFECT OF ULTRASOUNDS ON DESLIMING PROCESS	55
5.1. Removing the slime coating form the mineral grains surface	58
5.2. Siderite desliming	58
6. RECAPITULATION	69
7. CONCLUSIONS	72
BIBLIOGRAPHY	74
SUMMARY	80

1. CEL PRACY I UZASADNIENIE PODJĘCIA BADAŃ

Problem selektywności rozdziału składników mineralnych rud jest dla praktyki przeróbczej surowców kopalnych niezmiernie istotny. Od jakości uzyskanych koncentratów, czyli od zawartości w nich zarówno składników użytecznych, jak i innych składników ubocznych, zależy jego przydatność dla dalszych operacji technologicznych. Od jakości koncentratu zależą też w dużej mierze koszty dalszego jego przerobu i jakość uzyskanych produktów finalnych.

W praktyce flotacyjnej w celu zwiększenia selektywności rozdziału minerałów stosuje się z reguły fizykochemiczną obróbkę pulpy flotacyjnej, polegającą na działaniu na wodną zawiesinę minerałów specjalnymi odczynnikami, których zadaniem jest zróżnicowanie właściwości powierzchniowych składników mineralnych obecnych w zawiesinie w tym kierunku, aby powierzchnie ziarn minerałów użytecznych stały się hydrofobowe (najczęściej), a powierzchnie ziarn skał płonnych były hydrofilowe. W zasadzie, im większa jest różnica zdolności do adsorbowania cząsteczek wody przez ziarna poszczególnych minerałów, tym ostrzejszy jest ich rozdział uzyskany w oparciu o zjawisko flotacji. Zróżnicowanie właściwości powierzchniowych następuje najczęściej poprzez selektywną adsorpcję zbieraczy flotacyjnych na ziarnach minerałów użytecznych. Z kolei selektywność adsorpcji zależy od rodzaju minerałów obecnych w zawiesinie, czyli od ich składu chemicznego oraz czasami w bardzo znacznym stopniu od stanu energetycznego ich powierzchni oraz od warunków, w których proces adsorpcji zachodzi.

Oprócz stosowania odpowiednich odczynników flotacyjnych, a właściwie równolegle z nimi, dla polepszenia wskaźników technologicznych flotacji poddawano również nadawę flotacyjną działaniu energii cieplnej, promieniowania ultrafioletowego, pola magnetycznego czy pola ultradźwiękowego. Rola tych czynników i mechanizmy ich wpływu na proces flotacji nie są jednoznacznie wyjaśnione. Mogą one wpływać zarówno na szybkość, jak i na równowagę procesu adsorpcji odczynników flotacyjnych, na stan powierzchni minerałów oraz na odczynniki obecne w nadawie flotacyjnej jak również na fizykochemiczne właściwości wody.

Jeżeli chodzi o drgania ultradźwiękowe, to liczne badania wykazały, że są one efektywnym czynnikiem oddziaływającym na materiał, zdolnym do zmiany jego stanu, dyspergującym, koagulującym i emulgującym substancje, zmieniającym prędkość rozpuszczania i krystalizacji, powodującym przemiany chemiczne i znacznie przyspieszającym wielofazowe procesy [1-22].

Analizując mechanizm działania pola ultradźwiękowego na wielofazowe układy ciekłe należy stwierdzić, że kawitacja wraz z towarzyszącymi jej zjawiskami jest główną przyczyną zmian, jakie zachodzą w nadźwiękawianym ośrodku [3, 5, 16, 21]. W odniesieniu do układu flotacyjnego, który składa się z fazy stałej, ciekłej i gazowej, energia pola ultradźwiękowego będzie oddziaływać przede wszystkim na wszystkie obecne w układzie powierzchnie międzyfazowe, one bowiem, a zwłaszcza granice faz pomiędzy ciałami różniącymi się znacznie polarnością, są najbardziej narażone na wystąpienie na nich kawitacji [3, 4, 6]. W układzie flotacyjnym siły towarzyszące kawitacji powinny więc powodować zmiany stanu powierzchni zwłaszcza tych minerałów, które, pokryte zbieraczem, są najbardziej hydrofobowe.

Należy również wziąć pod uwagę możliwość oddziaływania energii ultradźwiękowej na odczynniki flotacyjne obecne w nadawie. Zjawiska towarzyszące kawitacji mogą bowiem powodować również zmiany fizykochemiczne substancji obecnych w obszarze działania pola ultradźwiękowego [3, 5, 16, 18-20, 23].

W literaturze światowej można znaleźć szereg prac poświęconych wpływowi ultradźwięków na proces flotacji różnych minerałów [24-38]. Ograniczają się one jednak w większości do podawania jedynie rezultatów przeprowadzonych eksperymentów, bez wgłębiania się w mechanizmy zjawisk, które są przyczyną obserwowanych zmian. Ze wszystkich cytowanych prac wynika, że pole ultradźwiękowe zastosowane bądź to przed procesem flotacji lub w trakcie jego prowadzenia wywiera korzystny wpływ na technologiczne wskaźniki flotacji - zwiększa się uzysk składnika użytecznego i selektywność rozdziału minerałów oraz bardzo często maleje zużycie odczynników flotacyjnych.

Prace opisujące wpływ pola ultradźwiękowego na proces flotacji minerałów podzielić można na trzy główne grupy dotyczące wpływu energii ultradźwiękowej na: fazę ciekłą, pęcherzyki powietrza oraz na fazę stałą w procesie flotacji.

Wpływ pola ultradźwiękowego na fazę ciekłą obejmuje jego wpływ na własności samej wody oraz substancji w niej rozpuszczonych. Pod wpływem działania energii ultradźwiękowej może zachodzić rozerwanie wiązań w cząsteczce wody z wytworzeniem wolnych rodników OH i H [16, 20, 22]. Powstałe rodniki rekombinując ze sobą tworzą nadtlenek wodoru [39], który reagując z minerałami, głównie siarczkowymi, może zmieniać w zasadniczy sposób właściwości ich powierzchni a tym samym ich właściwości flotacyjne. Wpływ pola ultradźwiękowego jest w tym przypadku wpływem pośrednim.

Tjutjunnik [30] wykazał, że flotując rudę żelazowo-bizmutową w wodzie uprzednio nadźwiękowionej polem o częstotliwości 20 kHz i natężeniu 2.10^4-4.10^4 W/m^2 otrzymuje się wzrost uzysku bizmutu z 88% do 92,5%. Podobnie korzystnie wpływa użycie nadźwiękowionej wody na flotacyjne rozdzielenie molibdenitu i chalkopirytu [30, 31].

Nadźwiękowienie roztworu oleju sosnowego użytego do flotacji rudy bizmutu powoduje wzrost uzysku bizmutu z 65,3% do 92,2%, zmniejszając równocześnie jego zawartość w odpadach [30].

Agranat i inni [32] prowadzili badania flotacji wodorotlenku miedzi w obecności pola ultradźwiękowego o częstotliwości 18 kHz i natężeniu 2.10^4 W/m^2. Uzyskali oni 1,6-krotny wzrost szybkości flotacji dzięki zmianie niektórych fizykochemicznych parametrów wody. Ten wzrost szybkości flotacji zdaniem autora spowodowany być może również zwiększeniem się ilości pęcherzyków powietrza pod wpływem nadźwiękawiania.

Wielu badadzy wykazało możliwość podwyższenia aktywności flotacyjnej pęcherzyków za pomocą pola ultradźwiękowego [33-35].

Eremin [55, 56] przeprowadził w mikroflotowniku flotację ultradźwiękową. Po wprowadzeniu celi flotacyjnej w pole ultradźwiękowe wydzielające się z roztworu pęcherzyki powietrza przechodziły przez celę flotacyjną. Aktywność flotacyjną pęcherzyków badano przy użyciu aparatu kontaktowego, mierząc czas indukcji przylepiania się pęcherzyka do ziarna minerału. W przypadku flotacji galeny nadźwiękowienie zaledwie przez kilka sekund zwiększyło aktywność pęcherzyków o dwa rzędy.

Glembockij i Eremin wykazali [34], że ze wzrostem natężenia ultradźwięku średni wymiar pęcherzyka rośnie. Po dodaniu do wody oleju sosnowego otrzymuje się wyłącznie małe pęcherzyki zabarwiające roztwór na kolor mlecznobiały. Przy częstotliwości 300 kHz i natężeniu ultradźwięku 22.10^4 W/m^2 rozmiar tworzących się pęcherzyków nie przekracza 0,1 mm. Sumaryczna powierzchnia pęcherzyków wydzielających się z jednego dm^3 wody wynosi 8 m^2. Zmniejszenie średnicy pęcherzyków przy jednoczesnym zwiększeniu całkowitej objętości wydzielonych gazów prowadzi do znacznego zwiększenia się liczby nowo powstających pęcherzyków, co ma szczególne znaczenie przy flotacji dużej liczby bardzo drobnych ziarn. Praktycznie dla każdego takiego ziarna wymagany jest oddzielny pęcherzyk, który powinien wydzielić się na jego powierzchni. Jedną z przyczyn korzystnego wpływu ultradźwięku na przebieg flotacji jest jego odgazowujące działanie [40]. W pracach opisujących mechanizm powstawania pęcherzyków powietrza w polu ultradźwiękowym podkreśla się rolę, jaką odgrywają ciała stałe o powierzchniach hydrofobowych, na których szczególnie łatwo zachodzi kawitacja prowadząca do wydzielenia gazu rozpuszczonego w cieczy. Zastosowanie pola ultradźwiękowego o częstotliwości 22 kHz i natężeniu $2,1.10^4$ W/m^2 do nadźwiękawiania pulpy węglowej o zagęszczeniu 200 g/dm^3 w czasie od 10 do 30 sekund zwiększyło wychód koncentratu o 15-18% bez zwiększenie zawartości w nim popiołu. Spowodowane to było wzmożonym wydzielaniem się pęcherzyków powietrza na ziarnach węglowych. Pole ultradźwiękowe powoduje powstanie pęcherzyków zarodkowych na powierzchni ziarn, do których z łatwością przyczepiają się pęcherzyki wprowadzone do pulpy [38].

Wpływ pola ultradźwiękowego na fazę stałą w pulpie flotacyjnej polega między innymi na wykorzystaniu jego dyspergującego działania, które może być wykorzystane dla rozluzowania ziarn mineralnych [41]. W szeregu przypadków wymaga się pełnego uwolnienia ziarn mineralnych od ziarn skały płonnej oraz wprysnięć innych minerałów. Szczególnie ma to znaczenie wtedy, gdy wymagany jest wysoki stopień czystości koncentratu z równoczesnym

utrzymaniem jego gruboziarnistości. Jest to bardzo istotne na przykład przy wzbogacaniu diamentów [42, 43]. Wtedy, zamiast stosować domielanie, można wykorzystać pole ultradźwiękowe do rozluzowania ziarn. Ten sposób oswobadzania ziarn jest również bardzo przydatny przy wykonywaniu analiz mineralogicznych [44].

Mechaniczne działanie pola ultradźwiękowego na powierzchnie ziarn mineralnych znalazło również zastosowanie do oczyszczania ziarn koncentratów z różnego rodzaju niepożądanych pokryć. W ten sposób oczyszczano koncentraty chromitowe ze związków fosforu, poddając je przez 15 minut obróbce ultradźwiękowej [45]. Połączenie chemicznego oczyszczania z działaniem pola ultradźwiękowego zastosowano do usuwania tlenków żelaza z materiałów ściernych takich, jak: elektrokorund, karborund i węglik boru. Prowadząc nadźwiękawianie w ciągu 5 do 10 minut uzyskano matariał o zawartości zasadniczego składnika powyżej 99,5% [46].

Proces ultradźwiękowego niszczenia błonek wodorotlenku żelaza znajdującego się na powierzchni piasków kwarcowych badali Tichonow i Izmożenow [47]. Lepsze rezultaty otrzymano w przypadku większego zagęszczenia pulpy. W porównaniu z mechanicznym oczyszczaniem ziarn piasku czas obróbki zmniejszył się około 20 razy (do 2-3 minut). Niszczeniu błonek tlenku żelaza sprzyja nagrzanie pulpy do 60°C. Zawartość żelaza w produkcie obniżyła się z 0,2% do 0,06%. Również wstępne nadźwiękowienie piasków złotonośnych w czasie 2-5 minut pozwoliło na podwyższenie uzysku złota o 3-6% [48]. Tarpley [49] zgłosił patent na usuwanie pirytu z wodnych zawiesin ziarn węglowych za pomocą drgań ultradźwiękowych o częstotliwościach od 1 kHz do 20 kHz i natężeniu wywołującym kawitację. Jego metodą uzyskano obniżenie zawartości pirytu z około 3% do około 0,7%. Działanie ultradźwięku polegało na selektywnym kruszeniu zrostów z pirytem.

Podobne selektywne kruszenie stwierdzono podczas ultradźwiękowej obróbki zawierającej koncentrat szelitowy, wstępny koncentrat ołowiowy z rudy cynkowo-ołowiowo-barytowej oraz rudy złota [50].

W literaturze znaleźć można ciekawe dane dotyczące usuwania działaniem pola ultradźwiękowego zaadsorbowanych warstewek zbieraczy flotacyjnych z powierzchni ziarn mineralnych. Usuwanie to może zajść wskutek desorpcji zbieracza względnie odłupania przypowierzchniowej warstewki minerału wraz z zaadsorbowanym na niej zbieraczem. Prowadzi to do przywrócenia hydrofilności ziarnom minerałów. Różne minerały posiadają różną podatność na usuwanie ze swoich powierzchni warstewek zbieraczy. Pozwala to przeprowadzić selektywną desorpcję zbieraczy z powierzchni ziarn koncentratu kolektywnego, co umożliwia ich rozdział flotacyjny [51-53].

Badania Sjaplowej [54] wykazały, że po jednominutowym nadźwiękowieniu galenitu i chalkopirytu, uprzednio wyflotowanych ksantogenianem, aktywność flotacyjna galeny spada prawie do zera, podczas gdy chalkopirytu zmniejsza się tylko o około 20% [51, 54]. Podobne badania nad rozdziałem koncentratu miedziowo-ołowiowego prowadzili Bajszulakow i Gutsajluk [55].

Popow ze współpracownikami [56] prowadzili badania nad rozdziałem kolektywnego koncentratu miedziowo-molibdenowego, poddając go przed powtórną flotacją działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 4 kHz.

Drgania ultradźwiękowe znalazły też zastosowanie w technologii wzbogacania kopalin w szeregu procesów pomocniczych takich jak: wytwarzanie emulsji odczynników flotacyjnych [57-63], gaszenie pian [64-65], przyspieszanie procesu filtracji [66-72], przyspieszanie sedymentacji zawiesin [73-76] czy intensyfikacji suszenia koncentratów [77-79].

Należy również wspomnieć o możliwościach, jakie stwarzają ultradźwięki dla przyspieszania procesów hydrometalurgicznych [80-84].

Opierając się na danych literaturowych należy przyjąć, że kawitacja ultradźwiękowa jest główną przyczyną opisanego działania pola ultradźwiękowego na układy flotacyjne. Szczegółowy mechanizm zachodzących zjawisk prowadzących do polepszenia technologicznych wskaźników flotacji wymaga jednak jeszcze dokładniejszego zbadania.

Zagadnienie wpływu pola ultradźwiękowego na procesy zachodzące podczas flotacji rud nie było dotychczas w Polsce przedmiotem systematycznych badań. Kowalski i Kowalska [85] stwierdzili korzystny wpływ nadźwiękawiania (25 kHz, 700W) kolektorów niepolarnych użytych do flotacji fosforytów. Uzyskali oni z rudy o zawartości 15% P_2O_5 koncentrat o zawartości 25% P_2O_5 z uzyskiem 83%. Korzystny wpływ pola ultradźwiękowego tłumaczyli uaktywnieniem powierzchni ziarn dla adsorpcji kolektora oraz emulgującym działaniem pola ultradźwiękowego. Tabin [62] stosując ultradźwiękowy generator zębatkowy do emulgowania olejów używanych do flotacji węgla uzyskał zmniejszenie zużycia oleju o 25%, otrzymując równocześnie koncentraty o zmniejszonej zawartości popiołu w porównaniu z zastosowaniem odczynników emulgowanych mechanicznie. Sztaba, Długosz i Kotowski [63] stosowali do flotacji rudy miedzi emulsję ropy naftowej i niektórych produktów jej destylacji, otrzymaną przez działanie pola ultradźwiękowego. Wykazali oni, że użycie do flotacji tak wytworzonej emulsji powoduje wzrost uzysku miedzi o około 10% i podwyższenie zawartości miedzi w koncentracie o około 5%. Długosz i inni [41] uzyskali wzrost dyspersji zawiesiny kaolinu w wodzie przy użyciu drgań ultradźwiękowych.

W przedstawionej pracy postawiono sobie za cel wyjaśnienie mechanizmu działania ultradźwięków na proces flotacji w układzie baryt - fluoryt - kwarc - minerały ilaste pod kątem określenia wpływu energii ultradźwiękowej na proces adsorpcji zbieraczy flotacyjnych, na przebieg samego aktu flotacji, na stan powierzchni minerałów i na oczyszczanie tej powierzchni z niepożądanych pokryć szlamowych oraz na proces rozmywania minerałów ilastych w aspekcie zwiększenia selektywności flotacyjnego ich rozdziału. Poprzez wytypowanie wspomnianego układu flotacyjnego starano się wyeliminować wszelkie wpływy chemiczne na badany układ, których należało się spodziewać biorąc pod uwagę duże ilości energii, które wyzwalane podczas zachodzenia kawitacji mogą powodować zachodzenie reakcji chemicznych pomię-

dzy składnikami badanego układu: wodą, odczynnikami oraz minerałami. Zmiany w przebiegu procesu flotacji wywołane przemianami chemicznymi w badanym układzie zaciemniałyby bowiem przebieg zjawiska, które postanowiono zbadać. Baryt, fluoryt i kwarc ze względu na małą reaktywność nie podlegają wpływom chemicznym, a zwłaszcza procesom utleniania lub redukcji, które mogłyby zachodzić w nadźwiękawianym układzie wskutek powstawania wolnych rodników H i OH [17, 39, 86]. W przypadku wyboru innych minerałów, np. siarczkowych czy tlenkowych nie dałoby się uniknąć chemicznych zmian ich powierzchni, jak również zmian odczynników użytych do ich flotacji.

Wybór wspomnianego układu podyktowany był również tym, że baryt, fluoryt i kwafc występuje w polskiej rudzie barytowo-fluorytowej z rejonu Stanisławowa na Dolnym Śląsku. Ruda ta zawiera jako główny składnik baryt w ilości około 62-85% wraz z domieszką fluorytu, którego ilość mieści się w granicach 5-20%. Obecny jest również kwarc w ilościach 5-10%. Ruda ta "zanieczyszczona" jest stosunkowo dużą ilością minerałów ilastych.

Kopalnia w Stanisławowie dostarcza około 50000 ton rudy barytowej rocznie. Baryt ma szerokie zastosowanie jako surowiec do produkcji soli barytowych, farb, jako składnik cieczy płuczkowej stosowanej przy wierceniu głębokich otworów oraz jako wypełniacz do gum.

Wybranie tej rudy jako przedmiotu badań podyktowane było również tym, że selektywność rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu jest w tym przypadku problemem pierwszorzędnej wagi. We flotacyjnych koncentratach barytowych, kierowanych do dalszej przeróbki chemicznej w celu otrzymania soli barowych, zawartość fluorytu jest bardzo ostro normowana i rygorystycznie przestrzegana. Polska Norma (PN-83 C-84088.02) dopuszcza w barytowym koncentracie flotacyjnym maksymalną zawartość CaF_2 do 0,5%. Przekroczenie tej ilości dyskwalifikuje koncentrat barytowy i uniemożliwia dalszą jego przeróbkę. Problem selektywności flotacyjnego wydzielenia barytu z tego typu rudy jest więc problemem najważniejszym.

Istnieje jeszcze drugi powód maksymalnego zwiększenia selektywności flotacyjnego rozdziału podczas wzbogacania tej rudy. Mianowicie duża część produkowanego koncentratu barytowego używana jest do przyrządzania cieczy płuczkowej stosowanej w geologicznych pracach poszukiwawczych przy wierceniu głębokich otworów. Baryt używany do przygotowania płuczki wiertniczej musi się cechować dużą gęstością (minimum 4,3% g/cm^3) oraz niską zawartością SiO_2. Obecność kwarcu z jednej strony powoduje spadek ciężaru właściwego sporządzonej płuczki a z drugiej strony przyczynia się do nadmiernego zużycia pomp pompujących płuczkę oraz rurociągów, przez które ona przepływa w wyniku silnego, z powodu dużej twardości kwarcu, działania ścierającego.

Flotację polskiej rudy barytowej należy więc tak prowadzić, aby maksymalnie zwiększyć selektywność rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu.

Biorąc pod uwagę istnienie technicznych możliwości nadźwiękawiania dużych ilości cieczy za pomocą piszczałek czy syren cieczowych, względnie przepływowych przetworników magnetostrykcyjnych dużej mocy, przebadanie i wyjaśnienie wpływu drgań ultraakustycznych na flotację polskiej rudy barytowo-fluorytowej wydaje się jak najbardziej celowe.

Niniejsze opracowanie jest poszerzeniem i podsumowaniem wyników prac autora: "The Effect of an Ultrasonic Field on the Flotation Separation of Barite, Fluorite and Quartz", która została przekazana do opublikowania w International Journal of Mineral Processing oraz "The Effect of Ultrasound on Desliming Process of Minerals", przesłanej do opublikowania w Gospodarce Surowcami Mineralnymi.

2. ZAKRES BADAŃ

Z uwagi na złożoność zjawisk, jakie mogą być wywołane działaniem pola ultradźwiękowego podczas flotacji rudy barytowo-fluorytowej, dla zrealizowania postawionego celu pracy konieczne było wykonanie badań kompleksowych.

I tak dla określenia wpływu ultradźwięków na proces flotacji wykonano testy flotacyjne czystych składników rudy w rurce Hallimonda, testy flotacyjne rudy o podwyższonej zawartości fluorytu w laboratoryjnej maszynce flotacyjnej oraz testy przy użyciu wielkolaboratoryjnego zestawu maszyn flotacyjnych pracujących w ruchu ciągłym, używając rudy barytowo-fluorytowej o przeciętnym składzie, pobranej z zagęszczacza zasilającego komory flotacyjne w zakładzie przeróbczym rudy barytowej w Kopalni Barytu "Boguszów" w Boguszowie Gorcach.

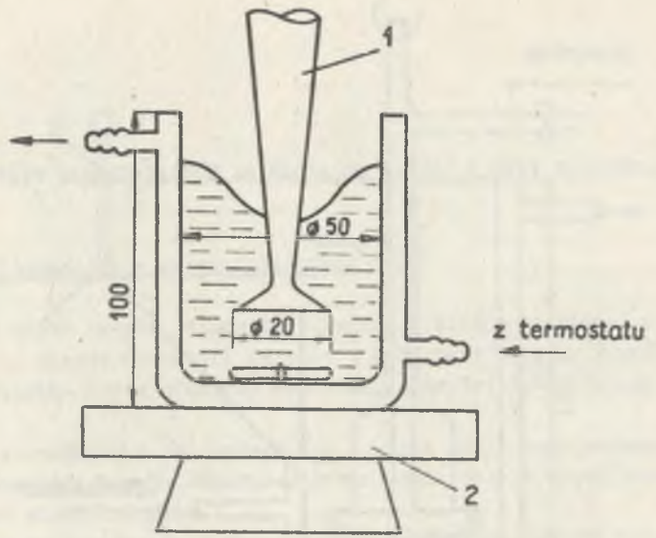
Dla wyjaśnienia przyczyn zwiększenia selektywności flotacji badanych minerałów pod wpływem nadźwiękawiania poddano badaniom adsorpcję zbieraczy flotacyjnych na ziarnach wyselekcjonowanych minerałów oraz tworzenie się na nich pokryć szlamowych, starając się powiązać te zjawiska z topografią powierzchni minerałów oraz z ich flotowalnością w czystej postaci jak również z wynikami flotacji naturalnej rudy barytowo-fluorytowej.

Zbadano również działanie odilające pola ultradźwiękowego, używając jako układu modelowego syderytu ilastego.

Wszelkie analizy chemiczne wykonano zgodnie z obowiązującymi normami.

Aparatura ultradźwiękowa

Opierając się na danych literaturowych, z których wynika, że kawitacja jest główną przyczyną zjawisk zachodzących w nadźwiękawianym układzie oraz że kawitację najłatwiej wywołują ultradźwięki o niskich częstotliwościach, w badaniach laboratoryjnych posłużono się zmodyfikowanym generatorem ultradźwiękowym UD-11, wykonanym w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN "Techpan" w Puławach, o częstotliwości 22 kHz i mocy elektrycznej 100 W. Generator ten współpracował z przetwornikiem piezoelektrycznym z ceramiki tytanianu baru. Drgania ultradźwiękowe wprowadzane były do badanego układu bądź to za pomocą półfalowego eksponencjalnego koncentratora zakończonego talerzem drgającym o powierzchni 3,5 cm^2 (w przypadku nadźwiękawiania zawiesin minerałów użytych do badań w rurce Hallimonda oraz do badań adsorpcji zbieraczy flotacyjnych), względnie za pomocą półfalowego przetwornika ceramicznego przyklejonego do dna celki flotacyjnej. Schemat zestawu do nadźwiękawiania minerałów oraz celkę flotacyjną przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



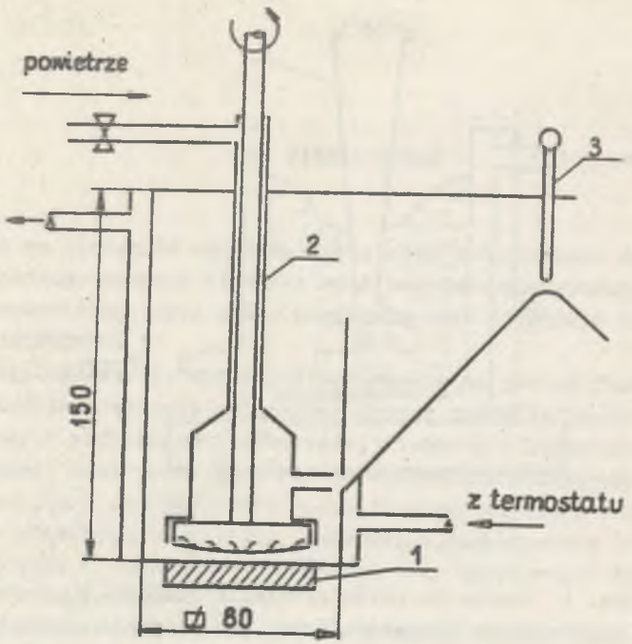
Rys. 1. Zestaw do nadźwiękawiania zawiesin mineralnych
1 - koncentrator ultradźwiękowy, 2 - mieszadło magnetyczne

Fig. 1. Ultrasonic device for treating mineral slurry
1 - ultrasonic concentrator, 2 - magnetic stirrer

Do nadźwiękawiania nadawy kierowanej do flotacji wielkolaboratoryjnej użyto piezoelektrycznych przetworników typu sandwich, wbudowanych w dno wanny o pojemności 60 dm^3. Przetworniki te zasilane były z generatora ultradźwiękowego pracującego z częstotliwością 22 kHz i pobierającego moc elektryczną 900 W. Zarówno generator, jak i przetworniki wykonane zostały i zestrojone w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Radio- i Teletechniki w Warszawie.

W celu określenia natężenia pola ultradźwiękowego użytych urządzeń posłużono się kalorymetrem dylatometrycznym, skonstruowanym na podstawie pracy Michajłowa i Szitiłowa [87].

Na podstawie wykonanych pomiarów ustalono, że natężenie fali ultradźwiękowej emitowanej z koncentratora ultradźwiękowego do ośrodka wodnego podczas nadźwiękawiania minerałów wynosiło 0,6 W/cm^2, w celi maszyny flotacyjnej 0,5 W/cm^2 a w wannie, w której nadźwiękawiano nadawę kierowaną do flotacji wielkolaboratoryjnej, natężenie pola ultradźwiękowego wynosiło również 0,6 W/cm^2.



Rys. 2. Ultradźwiękowa komora flotacyjna
1 - przetwornik ultradźwiękowy, 2 - wirnik, 3 - zgarniacz piany

Fig. 2. Ultrasonic flotation cell
1 - ultrasonic oonverter, 2 - impeller, 3 - skimming paddle

3. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA FLOTACJĘ BARYTU Z RUDY BARYTOWEJ

3.1. Testy flotacyjne w rurce Hallimonda

Do badań użyto barytu, fluorytu i kwarcu w klasie ziarnowej 0,075-0,2 mm, otrzymanych z okazów wybranych ręcznie z rudy barytowej ze Stanisławowa na Dolnym Śląsku. Użyte minerały zawierały, powyżej 99% głównego składnika.

Pomiary prowadzono w ten sposób, że w rurce Hallimonda umieszczano taką ilość minerału, aby po zapełnieniu nim odbieralnika część jego pozostała jeszcze niewyflotowana.

W ten sposób pęcherzyki powietrza przechodzące przez warstwę minerału w ciągu całego czasu flotacji stykały się zawsze z dużą ilością ziarn mineralnych. Można więc założyć, że ilość nadawy w rurce Hallimonda była przez cały czas pomiaru stała. Powietrze doprowadzane do makroflotownika przepuszczano z taką prędkością, aby przepływało przez roztwór w postaci pojedynczych pęcherzyków. Wielkościami mierzonymi były: objętość przepuszczonego powietrza oraz ilość wyflotowanego minerału. Wykreślając zależność ilości wyflotowanego minerału w funkcji objętości przepuszczonego powietrza otrzymuje się linie proste. W tych warunkach bowiem ilość odbieranego koncentratu jest wprost proporcjonalna do czasu trwania pomiaru i do natężenia przepływu powietrza. Jako miarę aktywności flotacyjnej danego minerału w badanych warunkach przyjęto tangens kąta nachylenia wykreślonej prostej do osi odciętych. Wyraża on ilość wyflotowanego minerału przez 1 cm^3 przepuszczonego powietrza. Nazwano go współczynnikiem zmineralizowania pęcherzyka "k". Taki sposób wykonywania doświadczeń i wprowadzenie współczynnika zmineralizowania pęcherzyka ułatwia porównywanie uzyskanych wyników. Analizując wartość współczynnika k można bardzo precyzyjnie wyznaczyć optymalne zakresy flotowalności minerału jak również określić zmiany aktywności flotacyjnej badanych minerałów, zachodzące pod wpływem różnych czynników.

W opisany sposób zbadano wpływ pH na flotację barytu, fluorytu i kwarcu oraz wpływ wstępnego nadźwiękowienia zawiesiny minerałów na ich flotację, jak również na przebieg flotacji w obecności pola ultradźwiękowego.

W tym celu 1,0 g badanego minerału zawieszonego w 50 cm^3 wody destylowanej poddawano nadźwiękowieniu przez zmienne okresy czasu wynoszące 1, 2, 3, 4 i 5 minut. Następnie po oddzieleniu go od wody mieszano z odpowiednim roztworem zbieracza o określonym pH, odczekiwano przez 10 minut w celu uformowania się na powierzchni minerałów warstwy zaadsorbowanych

zbieraczy, wprowadzano do aparatu Hallimonda i flotowano. Odlanie wody po nadźwiękowieniu minerałów miało na celu usunięcie wraz z nią ewentualnych zanieczyszczeń, które mogły pochodzić z powierzchni ziarn oczyszczonych działaniem pola ultradźwiękowego, jak również submikronowych ziarn, które powstały w wyniku ultradźwiękowej erozji powierzchni nadźwiękawianych minerałów. Te bardzo drobne ziarna adsorbowałyby duże ilości wprowadzonego zbieracza, uniemożliwiając interpretację uzyskanych wyników badań.

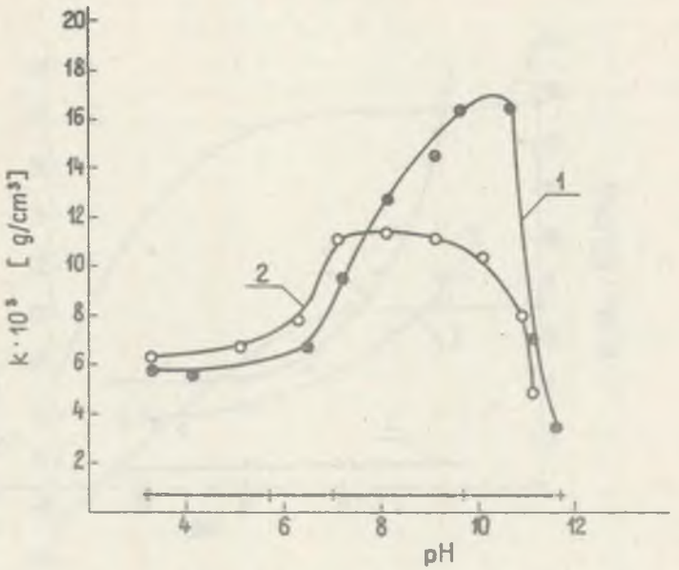
Próby flotacji w polu ultradźwiękowym prowadzono w ten sposób, że umieszczono koncentrat ultradźwiękowy bezpośrednio w rurce Hallimonda. W tym przypadku flotację rozpoczynano również po 10 minutach wstępnego kontaktu minerału ze zbieraczem.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 3-6.

Tabela 1

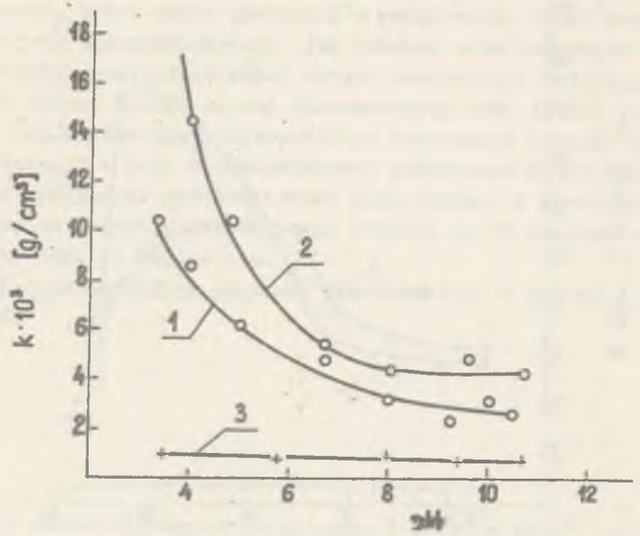
Współczynniki zmineralizowania pęcherzyka $K \cdot 10^3$ w g/cm^3 podczas flotacji wstępnie nadźwiękowionego barytu, fluorytu i kwarcu oraz flotacji wykonanej w polu ultradźwiękowym

Czas wstępnego nadźwiękawiania (min)	Baryt		Fluoryt		Kwarc	
	DDSNa 10^{-5}M	CSNa 10^{-6}M	DDSNa 10^{-5}M	CSNa 10^{-5}M	DDSNa 10^{-5}M	CSNa 10^{-5}M
	pH=10	pH=8	pH=8	pH=8	pH=8	pH=8
0	16,6	11,5	3,1	4,4	0,7	0,9
1	24,0	15,4	2,7	3,8	0,7	0,7
2	27,4	18,2	2,0	2,8	0,8	0,8
3	28,0	20,0	1,8	2,7	0,7	0,8
4	28,0	21,0	1,8	2,6	0,7	0,8
5	28,3	22,0	1,7	2,6	0,7	0,7
Flotacja w polu ultradźwiękowym	16,6 5,2	12,0 3,5	3,1 1,2	4,5 1,3	0,4	0,5



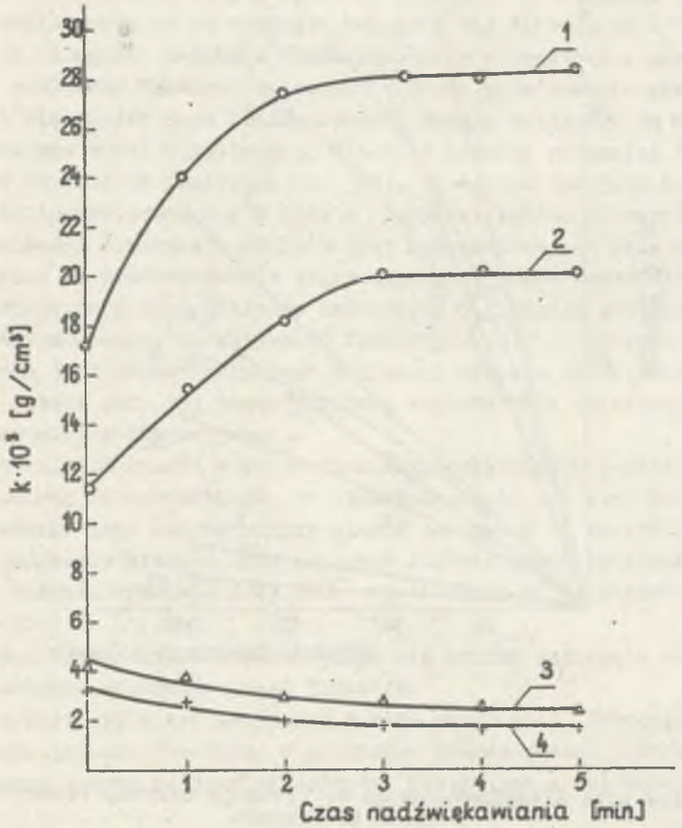
Rys. 3. Wpływ pH na flotowalność barytu
1 - baryt - dodecylosiarczan sodowy 10^{-5}M, 2 - baryt - cetylosiarczan sodowy 10^{-6}M, 3 - kwarc - dodecylosiarczan sodowy 10^{-5}M

Fig. 3. Effect of pH on the flotation of barite
1 - barite - dodecylsodiumsulphate 10^{-5}M, 2 - barite - cetylsodiumsulphate 10^{-6}M, 3 - quartz - dodecylsodiumsulphate 10^{-5}



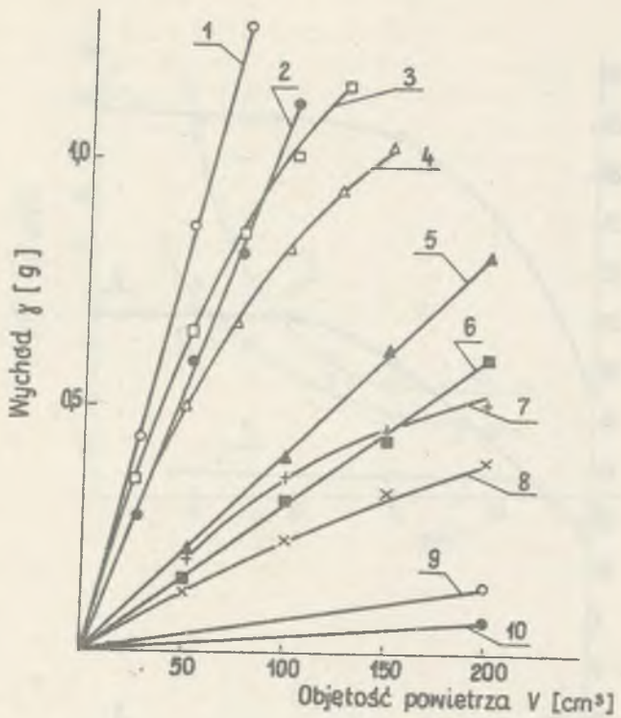
Rys. 4. Wpływ pH na flotowalność fluorytu
1 - fluoryt - dodecylosiarczan sodowy 10^{-5}M, 2 - fluoryt - cetylosiarczan sodowy 10^{-5}M, 3 - kwarc - cetylosiarczan sodowy 10^{-5}M

Fig. 4. Effect of pH on the flotation of fluorite
1 - fluorite - dodecylsodiumsulphate 10^{-5}M, 2 - fluorite - cetylsodiumsulphate 10^{-5}M, 3 - quartz - cetylsodiumsulphate 10^{-5}M



Rys. 5. Wpływ wstępnego nadźwiękawiania na flotowalność minerałów w rurce Hallimonda
1 - baryt - dodecylosiarczan sodowy 10^{-5}M, pH = 10, 2 - baryt - cetylosiarczan sodowy 10^{-6}M, pH = 8, 3 - fluoryt - cetylosiarczan sodowy 10^{-5}M, pH = 8, 4 - fluoryt - dodecylosiarczan sodowy 10^{-5}M, pH = 8

Fig. 5. Effect of the ultrasonic pretreatment of minerals on their flotability using Hallimond tube technique
1 - barite dodecylsodiumsulphate 10^{-6}M, pH = 10, 2 - barite cetylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 8, 3 - fluorite cetylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 8
4 - fluorite dodecylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 8



Rys. 6. Wpływ pola ultradźwiękowego na flotację barytu, fluorytu i kwarcu w rurce Hallimonda

1,3 - baryt - DDS Na 10^{-5}M, pH = 10, 2,4 - baryt - CSNa 10^{-6}M, pH = 8, 5,7 - fluoryt - CSNa 10^{-5}M, pH = 8, 6,8 - fluoryt - DDSNa 10^{-5}M, pH = 8, 9,10 - kwarc - DDSNa lub CSNa 10^{-5}, pH = 8

1,2,5,6,9 - bez ultradźwięku, 3,4,7,8,10 - w polu ultradźwiękowym

Fig. 6. Effect of ultrasonic field on the flotation of barite, fluorite and quartz using Hallimond tube

1,3 - barite dodecylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 10, 2,3 - barite cetylsodiumsulphate 10^{-6}M, pH = 8, 5,7 - fluorite cetylsodiumsulphate 10^{-6}M, pH = 8, 6,8 - fluorite dodecylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 8, 9,10 - quartz dodecylsodiumsulphate or cetylsodiumsulphate 10^{-5}M, pH = 8

1,2,5,6,9 - without ultrasounds, 3,4,7,8,10 - using ultrasonic field

Współczynniki zmineralizowania pęcherzyka dla flotacji przeprowadzonej w polu ultradźwiękowym wyznaczono jako tangens kąta nachylenia stycznej do krzywych $\gamma = f(V)$ z rys. 6, na początku i na końcu flotacji.

Z przedstawionych danych wynika, że funkcja określająca zależność flotowalności barytu od pH wykazuje maksimum dla zakresu pH = 7-10, w zależności od długości łańcucha węglowodorowego w cząsteczce użytego zbieracza. W przypadku fluorytu natomiast w miarę podwyższania wartości pH obserwuje się spadek jego flotowalności. Jeżeli zależność ta w przypadku fluorytu nie budzi wątpliwości, albowiem dodatni potencjał dzeta fluorytu w miarę wzrostu pH zmniejsza się [88], co działa hamująco na adsorpcję jonu alkilosiarczanowego, o tyle w przypadku barytu wystąpienie maksimum flotowalności w zakresie pH 7-10 jest niespodziewane. Przy wartościach pH powyżej 11 prawdopodobnie silna adsorpcja jonów wodorotlenowych stanowi konkurencję dla zbieraczy anionowych i flotacja gwałtownie spada.

Należy zauważyć, że aktywność flotacyjna cetylosiarczanu w stosunku do barytu jest około jeden rząd wielkości większa aniżeli dodecylosiarczanu, jeżeli jako jej miarę przyjmie się stężenie zbieracza wywołujące taki sam skutek flotacyjny.

Flotowalność kwarcu w roztworach alkilosiarczanów jest bardzo słaba i nie zależy od wartości pH, co tłumaczone może być tym, że potencjał dzeta kwarcu jest bardzo silnie ujemny począwszy od wartości pH = 3 [89].

Na podstawie wyznaczonych zakresów flotowalności badanych minerałów dalsze badania wykonano przy dwóch wartościach pH, a mianowicie pH = 7 i pH = 10.

Bardzo interesująco przedstawiają się wyniki dotyczące wstępnego nadźwiękawiania minerałów przed flotacją.

Obserwuje się w tym przypadku wzrost aktywności flotacyjnej barytu a obniżenie jej dla fluorytu. W przypadku kwarcu nadźwiękowienie nie ma zasadniczego wpływu na jego właściwości flotacyjne w roztworach alkilosiarczanów.

Wzrost aktywności flotacyjnej barytu w roztworach dedecylo- i cetylosiarczanów mierzony wielkością współczynnika zmineralizowania pęcherzyka wynosi odpowiednio: 69% i 73,9%. Zmniejszenie zaś aktywności flotacyjnej fluorytu wynosi 41,9% oraz 38,6% odpowiednio dla dodecylo- i cetylosiarczanu.

Zwiększenie różnicy aktywności flotacyjnej pomiędzy barytem a fluorytem pod wpływem nadźwiękawiania przyczania się do zwiększenia selektywności flotacyjnego rozdziału barytu od fluorytu podczas flotacji rudy barytowej. Istotne jest również to, że czas wstępnego nadźwiękawiania, jaki jest potrzebny do zaktywizowania barytu, jest stosunkowo krótki i wynosi trzy minuty. Dłuższe nadźwiękawianie nie powoduje już zmian aktywności

flotacyjnej badanych minerałów. Ma to istotne znaczenie dla praktyki flotacyjnej, albowiem wstępne nadźwiękawianie pulpy mogłoby być przeprowadzane w zbiorniku przepływowym.

Uzyskane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi [90-92] z których wynika, że pole ultradźwiękowe powoduje bardzo znaczne zwiększenie uzysku flotowanych minerałów. Na przykład prowadząc flotację berylu i spodumenu w polu ultradźwiękowym, Zubkow i Below [90] uzyskali wzrost BeO z 60% do 96%, a uzysk litu zwiększył się z 57,2% do 72,7%. Akopowa ze współpracownikami [9] uzyskała pod wpływem działania ultradźwięku bardzo duży wzrost uzysku cyrkonu, rutylu i ilmenitu, odpowiednio z 18,6% do 98,7%; z 3,02% do 97,5% oraz z 0% do 94%.

W literaturze nie spotkano się z przypadkiem obniżenia aktywności flotacyjnej pod wpływem nadźwiękawiania.

Zaobserwowane przez autora obniżenie aktywności flotacyjnej fluorytu pod wpływem nadźwiękawiania tłumaczone może być obniżeniem energii powierzchniowej fluorytu w wyniku wygładzenia jego powierzchni pod wpływem działania energii ultradźwiękowej i zmniejszenia w ten sposób ilości centrów adsorpcji zbieracza. W przypadku barytu natomiast, który jest mniejszy i bardziej kruchy od fluorytu, pole ultradźwiękowe może spowodować naruszenie jego powierzchni i wytworzenie większej ilości centrów adsorpcji. W celu stwierdzenia ewentualnych zmian charakteru powierzchni badanych minerałów pod wpływem nadźwiękawiania przeprowadzono pomiary adsorpcji zbieraczy flotacyjnych oraz badania za pomocą mikroskopu elektronowego. Prowadzenie flotacji w obecności pola ultradźwiękowego obniża w miarę upływu czasu aktywności flotacyjne barytu i fluorytu, a nie wpływa na flotację kwarcu.

Na rysunku 6 można zaobserwować, że zależności wychodu "koncentratu" uzyskanego w rurce Hallimonda od objętości przepuszczonego powietrza w przypadku prowadzenia flotacji w polu ultradźwiękowym nie są liniami prostymi. Funkcje $\gamma = f(V)$ w miarę upływu czasu (wzrostu V) zakrzywiają się coraz bardziej, co świadczy o zmniejszaniu się szybkości flotacji. W tabeli 1 podano współczynniki zmineralizowania pęcherzyka k wyznaczone w początkowym i końcowym momencie prowadzenia testu. Obliczenia wykonano wyznaczając tangens kąta nachylenia stycznej do krzywej $\gamma = f(V)$.

W literaturze nie spotkano badań, które by analizowały mechanizm wpływu drgań ultradźwiękowych na flotację barytu, fluorytu i kwarcu czy innych czystych minerałów. Jednak biorąc pod uwagę badania wykonane przez Kaca [93] oraz własne obserwacje [94], obniżenie szybkości flotacji może być tłumaczone tym, że drgania ultradźwiękowe powodują desorpcję zbieraczy z powierzchni ziarn, co prowadzi do wzrostu ich hydrofilności. Poza tym siły towarzyszące kawitacji ultradźwiękowej powodują odłupywanie

warstewki powierzchniowej z ziern mineralnych wraz z zaadsorbowanym na niej zbieraczem. W miarę upływu czasu pole ultradźwiękowe powoduje dezaktywację flotacyjną kolejnych ziarn i szybkość flotacji maleje. Z tabeli 1 wynika, że obniżenie szybkości flotacji barytu, prowadzonej w polu ultradźwiękowym, jest większe niż fluorytu. Wynika to również z różnic twardości barytu i fluorytu. Mniej twardy baryt łatwiej ulega kruszeniu w warunkach działania pola ultradźwiękowego aniżeli fluoryt, co prowadzi do odsłonięcia świeżych i nie pokrytych zbieraczem powierzchni. Ponowna adsorpcja zbieraczy na tych powierzchniach wymaga czasu. W rezultacie obserwuje się spowolnienie flotacji.

Najtwardszy z badanych minerałów - kwarc (twardość 7) nie wykazuje zmian szybkości flotacji w miarę upływu czasu. W przypadku kwarcu obserwuje się jedynie zmniejszenie się szybkości jego flotacji w polu ultradźwiękowym, co związane jest ze zmniejszeniem się stopnia pokrycia jego powierzchni zbieraczem (rysunki 8-14). Funkcja $\gamma = f(V)$ dla kwarcu pozostaje więc linią prostą (rys. 6 linie 9 i 10).

3.2. Flotacja rudy barytowej

Celem badań przedstawionych w tym rozdziale było stwierdzenie, czy zależności uzyskane w aparacie Hallimonda dla czystych minerałów potwierdzą się w przypadku flotacji naturalnej rudy barytowej. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej przy użyciu subaeracyjnej maszynki flotacyjnej typu Mechanobr oraz w skali wielkolaboratoryjnej, używając zestawu maszyn flotacyjnych pracujących w sposób ciągły. Do badań laboratoryjnych użyto rudy o podwyższonej zawartości fluorytu (nadawa I), natomiast badania flotacji w ruchu ciągłym wykonano przy użyciu rudy o przeciętnym składzie (nadawa II).

3.2.1. Flotacja w skali laboratoryjnej

Do badań użyto rudy o podwyższonej zawartości fluorytu, pobranej ze stożka zasilającego komory flotacyjne w zakładzie przeróbczym Kopalni "Boguszów". Skład jej podano w tabeli 2 (nadawa I).

Flotacje wykonano w laboratoryjnej subaeracyjnej maszynce flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności celki 0,750 dm^3. W dno tej celki wbudowany był piezoelektryczny przetwornik ultradźwiękowy pracujący z częstotliwością 22 kHz. Celka flotacyjna (rys. 2) była termostatowana, aby wyeliminować ewentualny wpływ na flotację temperatury, która wzrasta pod wpływem energii ultradźwiękowej.

Zbadano jak na efekty flotacji wpływa wstępne nadźwiękowienie nadawy przed flotacją, w trakcie flotacji zasadniczej oraz w trakcie czyszczenia koncentratu.

Tabela 2

Skład użytej do badań rudy barytowej

Klasa ziarnowa mm	Nadawa I				Nadawa II			
	Wychód	Zawartość			Wychód	Zawartość		
	γ %	$BaSO_4$ %	CaF_2 %	SiO_2 %	γ %	$BaSO_4$ %	CaF_2 %	SiO_2 %
+ 0,2	5,3	32,4	23,3	40,1	6,3	31,4	6,1	43,1
0,2 - 0,1	33,4	63,3	18,2	13,4	38,4	58,4	5,0	17,6
0,1 - 0,06	20,3	70,2	13,6	10,4	26,4	68,2	2,5	14,3
- 0,06	41,0	75,1	8,8	9,2	28,9	59,1	1,2	10,2
średnio:	100,0	67,9	13,7	12,5	100,0	60,0	3,3	16,2

Wstępne nadźwiękowienie pulpy wykonywano bezpośrednio w celi maszynki flotacyjnej.

Sposób wykonywania pomiarów był następujący: w celi maszynki flotacyjnej umieszczono 0,750 dm^3 pulpy o zagęszczeniu 200 g/dm^3, regulowano pH, dodawano szkła wodnego w charakterze dyspergatora iłów, a następnie poddawano ją wstępnemu nadźwiękowieniu przez zmienne okresy czasu. W następnej kolejności, cały czas mieszając, wprowadzano zbieracz wraz z olejem napędowym i po odczekaniu 10 minut rozpoczynano flotację. Uzyskany koncentrat poddawano dwukrotnemu czyszczeniu. Flotacje wykonano przy pH = 10, czyli w obszarze najlepszej flotowalności barytu. Jako zbieracza użyto dodecylosiarczanu sodowego.

W analogiczny sposób przeprowadzono flotacje badając wpływ nadźwiękawiania pulpy w trakcie flotacji zasadniczej i czyszczącej. Warunki prowadzenia poszczególnych flotacji oraz uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Wyniki flotacji naturalnej rudy barytowej przeprowadzonej w laboratoryjnej maszynce flotacyjnej potwierdzają dane uzyskane podczas flotacji czystych minerałów w rurce Hallimonda.

Wpływ wstępnego nadźwiękawiania nadawy na aktywność flotacyjną barytu i fluorytu jest wyraźnie widoczny. Porównując wyniki flotacji nr 3 do 7, zamieszczone w tabeli 3, można zauważyć, że po 3 minutach wstępnego nadźwiękawiania pulpy otrzymuje się koncentrat o najwyższej zawartości $BaSO_4$ (99%), przy uzysku wynoszącym 80%.

Obniżenie aktywności flotacyjnej fluorytu po wstępnym nadźwiękowieniu, które zostało stwierdzone podczas testów w rurce Hallimonda (rys. 5), również daje się zaobserwować podczas flotacji rudy barytowej.

Zawartość fluorytu w koncentracie barytowym, otrzymanym w zwykły sposób, bez zastosowania jakiegokolwiek depresora fluorytu, wynosiła 1,7%

Tabela 3.

Wpływ pola ultradźwiękowego na wyniki flotacji rudy barytowej ze Stanisławowa

Zbieracz dodecylosiarczan sodowy 600 g/Mg
Szkło wodne 500 g/Mg
Olej napędowy 400 g/Mg
pH = 10

Lp.	Warunki flotacji	Produkt	Wychód (%)	Zawartość (%)			$\gamma \cdot cC$			Uzysk (%)		
				$BaSO_4$	CaF_2	SiO_2	$BaSO_4$	CaF_2	SiO_2	$BaSO_4$	CaF_2	SiO_2
1	Flotacja frakcjonowana bez pola UD (produkty uzyskane po "przemyciu" kondycjonerze 143 E zbieraczem/Mg nadawy	K_1	27,1	91,7	3,1	3,8	2485	84,01	102,98	37,6	6,3	7,6
		K_2	18,6	89,4	5,1	5,6	1663	94,86	104,16	25,2	7,1	7,7
		K_3	16,4	80,3	11,3	8,4	1317	185,32	137,76	20,0	14,0	10,2
		K_4	7,1	75,2	14,6	12,3	534	103,66	87,33	8,1	7,8	6,5
		K_5	7,0	50,1	15,2	13,6	351	106,40	95,20	5,3	8,0	7,0
		O	23,6	10,5	31,8	34,8	248	750,48	821,28	3,8	56,6	60,8
		II	99,8	67,9	13,7	12,5	6589	132,47	1340,71	100,0	100,0	100,0
2	Flotacja frakcjonowana w polu UD	E_1	26,4	95,2	1,8	2,3	2513,3	47,5	60,72	37,0	3,5	4,8
		E_2	22,1	90,3	4,2	4,5	1999,6	92,8	99,45	29,4	6,8	7,9
		E_3	10,7	71,3	14,2	8,0	762,9	151,9	85,6	11,2	11,1	6,8
		E_4	9,3	69,1	16,4	10,3	642,6	152,5	95,8	9,5	11,1	7,7
		E_5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		O	31,5	27,8	29,2	28,6	875,9	920,4	900,4	12,9	67,2	73,6
		II	100,0	67,9	13,7	12,5	6790	1365	1242	100,0	99,7	100,8
3	Bez pola UD	-	53,7	96,4	1,7	1,0	5177	91,29	53,7	76,2	6,7	4,3
		Pp_2	7,1	90,4	2,2	7,6	641,8	15,62	54,0	9,4	1,1	4,3
		Pp_1	10,1	62,1	8,7	16,4	627,2	87,87	165,6	9,2	6,4	13,2
		O	28,0	8,4	41,9	34,7	235,2	1173,2	971,6	3,5	85,6	77,7
		II	99,7	67,9	13,7	12,5	6681	1367	1199	98,9	99,8	99,5
4	Wstępne nadźwiękowienie nadawy 1 min	E	53,7	97,5	1,5	0,3	5235,1	80,55	16,1	77,1	5,9	1,3
		Pp_2	8,1	94,2	1,8	2,5	767,3	14,58	20,2	11,3	1,3	1,6
		Pp_1	10,5	58,1	9,6	10,5	611,1	100,8	110,2	9,0	7,3	8,8
		O	27,7	7,3	42,2	39,8	203,7	1170,0	1103,5	3,0	89,4	88,0
		II	99,8	67,9	13,7	12,5	68,2	1366	1250	100,4	99,7	99,7
5	Wstępne nadźwiękowienie nadawy 2 min	E	53,8	98,7	0,9	0,2	5309,8	48,4	10,8	78,2	3,5	0,9
		Pp_2	8,2	95,1	1,1	3,0	780,8	9,0	24,6	11,5	0,6	2,0
		Pp_1	8,8	54,2	7,4	9,2	475,3	65,1	81,0	7,0	4,7	6,5
		O	29,0	7,0	42,6	35,4	203,7	1235,7	1115	3,0	90,2	89,2
		II	98,8	67,9	13,7	12,5	6169	1358	1231	99,7	99,0	98,6

cd. Tabeli 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6	Ustępne nadźwiękowienie nadawy 3 min	K	54,9	99,0	0,5	0,3	5438,8	27,4	16,5	80,1	2,0	1,3
		Pr_2	8,4	97,8	1,4	2,1	831,6	11,8	18,6	18,1	0,8	1,4
		Pr_1	7,3	48,3	7,6	8,4	353,1	55,5	61,3	5,2	4,0	4,9
		O	29,4	5,8	43,8	39,5	169,7	1287,8	1162	2,5	94,0	92,4
		N	100,0	67,9	13,7	12,5	6783	1382	1257	99,9	100,8	100,6
7	Ustępne nadźwiękowienie nadawy 5 min	K	54,8	98,8	0,4	0,3	5414,2	21,9	16,4	79,7	1,6	1,3
		Pr_2	9,1	98,0	0,9	2,4	891,8	8,2	21,8	13,1	0,6	1,7
		Pr_1	6,5	48,0	8,6	8,6	312,3	55,9	55,9	4,6	4,1	4,5
		O	29,6	6,0	43,5	38,4	177,6	1288	1137,5	2,6	94,0	91,0
		N	100,0	67,0	13,7	12,5	6786,0	1374,0	1231,6	100,0	100,2	98,5
8	Flotacja główna w polu UD. Pozostałe warunki jak flotacja nr 3	K	43,2	99,1	0,4	0,2	4881	17,3	8,6	63,0	1,3	0,7
		Pr_2	7,2	98,7	0,8	0,5	710	5,8	3,6	10,5	0,4	0,3
		Pr_1	14,4	94,8	3,6	1,2	1365	51,8	17,3	20,1	3,8	1,4
		O	35,2	12,3	36,6	34,4	433	1288	1211	6,4	34,0	96,9
		N	100,0	67,9	13,7	12,5	6788	1368	1240	100,0	99,5	99,3
9	Flotacja czyszcząca w polu UD. Pozostałe warunki jak flotacja nr 3	K	48,4	99,2	0,5	0,2	4801	24,2	9,7	70,7	1,8	0,8
		Pr_2	8,2	97,1	1,2	1,2	796,2	9,8	9,8	11,7	0,7	0,8
		Pr_1	14,1	66,0	10,4	15,4	931	147	217	13,7	10,7	17,4
		O	29,3	8,6	40,7	34,0	252	1192	996	3,7	87,0	79,7
		N	100,0	67,9	13,7	12,5	6779	1373	1232	99,8	100,2	99,7
10	Flotacja główna i czyszcząca w polu UD. Pozostałe warunki jak flotacja nr 3	K	39,5	99,4	0,4	0,2	3966	15,8	7,9	59,4	1,1	0,6
		Pr_2	8,8	99,2	0,6	0,2	873	5,88	1,8	12,8	0,4	0,1
		Pr_1	15,2	96,0	2,2	1,5	1459	33,4	22,8	21,5	2,4	1,8
		O	36,4	12,4	36,0	31,5	451	1312	1147	6,6	95,8	91,7
		N	99,9	67,9	13,7	12,5	6749	1366	1180	99,3	99,7	94,3

(tabela 3, p. 3), podczas gdy w koncentracie uzyskanym z nadawy poddanej wstępnemu nadźwiękowieniu przez trzy minuty wynosiła ona 0,5% (tabela 3, p. 6). Zawartość fluorytu w koncentracie barytowym zmniejszyła się więc około trzykrotnie.

Wpływ wstępnego nadźwiękawiania ziarn barytu i fluorytu na ich własności flotacyjne tłumaczony może być wpływem energii drgań ultradźwiękowych na powierzchnie ziarn mineralnych.

Zmianę charakteru powierzchni ziarn poddanych działaniu pola ultradźwiękowego można zaobserwować na fotografiach przedstawionych na rysunkach 20-21. Przedstawiają one powierzchnie ziarn barytu i fluorytu w powiększeniu 2000 razy. Zdjęcia te wykonane zostały za pomocą scaningowego mikroskopu elektronowego firmy Jeol.

Porównując zdjęcia a i b z rysunku 20 można stwierdzić, że powierzchnia ziarn barytu, które zostały poddane działaniu ultradźwięku, jest nieregularnie pokruszona, posiada mikrowżery i wyrwy. Większa ilość wytworzonych naroży i krawędzi, które stanowią dogodne centra adsorpcji, powoduje zwiększenie szybkości adsorpcji oraz zwiększenie stopnia pokrycia powierzchni zbieraczem.

Krzywe kinetyczne adsorpcji przedstawione na rysunkach 15 i 16 mają przebieg bardziej stromy w przypadku barytu nadźwiękowionego. Świadczą o tym również wartości $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t}_{t\to 0}$ przedstawione na rysunku 19. Natomiast izotermy adsorpcji (rys. 17 i 18) osiągają plateau przy większych wartościach Θ . Tłumaczone to może być jedynie zwiększeniem ilości centrów adsorpcji oraz ich energii, co powoduje, że równowaga adsorpcyjna, ustalająca się pomiędzy stężeniem alkilosiarczanu na powierzchni i w roztworze przesunięta jest na korzyść powierzchni. Prostą konsekwencją tego jest polepszenie właściwości flotacyjnych barytu po jego nadźwiękowieniu (rys. 5).

Na rysunku 21 a i b przedstawiono zdjęcia powierzchni nienadźwiękowionego fluorytu. W tym przypadku obserwuje się odmienne działanie pola ultradźwiękowego. Ziarna fluorytu po obróbce ultradźwiękowej zostają jak gdyby wygładzone. Energia drgań ultradźwiękowych powoduje odłupanie wystających naroży i krawędzi, nie powodując wyraźnego naruszenia powierzchni płaskiej. W rezultacie ilość centrów adsorpcji na powierzchni fluorytu zmniejsza się, co prowadzi do obniżenia adsorpcji zbieraczy flotacyjnych. Wynika to wyraźnie z przedstawionych na rys. 17 i 18 izoterm adsorpcji. Zmniejszenie się w wyniku obróbki ultradźwiękowej ilości centrów adsorpcji na powierzchni fluorytu jest również powodem zmniejszenia się szybkości adsorpcji na nim alkilosiarczanów.

Z przebiegu krzywych kinetycznych adsorpcji przedstawionych na rysunkach 15 i 16 wynika, że po nadźwiękowieniu szybciej ustala się równowaga adsorpcyjna na powierzchni fluorytu, lecz równowagowy stopień pokrycia powierzchni jest mniejszy aniżeli w przypadku fluorytu nienadźwiękowionego. Świadczy o tym to, że w wyniku nadźwiękawiania zmniejszyła się ilość cen-

trów adsorpcji zbieracza. Konsekwencją opisanych zjawisk jest więc pogorszenie się właściwości flotacyjnych fluorytu (rys. 5, tabela 3).

Różnice w zachowaniu się barytu i fluorytu w polu ultradźwiękowym spowodowane są najprawdopodobniej różnicą twardości tych minerałów. Mniej twardy oraz kruchy baryt (twardość około 3) łatwiej ulega kruszeniu w warunkach działania pola ultradźwiękowego aniżeli fluoryt (twardość ok. 4), na którym zostają zeszlifowane jedynie najbardziej wystające elementy powierzchni. Powierzchnia kwarcu natomiast (rys. 22 a i b) nie wykazuje wyraźnych zmian, które byłyby spowodowane działaniem pola ultradźwiękowego.

Nie obserwuje się też zmian w szybkości adsorpcji alkilosiarczanów na powierzchni kwarcu, stopnia pokrycia jego powierzchni oraz przebiegu flotacji w rurce Hallimonda w wyniku jego nadźwiękowienia (rysunki 5, 15-19). Niemniej jednak wstępne nadźwiękowienie pulpy powoduje również trzykrotne obniżenie zawartości krzemionki w koncentracie z 1,02 do 0,3% (tabela 3, p. 3-7). Obniżenie zawartości krzemionki związane jest prawdopodobnie z wpływem pola ultradźwiękowego na oczyszczanie powierzchni ziarn kwarcu z nalepień frakcji ilastej, będącej bardzo drobnym zmielonym barytem. Nalepianiu takiemu sprzyjają różnoimienne wartości potencjałów dzeta barytu i kwarcu. Pokrycie iłami barytowymi ziarn kwarcu prowadzi do hydrofobizacji tych ziarn poprzez adsorpcję na ziarnach iłów zbieraczy flotacyjnych. W ten sposób pokryte barytem ziarna kwarcu dostają się do produktu pianowego. Oczyszczenie powierzchni kwarcu z pokryć mułowych sprawia, że powierzchnia jego staje się hydrofilowa i ziarna te pozostają w odpadzie.

Przeprowadzenie flotacji rudy barytowej w obecności pola ultradźwiękowego prowadzi do obniżenia wychodu koncentratu barytowego i zmniejszenia jego uzysku (tabela 3, p. 8-10).

Obniżenie wychodów produktu pianowego i zwiększenie ilości odpadu w przypadku prowadzenia flotacji rudy barytowej w polu ultradźwiękowym (tabela 3, p. 1, 2, 8 i 10) oraz zmniejszenie szybkości flotacji czystych minerałów w rurce Hallimonda (rys. 8) tłumaczone może być również wpływem drgań ultradźwiękowych na zespół pęcherzyk - ziarno. Wskutek działania dużych sił wywołanych zjawiskiem kawitacji ziarno minerału przyczepione do pęcherzyka powietrza może zostać od niego oderwane. Siła przyczepności ziarna do pęcherzyka powietrza zależy, między innymi, od wielkości kąta zwilżanie powierzchni minerału. Na niego z kolei ma wpływ stopień pokrycia powierzchni zbieraczem flotacyjnym. W warunkach panujących w polu ultradźwiękowym zostaje zmniejszony stopień pokrycia ziarn zbieraczem, co prowadzi do zmniejszenia kąta zwilżania ich wodą, a więc osłabienia więzi ziarna z pęcherzykiem. W takiej sytuacji energia drgań dźwiękowych jest w stanie oderwać ziarno od pęcherzyka (w tym przypadku ziarno fluorytu), którego stopień pokrycia powierzchni zbieraczem jest mniejszy.

W przypadku układu mineralnego złożonego z dwu składników różniących się własnościami adsorpcyjnymi w stosunku do zastosowanego zbieracza (w omawianym przypadku baryt - fluoryt i baryt - kwarc) energia ultradźwię-

kowa może spowodować znacznie mniejsze obniżenie stopnia pokrycia powierzchni ziarna minerału wykazującego większe powinowactwo do zbieracza, w tym przypadku barytu, aniżeli obniżenie stopnia pokrycia ziarna minerału, na którym zbieracz adsorbuje się gorzej (fluoryt, kwarc). W takiej sytuacji, wskutek działania ultradźwięku na zespół ziarno - pęcherzyk powietrza, obserwuje się zmniejszenie wychodu koncentratu flotacyjnego ale polepszenie jego jakości. Selektywność rozdziału flotacyjnego wzrasta. Dane przedstawione w tabeli 3, p. 8-10, potwierdzają ten pogląd. Zmniejsza się wychód, ale polepsza się jakość koncentratu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najkorzystniej jest przeprowadzić wstępną ultradźwiękową obróbkę nadawy przed flotacją. Po trzyminutowym nadźwiękawianiu nadawy uzyskany koncentrat zawiera 99% $BaSO_4$ oraz 0,5% CaF_2 przy uzysku wynoszącym 80%. Prowadzenie flotacji w polu ultradźwiękowym daje co prawda koncentraty wysokiej jakości, lecz uzysk barytu jest stosunkowo niski (tabela 3).

3.2.2. Flotacja w skali wielkolaboratoryjnej w ruchu ciągłym

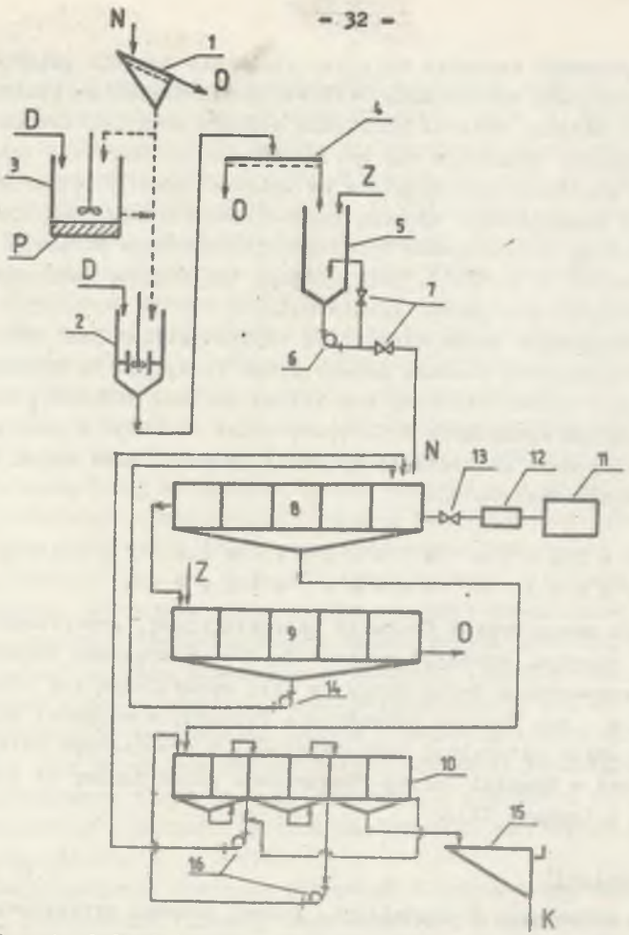
Biorąc pod uwagę wyniki flotacji laboratoryjnej, przeprowadzono flotację w ruchu ciągłym, stosując wstępne 1-, 3- i 5-minutowe nadźwiękawianie nadawy. Przeprowadzone testy miały na celu sprawdzenie czy otrzymane wyniki potwierdzą się podczas prowadzenia flotacji w większej skali.

Do badań użyto naturalnej rudy barytowej o przeciętnym składzie, która flotowana jest w Kopalni Barytu "Boguszów". Skład nadawy do flotacji podano w tabeli 2 (nadawa II).

Opis instalacji

Flotację prowadzono w instalacji, której schemat przedstawiono na rysunku 7.

Uśrednioną nadawę kierowano poprzez wstępny przesiewacz (1) w celu usunięcia z niej ziarn o wymiarach powyżej 5 mm do mieszalnika (2) o pojemności 240 dm^3, zaopatrzonego w dyfuzor z mieszadłem, którego zadaniem było rozmycie materiału. W przypadku nadźwiękawiania nadawy przed flotacją kierowano ją ze wstępnego przesiewacza (1) do pojemnika (3) o pojemności 60 dm^3, w którego dnie wbudowany był przetwornik ultradźwiękowy o mocy 900 W (P). W pojemniku tym nadawa poddawana była działaniu ultradźwięku przez 1, 3 i 5 min, po czym kierowana do mieszalnika (2). Z mieszalnika (2) nadawę kierowano poprzez sito o wymiarach oczka 2 mm (4) do dozownika nadawy (5). Zadaniem sita było zabezpieczenie przed przedostaniem się do obiegu flotacyjnego dużych ziarn, które mogłyby uszkodzić wirniki maszyn flotacyjnych względnie wirniki pomp. Dozownik nadawy (5) stanowił mieszalnik o pojemności 240 dm^3 z mieszadłem, współpracujący w obiegu zamkniętym z pompą cyrkulacyjną (6). Układ zaworów (7) zapewniał płynną regulację



Rys. 7. Schemat wielkolaboratoryjnej instalacji do flotacji rudy barytowej pracującej w sposób ciągły

1 - przesiewacz wstępny 5 mm, 2 - mieszalnik, 3 - pojemnik wstępnego nadźwiękawiania, 4 - sito 2 mm, 5 - dozownik nadawy, 6 - pompa cyrkulacyjna, 7 - zawory regulacyjne, 8 - komory flotacji głównej, 9 - komory flotacji kontrolnej, 10 - komory flotacji czyszczącej, 11 - kompresor, 12 - filtr powietrza, 13 - zawór redukcyjny, 14 - pompa zawrotu, 15 - odbieralnik koncentratu, 16 - pompy zawrotów

N - nadawa, O - odpad, K - koncentrat, Z - zbieracz, D - dyspergator

Fig. 7. Large laboratory installation flow-sheet, for continuous flotation of barite ore

1 - preliminary screen 5 mm, 2 - conditioner, 3 - container for ultrasonic pretreatment, 4 - sieve 2 mm, 5 - feeder, 6 - recirculation, 7 - control valves, 8 - roughing flotation cells, 9 - scavenging flotation cells, 10 - cleaning flotation cells, 11 - compressor, 12 - air filter, 13 - pressure reducing valve, 14 - recirculation pumpe, 15 - concentrate receiver, 16 - recirculation pumpes

N - feed, K - concentrate, O - tailings, D - dispersing agent, Z - collector

ilości mętów kierowanych do flotacji. Równocześnie system pracy dozownika nadawy pozwalał na utrzymanie zawiesiny w stanie jednorodnym. Z dozownika nadawy materiał kierowano na flotację główną (8) poprzez odpowiednie manipulowanie układem zaworów (7).

Flotacja główna prowadzona była w jednej sekcji maszyny flotacyjnej zbudowanej w Instytucie Metali Nieżelaznych. Była to pneumatyczna maszyna przepływowa składająca się z dwóch sekcji. Każda sekcja składała się z pięciu komór o pojemności 30 dm^3 każda. Powietrze do maszyny pompowane było za pomocą kompresora (11) poprzez filtr (12) i zawór redukcyjny (13). Zadaniem filtru było usunięcie z pompowanego powietrza oleju, który mógł się przedostać z kompresora. Ilość podawanego do maszyny powietrza kontrolowana była za pomocą przepływomierzy i regulowana zaworem redukcyjnym (13). W drugiej bliźniaczej sekcji maszyny flotacyjnej prowadzono flotację kontrolną (9). Koncentrat kontrolny kierowano za pomocą pompy (14) na flotację główną. Koncentrat z flotacji głównej kierowano grawitacyjnie na flotacje czyszczące (10). Flotacje czyszczące prowadzono w sześciokomorowej maszynie subaeracyjnej, składającej się z trzech sekcji po dwie komory. Pojemność każdej komory wynosiła 6 dm^3. Konstrukcja maszyny pozwalała na indywidualną regulację poziomu mętów w każdej komorze. Koncentrat końcowy zbierano do pojemnika (15), gdzie po zagęszczeniu go przez sedymentację oddzielano od wody i suszono. Półprodukty z flotacji czyszczącej zawracane były pompami (16) do odpowiednich komór ciągu flotacyjnego. Koryta maszyn flotacyjnych zaopatrzone były w instalację wody natryskowej. Sterowanie urządzeniami elektrycznymi prowadzono ze wspólnej tablicy rozdzielczej.

Jako odczynników flotacyjnych użyto tych samych substancji, jakie są stosowane we flotacji rudy barytowej w Kopalni Barytu "Boguszów", a mianowicie: szkła wodnego jako dyspergatora iłów, oleju napędowego jako czynnika stabilizującego pianę i wspomagającego działanie zbieracza oraz siarczanolu w charakterze zbieracza. Siarczanol jest produktem technicznym, składającym się głównie z alkilosiarczanów o długości łańcuchów węglowodorowych od C_{12} do C_{16}. Do flotacji rudy barytowej w skali przemysłowej stosowany jest jeszcze kwas cytrynowy jako depresor fluorytu.

Odczynniki podawane były w postaci roztworów (z wyjątkiem oleju napędowego) poprzez sieć elastycznych przewodów, pozwalających na zmianę punktu podawania odczynnika i jego ilości.

Szkło wodne podawane było bądź to do rozmywalnika (2), bądź do pojemnika (3) w zależności od tego czy nadawa poddawana była wstępnemu nadźwiękawianiu czy nie. Zbieracz podawano do dozownika nadawy (5).

Wyniki przeprowadzonych prób oraz warunki prowadzenia flotacji podano w tabeli 4.

Otrzymane dane potwierdzają rezultaty uzyskane za pomocą laboratoryjnej maszynki flotacyjnej. Trzyminutowe wstępne nadźwiękowienie nadawy jest wystarczające, aby zdepresować ziarna fluorytu i krzemionki. Otrzy-

Tabela 4

Wyniki flotacji rudy barytowej przeprowadzonej w skali wielkolaboratoryjnej w ruchu ciągłym ze wstępnym nadźwiękawianiem nadawy

Zagęszczenie mętów - 200 g/dm^3
Szkło wodne - 500 g/Mg
Olej napędowy - 700 g/Mg
Siarczanol - 1000 g/Mg
- 10

Czas nadźwiękawiania min	Produkt	Wychód %	Zawartość (%)			Uzysk (%)		
			$BaSO_4$	CaF_2	SiO_2	$BaSO_4$	CaF_2	SiO_2
0	K	59,6	97,0	0,98	1,3	96,1	17,5	4,0
	O	39,2	7,0	7,0	39,0	3,8	82,3	95,2
	N	100,0	60,0	3,3	16,2	99,9	99,8	100,0
1	K	58,3	97,5	0,52	1,0	95,0	9,2	3,8
	O	41,7	7,1	7,2	36,0	5,0	91,0	96,1
	N	100,0	60,0	3,3	16,2	100,0	100,2	99,9
3	K	57,5	96,8	0,30	0,28	96,5	5,1	1,0
	O	42,5	4,8	7,5	37,0	3,5	95,0	99,0
	N	100,0	60,0	3,3	16,2	100,0	100,0	100,0
5	K	57,8	98,5	0,29	0,3	96,4	5,0	1,1
	O	42,2	5,0	7,5	39,0	3,5	95,0	98,9
	N	100,0	60,0	3,3	16,2	99,9	100,0	100,0

many koncentrat barytowy zawiera trzykrotnie mniej fluorytu i czterokrotnie mniej krzemionki oraz posiada wyraźnie jaśniejszą barwę w porównaniu z koncentratem uzyskanym bez ultradźwiękowej obróbki pulpy.

4. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA ADSORPCJĘ ALKILOSIARCZANÓW NA BARYCIE, FLUORYCIE I KWARCU

Zagadnienie wpływu drgań ultradźwiękowych na proces adsorpcji zbieraczy flotacyjnych na minerałach rozpatrzyć należy w aspekcie wpływu ultradźwięków na stan powierzchni minerałów, co w konsekwencji powoduje zmiany ich właściwości adsorpcyjnych oraz wpływa na sam przebieg procesu adsorpcji. Z punktu widzenia flotacji obydwa wymienione rodzaje wpływów zasługują na uwagę.

Ultradźwiękowe modyfikacja stanu powierzchni minerałów może być dokonana przed flotacją i traktowana w pewnym sensie jako kondycjonowanie nadawy. Zabieg ten może oddziaływać w odmienny sposób na każdy minerał obecny w nadawie, powodując zróżnicowanie ich własności adsorpcyjnych, co prowadzi do zwiększenia selektywności flotacji.

Wpływ ultradźwięków na przebieg samego zjawiska adsorpcji uzależniony jest od mechanizmu jego przebiegu i trudny jest do wyizolowania, ponieważ łączy się on zawsze z wpływem na powierzchnię minerału.

Baryt i fluoryt, które są głównymi składnikami polskiej rudy barytowej, należą do minerałów typu soli.

Flotacyjne oddzielenie minerałów typu soli od minerałów tlenkowych i krzemianowych jest opracowane w skali laboratoryjnej i technicznej. Rozdzielenie jednak tych minerałów od siebie jest niezmiernie skomplikowane i wymaga jeszcze wyjaśnienia szeregu nierozwiązanych problemów [95]. Podobieństwo właściwości flotacyjnych tych minerałów spowodowane jest pewnym podobieństwem budowy ich powierzchni, składu chemicznego, a co za tym idzie, podobną i wysoką aktywnością w stosunku do używanych do ich flotacji zbieraczy.

Poza tym oddziaływania anionów czy kationów obecnych w pulpie a pochodzących z rozpuszczania się tych minerałów z innymi minerałami obecnymi w pulpie i z odczynnikami flotacyjnymi są przyczyną złej selektywności ich rozdziału podczas flotacji. Warunkiem uzyskania dużej selektywności rozdziału jest selektywna adsorpcja zbieraczy flotacyjnych na ziarnach mineralnych.

Adsorpcja zbieraczy może być spowodowana całym szeregiem przyczyn, jak: tworzeniem się wiązań kowalencyjnych, oddziaływaniami kolumbowskimi, wymianą jonową w sieci krystalicznej względnie w warstwie podwójnej utworzonej na powierzchni minerału, dehydratacją grup polarnych adsorbatu lub adsorbentu, tworzeniem się wiązań wodorowych, oddziaływaniami pomiędzy

łańcuchami węglowodorowymi używanych detergentów, wiązaniami van der Waalsa, itd.

W różnych szczególnych przypadkach charakterystyczne dla danego układu oddziaływania odpowiedzialne są za proces adsorpcji.

Jako zbieracze flotacyjnych dla minerałów typu soli używa się głównie nienasyconych kwasów tłuszczowych i mydeł oraz alkilosiarczanów i alkilosulfonianów. Mechanizm ich adsorpcji na minerałach typu soli trudny jest do wyjaśnienia i obecnie nie jest znany precyzyjny opis zjawisk, które składają się na proces utwierdzania się cząsteczek zbieraczy na powierzchni tych minerałów. Z przeprowadzonych badań wynika, że adsorpcja jest w rozpatrywanych układach procesem, na który składa się zarówno adsorpcja fizyczna cząstek adsorbentu, adsorpcja jonowymienna, jak również utworzenie odpowiednich trudno rozpuszczalnych soli, które adsorbują się z kolei na powierzchni minerałów.

Peck i Wadsworth [96] opisując adsorpcję kwasu olejowego na powierzchni barytu i fluorytu podają, że cząsteczki kwasu olejowego jak i oleinianu tworzą na powierzchni ściśle upakowaną monowarstwę.

Stosując technikę spektrofotometrii w podczerwieni nie byli oni jednak w stanie stwierdzić, czy cząsteczki te adsorbują się w postaci molekuł czy adsorpcja zachodzi dzięki wymianie jonowej z powierzchnią minerału.

Peck [97] prowadząc adsorpcję oleinianu na barycie i fluorycie w obecności soli sodowych posiadających wspólny jon z minerałami stwierdził, że na powierzchni barytu i fluorytu przebiega zarówno fizyczna adsorpcja, jak i chemisorpcja, z tym że w środowisku kwaśnym przeważa adsorpcja fizyczna a po przekroczeniu pH = 9 obserwuje się wyłącznie chemisorpcję oleinianu. Obecność użytych soli utrudnia tworzenie chemisorbowanej warstewki na powierzchni nie wpływając na przebieg adsorpcji fizycznej.

O trudnościach z wyjaśnieniem mechanizmu adsorpcji oleinianu na fluorycie donoszą również Lovell i inni [98].

Adsorpcji dodecylosiarczanów na minerałach typu soli również poświęconych było szereg prac. Dobias [99] badając adsorpcję dodecylosiarczanu sodowego na barycie i fluorycie stwierdził, że adsorbują się one poprzez oddziaływania jonu dodecylosiarczanowego z kationami sieci krystalicznej minerału jak również poprzez specyficzną adsorpcję w warstwie Sterna.

Szterjopulosz i Wolfram [100] badając adsorpcję dodecylosiarczanu sodowego na siarczanie barowym stwierdzają, że dla niskich stężeń adsorbenta tworzy się na powierzchni zorientowana monomolekularna warstwa i dopiero w pobliżu punktu micelaryzacji zostaje utworzona druga warstwa zaadsorbowanych cząsteczek zorientowana odwrotnie, co prowadzi do zwiększenia hydrofilności powierzchni barytu.
Pierwsza warstwa adsorpcyjna według nich jest wynikiem oddziaływań dodecylosiarczanowych jonów z powierzchnią, natomiast druga powstaje wskutek działania sił dyspersyjnych pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi.

Również Cumming i Shulman [101] potwierdzają, że na powierzchni $BaSO_4$ może utworzyć się dwuwarstwowe pokrycie dodecylosiarczanem, co jest poprzedzone utworzeniem chemisorbowanej pierwszej monomolekularnej warstwy.

Z wcześniej przedstawionych badań autora wynika, że energia ultradźwiękowa powoduje zmiany właściwości flotacyjnych badanych minerałów. Przede wszystkim następuje wzrost selektywności rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu w przypadku zastosowania wstępnego nadźwiękawiania nadawy przed flotacją.

Przebieg flotacji w polu ultradźwiękowym jest również inny niż bez użycia ultradźwięku. Obserwowane zmiany powinny mieć związek ze zmianami adsorpcji odczynników flotacyjnych, spowodowanymi zmianami stanu powierzchni minerałów pod wpływem nadźwiękawiania.

W celu wyjaśnienia obserwowanych zjawisk przeprowadzono następujące badania:

- wyznaczono kinetykę adsorpcji zbieraczy na minerałach, aby zorientować się po jakim czasie ustala się równowaga adsorpcyjna,
- zbadano kinetykę adsorpcji zbieraczy na minerałach w polu ultradźwiękowym,
- wyznaczono izotermy adsorpcji zbieraczy na minerałach,
- wyznaczono izotermy adsorpcji zbieraczy na minerałach w polu ultradźwiękowym,
- wyznaczono kinetykę oraz izotermy adsorpcji zbieraczy na wstępnie nadźwiękowionych minerałach.

W badaniach jako adsorbatów użyto substancji będących zbieraczami flotacyjnymi barytu, a mianowicie dodecylosiarczanu sodowego oraz cetylosiarczanu sodowego, które są skrajnymi alkilosiarczanami jeżeli chodzi o ilość atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym, w technicznym produkcie pod nazwą "Siarczanol", używanym w przemysłowym procesie flotacji rudy barytowej. Substancje te oczyszczono przez krystalizację. Roztwory odczynników przygotowywano bezpośrednio przed ich użyciem. Do regulacji pH środowiska używano kwasu solnego oraz wodorotlenku sodowego.

4.1. Kinetyka adsorpcji alkilosiarczanów na barycie, fluorycie i kwarcu

Z rudy barytowo-fluorytowej ze Stanisławowa wybrano ręcznie okazy barytu, fluorytu i kwarcu. Zmielono je na mokro w porcelanowym młynie kulowym i odsiano klasę ziarnową poniżej 40 μm. Klasę tę domielano jeszcze przez 4 godziny w młynku agatowym. Tak przygotowany materiał używano następnie do badań adsorpcji. Powierzchnia właściwa przygotowanych w ten sposób minerałów, wyznaczona metodą BET, wynosiła: barytu - 12,4 m^2/g, fluorytu - 8,02 m^2/g i kwarcu - 12,5 m^2/g. Minerały te zawierały powyżej 99% głównego składnika.

Badania kinetyki adsorpcji prowadzono w temperaturze 20°C w następujący sposób. Do termostatowanego naczynia o pojemności około 200 cm^3 (rysunek 1) wprowadzano 50 cm^3 roztworu alkilosiarczanu sodowego o odpowiednim stężeniu, regulowano pH roztworu, a następnie wsypywano odważoną porcję minerału i poddawano mieszaniu mieszadłem magnetycznym. W odpowiednich odstępach czasu pobierano próbki zawiesiny, odwirowywano je i oznaczano zawartość alkilosiarczanu w roztworze. Oznaczenie zawartości alkilosiarczanów polegało na wytworzeniu barwnego kompleksu z błękitem metylenowym, wyekstrahowaniu go chloroformem i fotometrowaniu barwnego ekstraktu chloroformowego przy długości fali λ = 652 nm [102].

Operację pobrania próby i wydzielenie z niej ciała stałego przeprowadzono możliwie jak najszybciej, aby skrócić do minimum czas martwy adsorpcji. Czynności te udało się wykonać w czasie nie przekraczającym 10 sekund. Po zakończeniu pomiarów mierzono powtórnie pH zawiesiny. Nie zaobserwowano zmian pH w czasie trwania pomiarów. Dla każdych warunków prowadzenia adsorpcji wykonano po dwie próby równoległe. Jedna z nich prowadzona była w nieobecności pola ultradźwiękowego, druga natomiast w polu ultradźwiękowym. Wyniki wykonanych pomiarów przedstawiono na rysunkach 8-11.

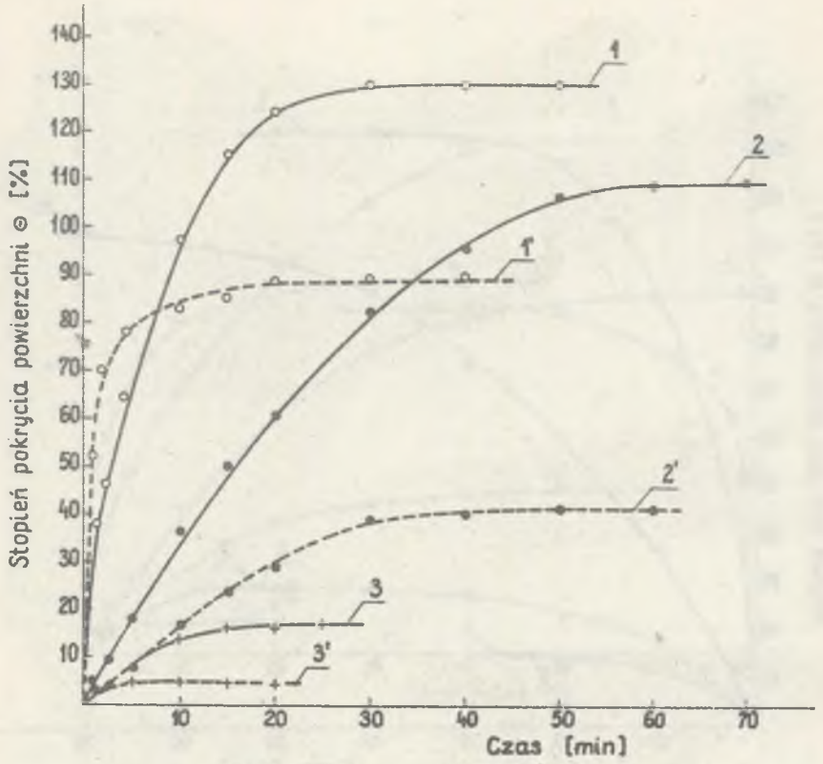
Zbadano również wpływ pola ultradźwiękowego na rozwinięcie powierzchni minerałów w czasie ich nadźwiękawiania. Stwierdzono, że po 30-minutowym nadźwiękawianiu powierzchnia właściwa minerałów wzrosła dla barytu, fluorytu i kwarcu odpowiednio o 2,5; 2,1 i 0,5%. Wzrost powierzchni właściwej następujący w trakcie nadźwiękawiania można więc zaniedbać.

4.2. Izotermy adsorpcji alkilosiarczanów na barycie, fluorycie i kwarcu

Do naczynia przedstawionego na rysunku 1 wprowadzono 50 cm^3 roztworu alkilosiarczanu o odpowiednim stężeniu, regulowano pH, ustalano temperaturę na 20°C, po czym wprowadzano 0,1 g minerału i mieszano do czasu ustalenia się równowagi adsorpcji. Następnie pobierano próbkę zawiesiny, odwirowywano ją i oznaczano zawartość alkilosiarczanu w roztworze. Wykonano po dwie równoległe serie prób dla każdych warunków adsorpcji. Jedną bez pola ultradźwiękowego, a drugą w polu ultradźwiękowym. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 12-14.

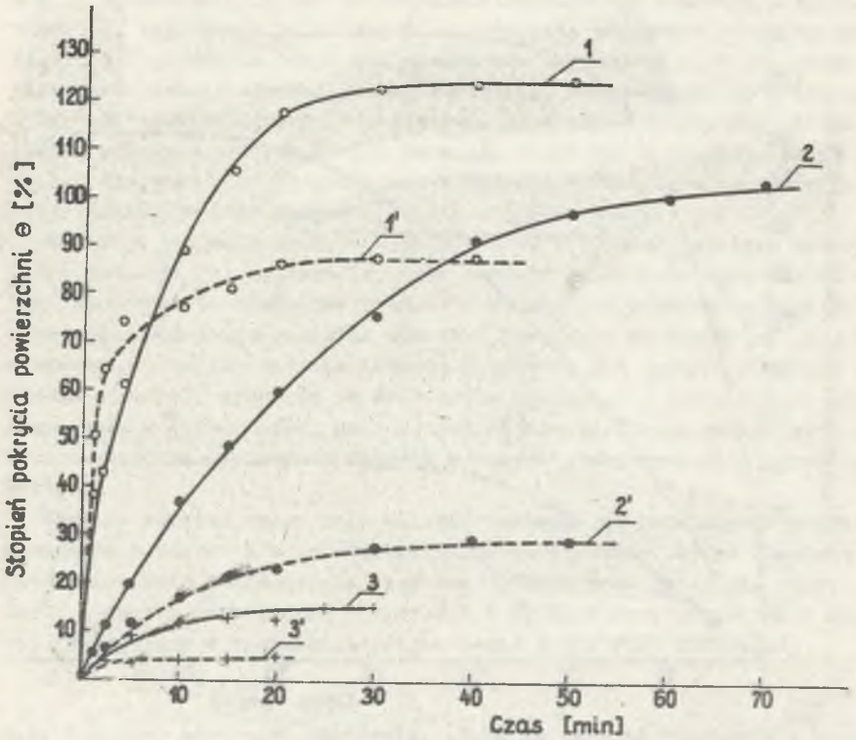
4.3. Wpływ wstępnego nadźwiękawiania barytu, fluorytu i kwarcu na adsorpcję na nich alkilosiarczanów

Do naczynia przedstawionego na rysunku 1 wprowadzano 50 cm^3 wody o określonym pH oraz 1 g odpowiedniego minerału, po czym poddawano zawiesinę nadźwiękawianiu z równoczesnym mieszaniem mieszadłem magnetycznym



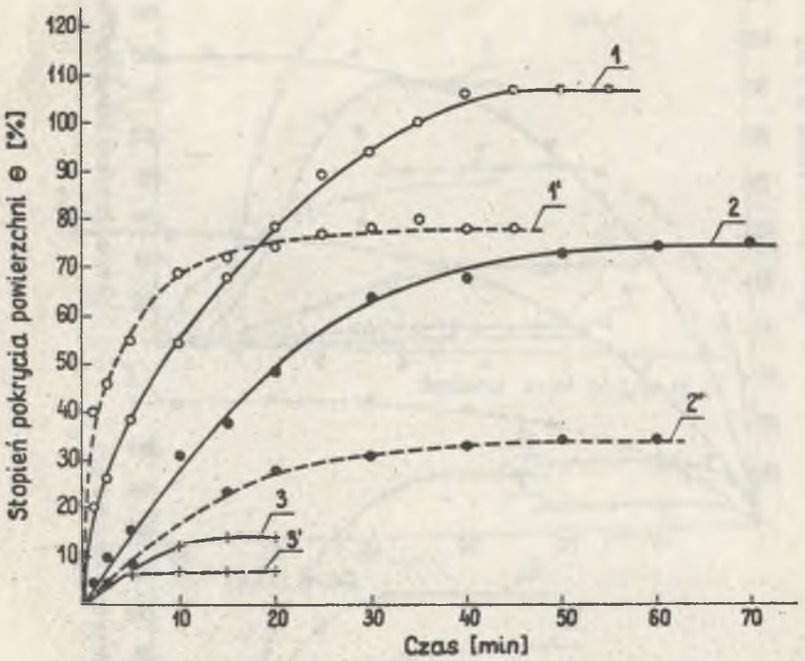
Rys. 8. Kinetyka adsorpcji cetylosiarczanu sodowego (CSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3, - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3', - w polu ultradźwiękowym
(0,25 g minerału + 50 cm^3 5.10^{-4}M CSNa)

Fig. 8. Adsorption kinetics of cetylsodiumsulphate (CSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3 - without ultrasounds
1', 2', 3' - using ultrasonic field
(0,25 g mineral + 50 cm^3 5.10^{-4}M CSNa)



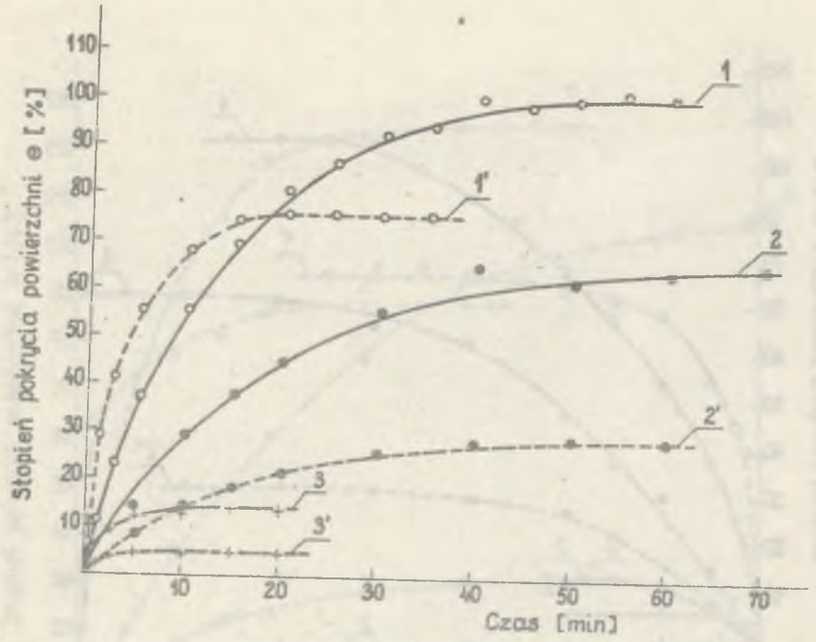
Rys. 9. Kinetyka adsorpcji cetylosiarczanu sodowego (CSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3, - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3', - w polu ultradźwiękowym
(0,25 g minerału + 50 cm^3 5.10^{-4}M CSNa)

Fig. 9. Adsorption kinetics of cetylsodiumsulphate (CSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3, - without ultrasounds
1', 2', 3', - using ultrasonic field
(0,25 g mineral + 50 cm^3 5.10^{-4}M CSNa)



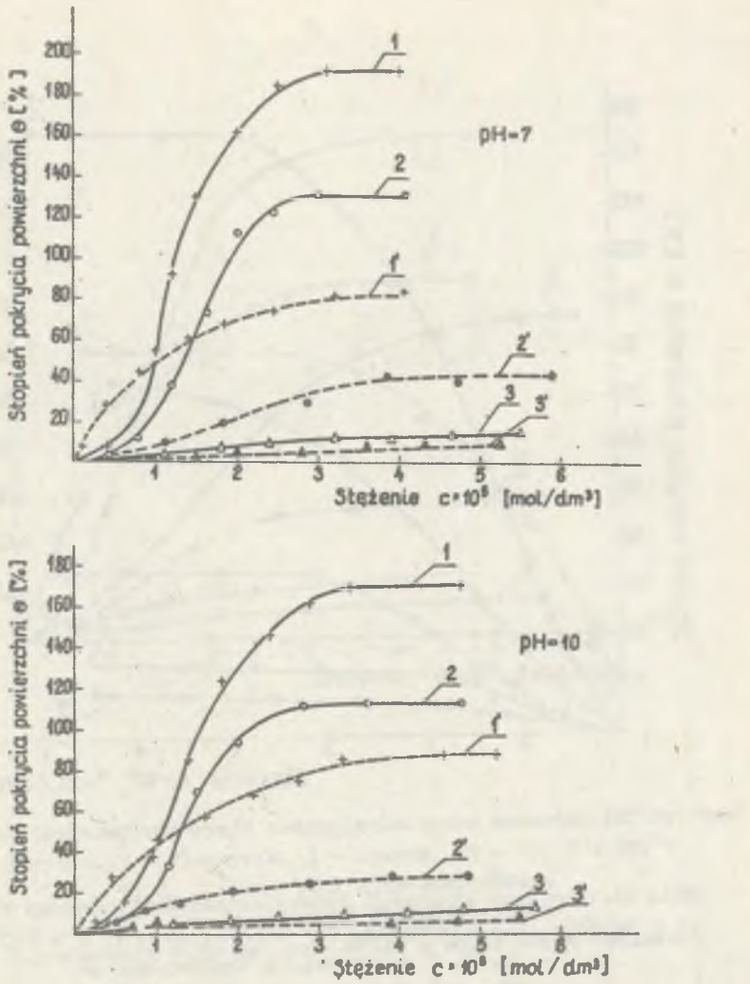
Rys. 10. Kinetyka adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3, - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3'- - w polu ultradźwiękowym
(0,25 g minerału + 50 cm^3 5.10^{-4}M DDSNa)

Fig. 10. Adsorption kinetics of dodecylsodiumsulphate (DDSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3, - without ultrasounds
1', 2', 3', - using ultrasonic field
(0,25 g mineral + 50 cm^3 5.10^{-4}M DDSNa)



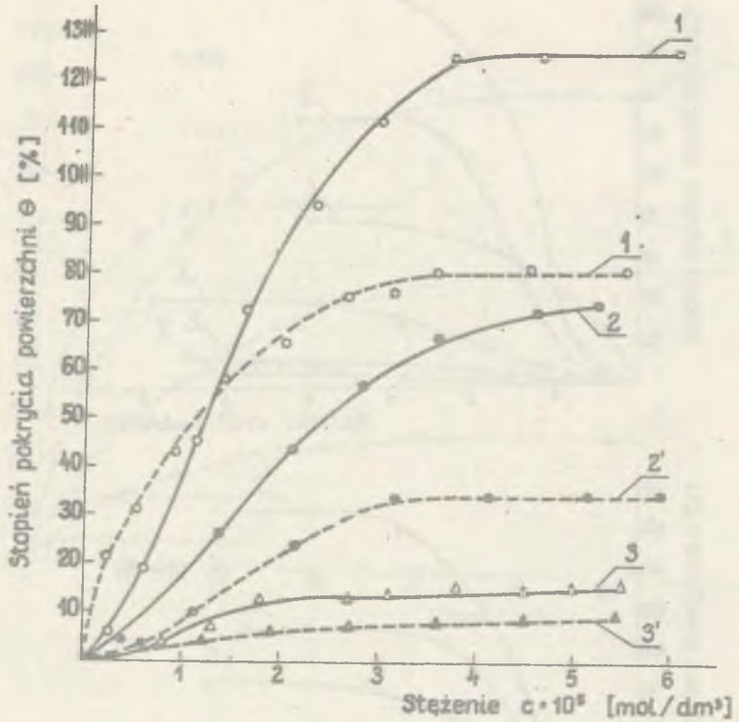
Rys. 11. Kinetyka adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3' - w polu ultradźwiękowym
(0,25 g minerału + 50 cm^3 5.10^{-4}M DDSNa)

Fig. 11. Adsorption kinetics of dodecylsodiumsulphate (DDSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - without ultrasounds
1', 2', 3' - using ultrasonic field
(0,25 g mineral + 50 cm^3 5.10^{-4}M DDSNa)



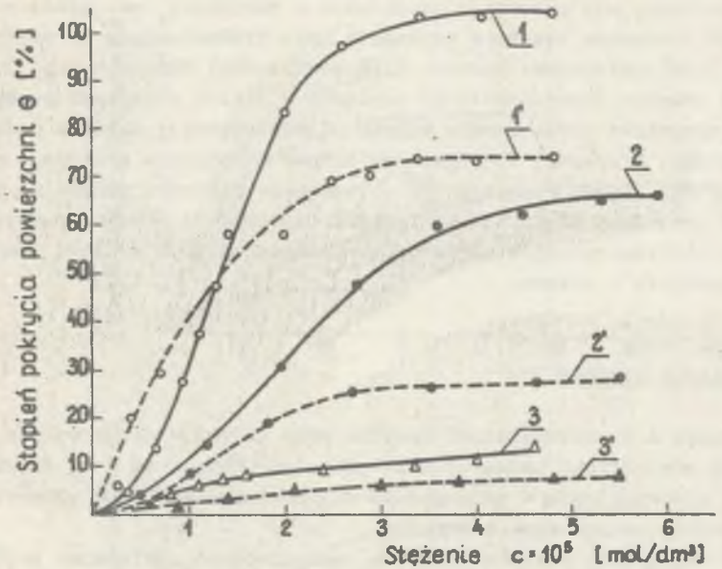
Rys. 12. Izotermy adsorpcji cetylosiarczanu sodowego (CSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 10 T = 293°K
1, 2, 3 - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3' - w polu ultradźwiękowym
(0,1 g minerału + 50 cm^3 r-ru CSNa o odpowiednim stężeniu)

Fig. 12. Adsorption isotherms of cetylsodiumsulphate (CSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - without ultrasounds
1', 2', 3' - using ultrasonic field
(0,1 g mineral + 50 cm^3 solution of CSNa in a proper concentration)



Rys. 13. Izotermy adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3 - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3' - w polu ultradźwiękowym
(0,1 g minerału + 50 cm^3 r-ru DDSNa o odpowiednim stężeniu)

Fig. 13. Adsorption isotherms of dodecylsodiumsulphate (DDSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3 - without ultrasounds
1', 2', 3' - using ultrasonic field
(0,1 g mineral + 50 cm^3 solution of DDSNa in a proper concentration)



Rys. 14. Izotermy adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na:
1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - bez pola ultradźwiękowego
1', 2', 3' - w polu ultradźwiękowym
(0,1 g minerału + 50 cm^3 r-ru DDSNa o odpowiednim stężeniu)

Fig. 14. Adsorption isotherms of dodecylsodiumsulphate (DDSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - without ultrasounds
1', 2', 3' - using ultrasonic field
(0,1 g mineral + 50 cm^3 solution of DDSNa in a proper concentration)

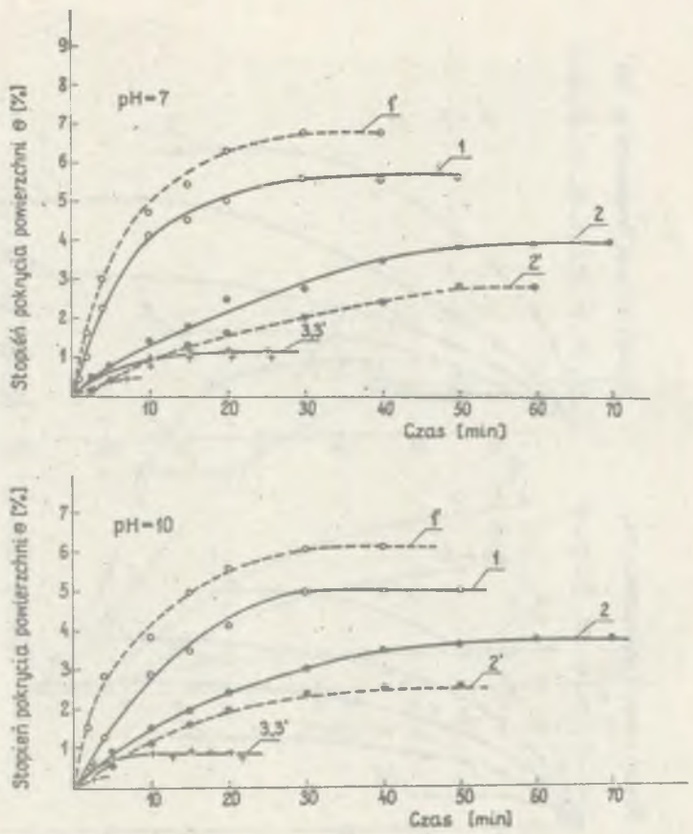
przez zmienne okresy czasu. Następnie oddzielano wodę, wprowadzano 50 cm^3 roztworu alkilosiarczanu o stężeniu 10^{-4}M i wyznaczano kinetykę adsorpcji. Stosunek ilości minerału do ilości zbieracza znajdującego się w roztworze był tak dobrany, aby adsorpcja zachodziła w warunkach tzw. głodu zbieracza. Ilość zbieracza obecna w roztworze była wystarczająca do pokrycia zaledwie 7,6% powierzchni barytu, 7,6% powierzchni fluorytu oraz 5,8% powierzchni kwarcu. Przeprowadzenie pomiarów w takich warunkach pozwala na bardziej wyraziste stwierdzenie wpływu ultradźwiękowej obróbki powierzchni minerału. W oparciu o wyznaczone krzywe kinetyczne obliczono dla ich prostoliniowej części stosunek $\frac{\Delta\theta}{\Delta t}$. Otrzymane wartości podano na rysunku 19. Na rysunkach 15-18 podano również szybkość adsorpcji oraz izotermy adsorpcji alkilosiarczanów na wstępnie nadźwiękowionym w ciągu 3 minut barycie, fluorycie i kwarcu.

4.4. Omówienie wyników

Jak wynika z przedstawionych danych, pole ultradźwiękowe wpływa zarówno na stan powierzchni badanych minerałów, co pociąga za sobą zmiany ich własności adsorpcyjnych w stosunku do alkilosiarczanów, jak również wpływa na przebieg samego aktu adsorpcji.

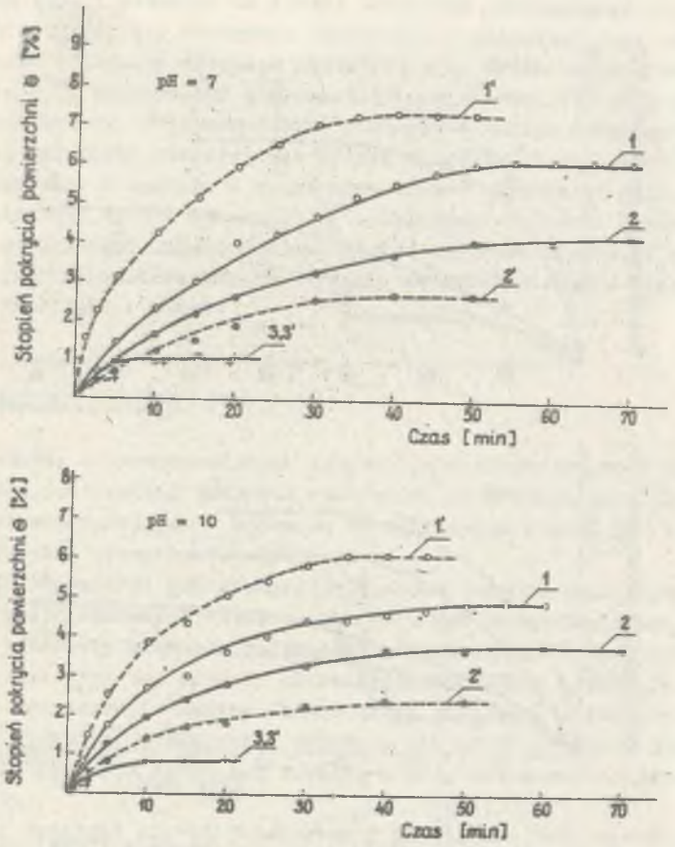
Zmiana topografii powierzchni jaką zaobserwowano analizując próbki minerałów pod mikroskopem elektronowym może być przyczyną zmian kinetyki adsorpcji zbieraczy oraz ich pojemności adsorpcyjnej. W omawianym przypadku interesujące jest to, że pole ultradźwiękowe wpływa odmiennie na baryt i fluoryt. Powierzchnia barytu silnie ulega erozji ultradźwiękowej. Tworzą się na niej wżery, nadłupania, zwiększa się ilość krawędzi (rys. 20). Powierzchnia fluorytu natomiast zostaje w polu ultradźwiękowym wygładzona (rys. 21).

Jeżeli przyjmie się za Cummingiem i Shulmanem [101] chemisorpcyjny model adsorpcji alkilosiarczanu na barycie, to można łatwo wytłumaczyć fakt zwiększenia kinetyki adsorpcji oraz stopnia pokrycia powierzchni na nadźwiękowionym barycie (rysunki 15-18). Wiadomo, że stan energetyczny jonów umiejscowionych na narożach i krawędziach jest wyższy. Zwiększenie szybkości adsorpcji jak również wielkości stopnia pokrycia powierzchni na barycie nadźwiękowionym świadczy o tym, że występuje tu zlokalizowana adsorpcja aktywowana. Energii aktywacji dostarczają wysokoenergetyczne miejsca powierzchni, powstałe w wyniku nadźwiękowienia, co umożliwia zaadsorbowanie a raczej przyłączenie, z utworzeniem jednoelektronowego wiązania jonu alkilosiarczanowego do jonu metalu będącego w sieci krystalicznej minerału, większej ilości adsorbenta. Należy zauważyć, że powierzchnia właściwa nadźwiękowionego barytu nie wzrosła w takim stopniu (ok. 2,5%), w jakim zwiększył się stopień pokrycia jego powierzchni (ok. 20%). Przybyło więc na powierzchni miejsc aktywnych adsorpcyjnie.



Rys. 15. Kinetyka adsorpcji cetylosiarczanu sodowego (CSNa) na wstępnie nadźwiękawianym:
1 - barycie, 2 - fluorycie i 3 - kwarcu
Czas nadźwiękawiania - 3 minuty, pH = 7, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - nienadźwiękowiony
1', 2', 3' - nadźwiękowiony
(1 g minerału + 50 cm^3 10^{-4}M CSNa)

Fig. 15. Adsorption kinetics of cetylsodiumsulphate (CSNa) on:
1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz, treated by ultrasounds during a period of 3 minutes, pH = 7, pH = 10, T = 293°K
1, 2, 3 - minerals were not treated by ultrasounds
1', 2', 3' - minerals were treated by ultrasounds
(1 g mineral + 50 cm^3 10^{-4}M CSNa)



Rys. 16. Kinetyka adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na wstępnie nadźwiękowionym:

1 - barycie, 2 - fluorycie i 3 - kwarcu

Czas nadźwiękawiania - 3 minuty, pH = 7, pH = 10, T = 293°K

1, 2, 3 - nienadźwiękowiony

1', 2', 3' - nadźwiękowiony

(1 g minerału + 50 cm^3 10^{-4}M DDSNa)

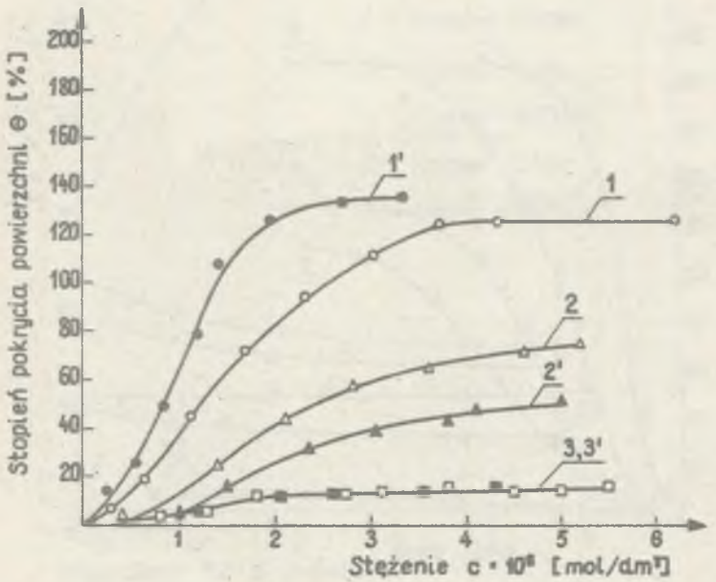
Fig. 16. Adsorption kinetics of dodecylsodiumsulphate on:

1 - barite, 2 - fluorite, 3 - quartz treated by ultrasound during period of 3 minutes, pH = 7, pH = 10, T = 293°K

1, 2, 3 - minerals were not treated by ultrasounds

1', 2', 3' - minerals were treated by ultrasounds

(1 g mineral + 50 cm^3 10^{-4}M DDSNa)



Rys. 17. Izotermy adsorpcji dodecylosiarczanu sodowego (DDSNa) na wstępnie nadźwiękowionym:

1 - barycie, 2 - fluorycie, 3 - kwarcu

Czas nadźwiękawiania - 3 minuty, pH = 7, T = 293°K

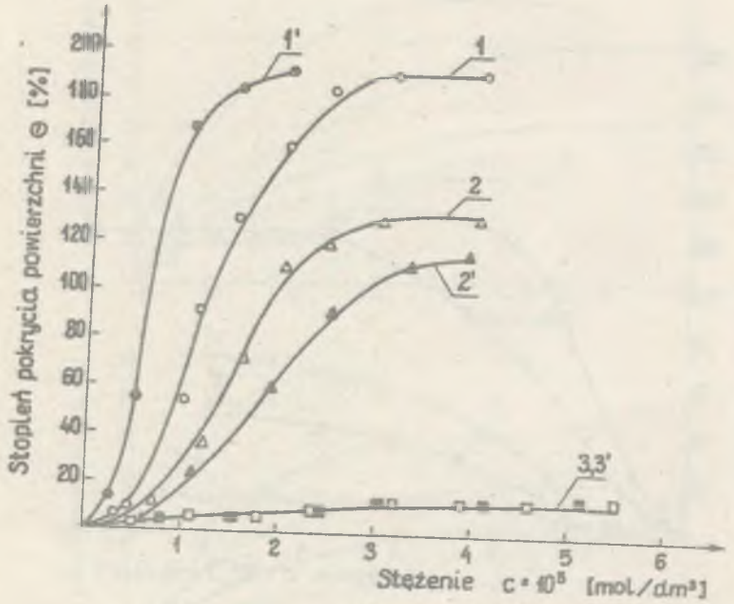
(0,1 g minerału + 50 cm^3 r-ru DDSNa o odpowiednim stężeniu)

Fig. 17. Adsorption isotherms of dodecylsodiumsulphate (DDSNa) on ultrasonically pretreated

1 - barite, 2 - fluorite, and 3 - quartz.

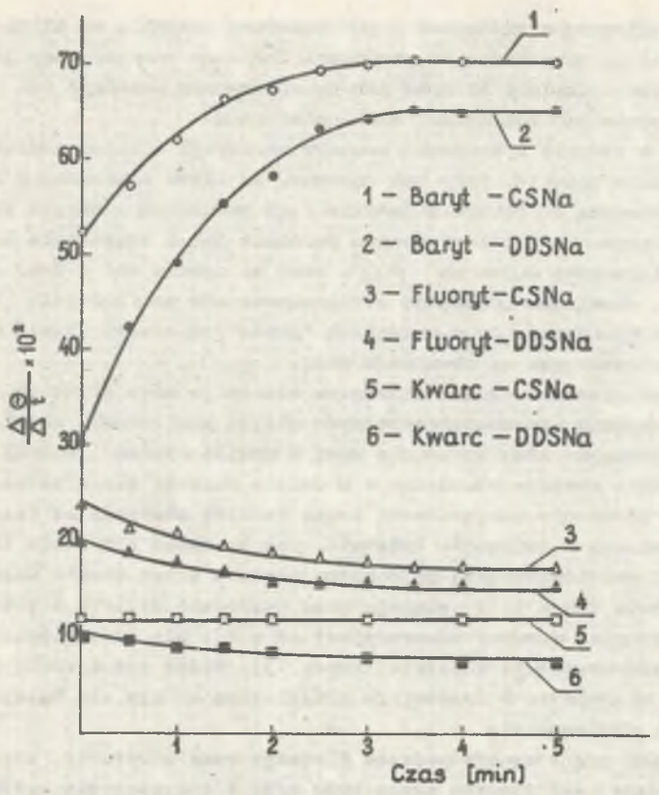
Duration of ultrasonic action 3 minutes, pH = 7, T = 293°K

(0,1 g mineral + 50 cm^3 solution of DDSNa using a proper concentration)



Rys. 18. Izotermy adsorpcji cetylosiarczanu sodowego (CSNa) na wstępnie nadźwiękowionym:
1 - barycie, 2 - fluorycie i 3 - kwarcu
Czas nadźwiękawiania - 3 minuty, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3 - nienadźwiękowiony
1', 2', 3' - nadźwiękowiony
(0,1 g minerału + 50 cm^3 r-ru CSNa o odpowiednim stężeniu)

Fig. 18. Adsorption isotherms of cetylsodiumsulphate on ultrasonically pretreated
1 - barite, 2 - fluorite, and 3 - quartz
Duration of ultrasonic action 3 minutes, pH = 7, T = 293°K
1, 2, 3 - minerals were not treated by ultrasounds
1', 2', 3' - minerals were treated by ultrasounds
(0,1 g mineral + 50 cm^3 solution of CSNa using a proper concentration)



Rys. 19. Wpływ czasu wstępnego nadźwiękawiania minerału na szybkość adsorpcji na nim alkilosiarczanu pH = 7, T = 293°K
CSNa - cetylosiarczan sodowy, DDSNa - dodecylosiarczan sodowy

Fig. 19. Effect of duration of ultrasonic action on minerals, on the adsorption kinetics of alkylsulphates pH = 7, T = 293°K
CSNa - cetylsodiumsulphate, DDSNa - dodecylsodiumsulphate

Istotne jest także to, że erozja ultradźwiękowa zachodzi w ośrodku wodnym będącym nasyconym roztworem siarczanu barowego. Gdyby roztwór nie był nasycony, to jony posiadające szczególny nadmiar energii (umiejscowione na krawędziach i narożach) uległyby rozpuszczeniu w pierwszym rzędzie i powierzchnia zostałaby pozbawiona energii potrzebnej do wytworzenia chemisorpcyjnych wiązań z alkilosiarczanami. Taki właśnie przebieg mają najprawdopodobniej procesy zachodzące w czasie mielenia rudy. Gdy pulpa dostanie się do komór flotacyjnych, powierzchnia minerałów pozbawiona już jest w wyniku rozpuszczania się miejsc o szczególnie podwyższonej energii. Ultradźwiękowe kondycjonowanie mętów uaktywnia powierzchnię baryty dla procesu adsorpcji alkilosiarczanów. Jony, które znajdą się w

sieci krystalicznej w miejscach o podwyższonej energii, są silnie hydratowane, lecz nie przechodzą do roztworu. Ich stan energetyczny jest jak gdyby zamrożony. Dopiero kontakt ich ze zbieraczem powoduje ich dehydratację i przyłączenie cząsteczki alkilosiarczanu.

Warunki, w których wykonywano pomiary adsorpcji alkilosiarczanów na nadźwiękowionym barycie, były tak dobrane, że ilość zbieracza w roztworze była wystarczająca do pokrycia jedynie 7,6% powierzchni barytu przy założeniu, że cząsteczka alkilosiarczanu podobnie jak i cząsteczka laurynianu zajmuje powierzchnię 0,316 nm^2 [103]. Jest to zgodne też z tym, co podaje Shergold, omawiając adsorpcję alkilosiarczanów na fluorycie [104].

Należy przypuszczać, że w warunkach "głodu" zbieracza prawie wszystkie jony alkilosiarczanowe są chemisorbowane.

W miarę zwiększania ilości zbieracza adsorpcja może zmieniać swój charakter. Po zajęciu wysokoenergetycznych miejsc powierzchni chemisorbowanymi jonami, następne adsorbować się mogą w wyniku wymiany jonowej z powierzchnią względnie zostają wbudowane w podwójną warstwę elektryczną, by w końcu utworzyć odwrotnie zorientowaną drugą warstwę adsorpcyjną dzięki oddziaływaniom "łańcuch - łańcuch". Istotnie, jak to widać z rysunku 12, izotermy adsorpcji cetylosiarczanu przechodzą płynnie przez obszar odpowiadający monowarstwie ($\Theta = 1$) i osiągają stan nasycenia dopiero z chwilą tworzenia się drugiej warstwy adsorpcyjnej ($\Theta = 2$). Dla dodecylosiarczanu stan nasycenia występuje wcześniej (rys. 13). Widać też wyraźny wpływ pH na przebieg adsorpcji. W środowisku alkalicznym osiąga się mniejsze stopnie pokrycia powierzchni.

W warunkach jakie panują podczas flotacji rudy barytowej, stężenie zbieracza (przy jego zużyciu około 1000 g/Mg i zagęszczeniu mętów mieszczącym się w granicach 200-250 g/dm^3) jest rzędu 7.10^{-4} M. Biorąc pod uwagę wymiary ziarn i zagęszczenie mętów, jest ono porównywalne z tym, jakie było stosowane podczas badania kinetyki adsorpcji na nadźwiękowionych minerałach. Należy zaznaczyć, że stężenie to jest stężeniem początkowym i w miarę upływu czasu zmniejsza się wskutek adsorpcji zbieracza. Czas przejścia minerałów przez maszyny flotacyjne (w Kopalni Barytu "Boguszów") wynosi około 15-20 minut, a większość ziarn barytu zostaje wyflotowana w czasie o wiele krótszym. Stan równowagi adsorpcyjnej nie zdąży się więc ustalić, albowiem wymaga to około 30 minut (rysunki 15, 16). Istotny jest więc początkowy przebieg adsorpcji. Im zachodzi ona szybciej, tym jest korzystniej. Analizując rysunki 15 i 16 można stwierdzić, że początkowe odcinki krzywych szybkości adsorpcji zachodzącej na nadźwiękowionym barycie przebiegają znacznie bardziej stromo niż na nienadźwiękowionym.

Bardzo istotnym faktem w omawianych badaniach jest to, że odmienny jest wpływ pola ultradźwiękowego na ziarna fluorytu. Nadźwiękowienie powoduje w tym przypadku spowolnienie adsorpcji alkilosiarczanów. Obserwuje się też zmniejszenie równowagowego stopnia pokrycia powierzchni nadźwiękowionego fluorytu.

Według Dobiasa [99] i Shergolda [104] mechanizm adsorpcji alkilosiarczanów zarówno na barycie, jak i na fluorycie jest podobny i polega na chemisorpcji pierwszej warstwy adsorpcyjnej. Zmniejszenie się więc w wyniku nadźwiękowienia ilości wysokoenergetycznych miejsc na powierzchni fluorytu przyczynia się do spowolnienia adsorpcji aktywowanej i zmniejszenia równowagowego stopnia pokrycia powierzchni. Fakt ten jest bardzo istotny, albowiem zróżnicowanie zachowania się tych minerałów w polu ultradźwiękowym powoduje zwiększenie selektywności adsorpcji zbieraczy alkilosiarczanowych i przyczania się do zwiększenia selektywności flotacyjnego ich rozdziału, co zostało potwierdzone testami flotacji.

Kwarc jako najbardziej twardy spośród badanych minerałów nie wykazuje zmian pod wpływem nadźwiękawiania i nie obserwuje się zmian jego i tak bardzo słabych zdolności do adsorpcji alkilosiarczanów.

Prowadząc adsorpcję alkilosiarczanów w warunkach działania pola ultradźwiękowego nie można oddzielić jego wpływu na stan powierzchni minerałów od wpływu na przebieg samego aktu adsorpcji. Rejestrowane efekty są więc wypadkową obydwu zjawisk. Analizując przebiegi kinetyczne krzywych adsorpcji (rysunki 8-11) można zauważyć wyraźny wzrost szybkości adsorpcji alkilosiarczanów na barycie w początkowym okresie procesu w przypadku poddania układu wpływowi ultradźwięku. Obserwuje się też zwiększenie równowagowego stopnia pokrycia powierzchni barytu w obszarze niskich stężeń. Czas ustalania się równowagi adsorpcji (rysunki 8-11) jest w obecności pola ultradźwiękowego znacznie krótszy. Niemniej jednak równowagowy stopień pokrycia powierzchni jest mniejszy od jedności, a więc nie obserwuje się tworzenia się drugiej warstwy adsorpcyjnej. W początkowym okresie adsorpcji energia drgań ultradźwiękowych powoduje naruszenie powierzchni barytu. Zwiększa się ilość wysokoenergetycznych miejsc na powierzchni, które zostają szybko obsadzone chemisorbowanymi jonami alkilosiarczanowymi. Energia pola ultradźwiękowego dodatkowo może uaktywnić chemisorbujące się jony wpływając na zwiększenia szybkości adsorpcji. Po pewnym czasie miejsca na powierzchni najsłabsze pod względem mechanicznym zostają pokruszone i dalsze kruszenie już nie zachodzi. W miarę upływu czasu zaadsorbowanych jonów przybywa i ich wzajemne oddziaływania utrudniają postęp adsorpcji. Jony, które byłyby związane z powierzchnią słabymi siłami,w obecności pola ultradźwiękowego w ogóle nie ulegają adsorpcji. Energia ultradźwiękowa może zahamować adsorpcję zachodzącą wskutek wbudowywania się jonów alkilosiarczanowych w podwójną warstwę elektryczną, nie mówiąc już o uniemożliwieniu tworzenia się warstwy drugiej, która mogłaby powstać dzięki słabym oddziaływaniom "łańcuch - łańcuch". Wobec tego równowagowy stopień pokrycia powierzchni nie przekracza 80% w przypadku dodecylosiarczanu a 90% w przypadku cetylosiarczanu. Adsorpcja cetylosiarczanu zachodzi znacznie lepiej, co jest zresztą zgodne z regułą Traubego.

Możliwy byłby także i inny mechanizm przebiegu badanego zjawiska. Mianowicie energia drgań ultradźwiękowych narusza stale powierzchnię barytu

odsłaniając coraz to nowe nie zajęte przez adsorbent miejsca. Proces adsorpcji postępuje i ustala się równowaga pomiędzy szybkością destrukcji powierzchni i szybkością adsorpcji, tak że obserwuje się po pewnym czasie stały stopień pokrycia powierzchni, który czyni wrażenie równowagowego. Jeżeli nawet zjawisko to ma miejsce w początkowej fazie procesu, to po pewnym czasie najbardziej słabe miejsca powierzchni zostaną pod wpływem energii ultradźwiękowej pokruszone i dalsze kruszenie nie zachodzi. Stopień pokrycia powierzchni wyznaczono z różnicy stężeń roztworu: początkowego i po czasie t, oznaczając w nim zawartość alkilosiarczanu. Koloidalne ziarna zdyspergowanego barytu z zaadsorbowanym na nich zbieraczem zostały pobrane wraz z roztworem do analizy. Stwierdzono doświadczalnie, że alkilosiarczan zaadsorbowany na barycie, fluorycie czy kwarcu jest oznaczalny za pomocą stosowanej metody. Jeżeli więc zdyspergowany baryt znalazł się w analizowanym roztworze, to zaadsorbowany na nim alkilosiarczan zaliczony został jako składnik roztworu. W takim przypadku w miarę upływu czasu "stężenie roztworu" powinno najpierw maleć (adsorpcja) a potem wzrastać (wskutek ultradźwiękowej dyspersji minerału wraz z zaadsorbowaną warstewką zbieracza), czego nie zaobserwowano. Należy przypomnieć, że nie stwierdzono znacznego przyrostu powierzchni właściwej nadźwiękowionych minerałów. Gdyby wzrost taki następował, mogłoby to spowodować wzrost adsorpcji i w konsekwencji powodować stałe obniżanie zawartości alkilosiarczanu w roztworze. Zjawiska takiego nie zaobserwowano. Po pewnym czasie przebiegu adsorpcji stężenie roztworu pozostawało stałe.

Z powyższego wynika, że w obecności pola ultradźwiękowego ustala się na barycie pewien stan równowagi adsorpcyjnej różny od tego jaki obserwuje się w jego nieobecności.

Z przedstawionych danych wynika, że wpływ ultradźwięku na adsorpcję alkilosiarczanów na fluorycie jest odmienny. Wynika to najprawdopodobniej z różnic twardości tych minerałów (twardość barytu wynosi 3 a fluorytu 4 w skali Mohsa). Wpływ ultradźwięków na topografię jego powierzchni możliwy jest do stwierdzenia za pomocą mikroskopu elektronowego. Przykłady zdjęć powierzchni fluorytu przedstawiono na rys. 21. Wynika z nich, że powierzchnia fluorytu zostaje w polu ultradźwiękowym wygładzona. Odbija się to wyraźnie na przebiegu adsorpcji. Zarówno szybkość adsorpcji, jak i równowagowy stopień pokrycia powierzchni są od samego początku przebiegu procesu mniejsze aniżeli w przypadku, gdy nie stosuje się ultradźwięków.

Mechanizm obserwowanych zjawisk jest podobny do opisanego dla barytu. Dodecylosiarczan łączy się z atomami wapnia tworzącymi sieć krystaliczną, wytwarzając monomolekularną warstwę powierzchniową [104]. Ze względu na nierównocenność miejsc na powierzchni nie cała powierzchnia zostaje w ten sposób pokryta. Część jonów dodecylosiarczanowych zostaje utwierdzona na powierzchni działaniem sił van der Waalsa. W porównaniu z barytem ilość jonów chemisorbowanych może być mniejsza i energia ultradźwiękowa w większym stopniu powoduje desorpcję jonów alkilosiarczanowych słabiej związanych z powierzchnią innymi rodzajami wiązań.

5. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES ODILANIA MINERAŁÓW

Obecność minerałów o wysokim stopniu rozdrobnienia w nadawach do procesów wzbogacania jest ze wszech miar niepożądana. Drobne cząstki dzięki rozwiniętej powierzchni odznaczają się specyficznymi fizycznymi i fizykochemicznymi właściwościami. Powierzchnia bardzo drobnych ziarn mineralnych cechuje się wyjątkowo wysoką aktywnością adsorpcyjną, przeto w pulpach flotacyjnych adsorbują one znaczne ilości kolektorów, przez co pogarszają wyniki flotacji.

Jedną z charakterystycznych właściwości minerałów ilastych jest zdolność wiązania wody [105]. Jeżeli więc iły nalepią się na ziarna minerałów użytecznych, powodują ich hydrofilizację, co prowadzi do zwiększenia strat tych minerałów w odpadach. Poza tym iły nalepione na powierzchni ziarn użytecznych blokują ich powierzchnię przed dostępem zbieraczy flotacyjnych, przez co ziarna te źle flotują. Usuwanie pokryć szlamowych z ziarn mineralnych, ewentualnie zapobieganie ich powstawaniu, jest więc, zwłaszcza w procesie flotacji, zagadnieniem pierwszorzędnej wagi.

Usuwanie iłów w procesach przeróbczych sprowadza się do dwu zagadnień: usuwania dużych ich ilości z rudy przed skierowaniem jej do dalszej przeróbki, co realizuje się w różnego rodzaju rozmywalnikach, oraz oczyszczania powierzchni ziarn z pokryć szlamowych w obiegach flotacyjnych za pomocą różnych metod fizykochemicznych.

Minerały ilaste, dzięki ich dużej zdolności do wiązania wody, oraz specyficznej budowie krystalograficznej, tworzą masy plastyczne o dużej spójności, trudno ulegające rozmyciu w wodzie. Z tego względu, w celu odmycia z rud minerałów ilastych, należy stworzyć warunki do wystąpienia dużych sił hydrodynamicznych, które powodują przyspieszenie procesu rozmywania. Rozmywanie kopalin przeprowadza się w rozmywalnikach bębnowych, korytowych, względnie drgających. Zasada ich działania polega na przepuszczaniu materiału rozmywanego w przeciwprądzie z wodą przez różnego rodzaju bębny obrotowe zaopatrzone wewnątrz w łańcuchy czy występy, względnie przez koryta i sita wprawiane w ruch drgający.

Usuwanie z ziarn mineralnych tzw. pokryć szlamowych jest zagadnieniem o wiele bardziej skomplikowanym. O ile odszlamowanie rudy jest jak gdyby procesem "makro", to usuwanie pokryć szlamowych jest procesem zachodzącym w skali "mikro". Drobne ziarna mineralne o wymiarach submikronowych odznaczają się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi z bardzo dużego stosunku ich powierzchni zewnętrznej do całkowitej masy cząstek zawieszonych w cieczy. W takiej sytuacji o właściwości suspensji

decydują zjawiska, których źródło stanowi powierzchnia a nie te, które wynikają z "masowych" właściwości fizycznych i chemicznych obecnych w pulpie minerałów.

Powierzchnia rozdziału faz jest obszarem działania różnego rodzaju sił, głównie elektrostatycznych, istniejących dzięki obecności na powierzchni ładunku elektrycznego oraz sił dyspersyjnych, jak również wynikających z powinowactwa chemicznego.

Drobne ziarna minerałów mają tendencję do nalepiania się na powierzchnię ziarn dużych - makroskopowych, zwanych zwykle kolektorem.

Badaniom pokrycia szlamowego na właściwości powierzchniowe kopalin poświęconych było szereg prac. Waksmundzki i inni [106] badali wpływ pokrycia powierzchni siarki kalcytem na jej właściwości powierzchniowe, których miarą był kąt zwilżania. Stwierdzili oni, że pokrycia ziarn siarki kalcytem tworzą się głównie w procesie mielenia, gdzie twardy kalcyt zostaje wbity w powierzchnię siarki. Pokrycia te mogą być usunięte przez dodatek niepolarnej cieczy, która lepiej zwilża siarkę niż kalcyt i jak gdyby wypiera go z powierzchni.

Badania układu węgiel - szlamy wydzielone z węgla prowadził Szczypa ze współpracownikami [107]. Stwierdzili oni również bardzo niekorzystny wpływ pokrycia szlamowego objawiający się zmniejszeniem się wielkości kąta zwilżania powierzchni węgla. W tym przypadku jednak cząstki szlamów nie pokrywają całkowicie powierzchni węgla, przez co te ostatnie mogą flotować zanieczyszczając koncentrat szlamem. Dodatek cieczy niepolarnej (oleju napędowego) nie powoduje usunięcia szlamów z powierzchni węgla (jak w przypadku siarki), lecz działa on jako kolektor dla ziarn pokrytych szlamem.

Hunter i Neville [108] badali warunki tworzenia się pokrycia szlamowego getytu na galenie. Jednak ze względu na bardzo skomplikowane właściwości powierzchniowe galeny użyli zamiast niej żywicy syntetycznej - Dowex 50W, która posiada bardzo zbliżony do galeny potencjał dzeta. Stwierdzili oni, że pokrycie szlamowe, które tworzy się w tym przypadku pod wpływem działania sił elektrostatycznych i sił ścinających, wywołanych energicznym mieszaniem, może być częściowo usunięte.

Proces nalepiania się drobnych ziarn na powierzchnię kolektora jest zjawiskiem bardzo skomplikowanym i zależnym od wielu czynników [109, 110].

Pierwszym jego etapem jest transport do powierzchni kolektora najdrobniejszych cząstek fazy zdyspergowanej z odległości makroskopowych do takich, przy których zaczynają odgrywać rolę siły powierzchniowe, tzn. siły dyspersyjne i siły związane z istnieniem podwójnych warstw elektrycznych. Przemieszczanie cząstek w suspensji na tak znaczne odległości powodują w głównej mierze siły hydrodynamiczne, związane z ruchem cieczy, oraz siły zewnętrzne, jak na przykład siły grawitacji.

Drugim etapem procesu nalepiania jest transport cząstek w bezpośrednim sąsiedztwie kolektora, prowadzący do zatknięcia ich z jego powierzchnią.

Na tych odległościach, obok czynników hydrodynamicznych, istotną rolę zaczynają odgrywać siły dyspersyjne Londona-van der Waalsa, a także siły związane z istnieniem podwójnych warstw elektrycznych.

Te ostatnie mogą mieć zarówno charakter przyciągający, jak i odpychający. Odpowiednia superpozycja tych oddziaływań prowadzić może do powstania bariery energetycznej spowalniającej kinetykę osadzania cząstek.

Na bardzo małych odległościach od powierzchni kolektora, ze względu na fakt, że siły specyficzne rosną szybciej dla małych odległości niż siły wynikające z istnienia podwójnych warstw elektrycznych, obserwuje się pojawienie się głębokiego minimum energetycznego (zwanego minimum I rodzaju). W oparciu o to zakłada się, że wszystkie cząstki docierające do obszaru I minimum są w sposób nieodwracalny wychwytane i unieruchomione na powierzchni kolektora.

Ostatnim etapem procesu osadzania jest powstanie trwałego kontaktu cząstki z powierzchnią kolektora prowadzącego do adhezji cząstki. Występują tu wtedy zjawiska przebudowy warstw elektrycznych, deformacji cząstek, rekrystalizacji, wymiany jonowej itp. Zjawiska te przebiegają znacznie wolniej niż poprzednie etapy procesu osadzania, prowadząc do tzw. efektów starzenia i jak gdyby umocnienia cząstki na powierzchni kolektora.

Procesy towarzyszące zjawisku kawitacji ultradźwiękowej powodują, zwłaszcza na granicach rozdziału faz stałej i ciekłej, wystąpienie dużych sił zdolnych nawet do destrukcji ciała stałego [1,93]. W tych warunkach cząstki iłów przylegające do ziarn mogą pod wpływem działania tych sił zostać usunięte. Usuwanie drobnych cząstek z powierzchni kolektora związane jest z pokonaniem bariery energetycznej I minimum, utrzymującej cząstkę na jego powierzchni.

Energia pola ultradźwiękowego, wprowadzając w drgania cząsteczki cieczy, powoduje wystąpienie na granicach rozdziału faz sił hydrodynamicznych zdolnych do pokonania bariery I minimum i usunięcia osadzonych na powierzchni kolektora cząstek. W warunkach zachodzenia kawitacji lokalne wzrosty ciśnienia w cieczy dochodzić mogą bowiem do 1010 MPa, a lokalne wzrosty temperatury nawet przekraczać 1000°C [8].

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań odszlamowującego działania ultradźwięku na przykładzie usuwania pokryć mułowych z ziarn barytu, fluorytu i kwarcu, będących głównymi składnikami polskiej rudy barytowo-fluorytowej oraz na przykładzie odilania syderytu ilastego.

Syderyt ilasty jest przykładem rudy zawierającej dużą ilość minerałów ilastych, które pokrywają ziarna minerału użytecznego. Jest on zatem dobrym modelem do badania wpływu różnych czynników na proces odilania.

5.1. Usuwanie pokryć mułowych z ziarn mineralnych

Wybrane ręcznie okazy barytu, fluorytu i kwarcu rozdrobniono i wydzielono klasę ziarnową 0,040–0,060 mm. Następnie umieszczano w naczyniu 1 g określonego minerału i dodawano 50 cm^3 zawiesiny zawierającej 0,250 g iłów, wydzielonych uprzednio z rudy barytowej. Zawartość naczynia mieszano przez 5 minut, po czym przez dekantację oddzielano minerał od zawiesiny iłów. Następnie przemywano go dwukrotnie wodą o określonym pH i oddzielano przez dekantację. Po wysuszeniu oglądano ziarna minerału pod mikroskopem elektronowym. Równocześnie wykonywano doświadczenie, w którym przemywanie minerału przeprowadzano w polu ultradźwiękowym. Po wysuszeniu minerału poddawano go również badaniom za pomocą mikroskopu elektronowego. Zbadano również jak wpływa pole ultradźwiękowe na powierzchnię nadźwiękawianych minerałów. Badania wykonano przy pH = 10, a więc takim, przy jakim prowadzono flotacje rudy barytowej. Otrzymane fotografie przedstawiono na rysunkach 20–22.

5.2. Odilanie syderytu

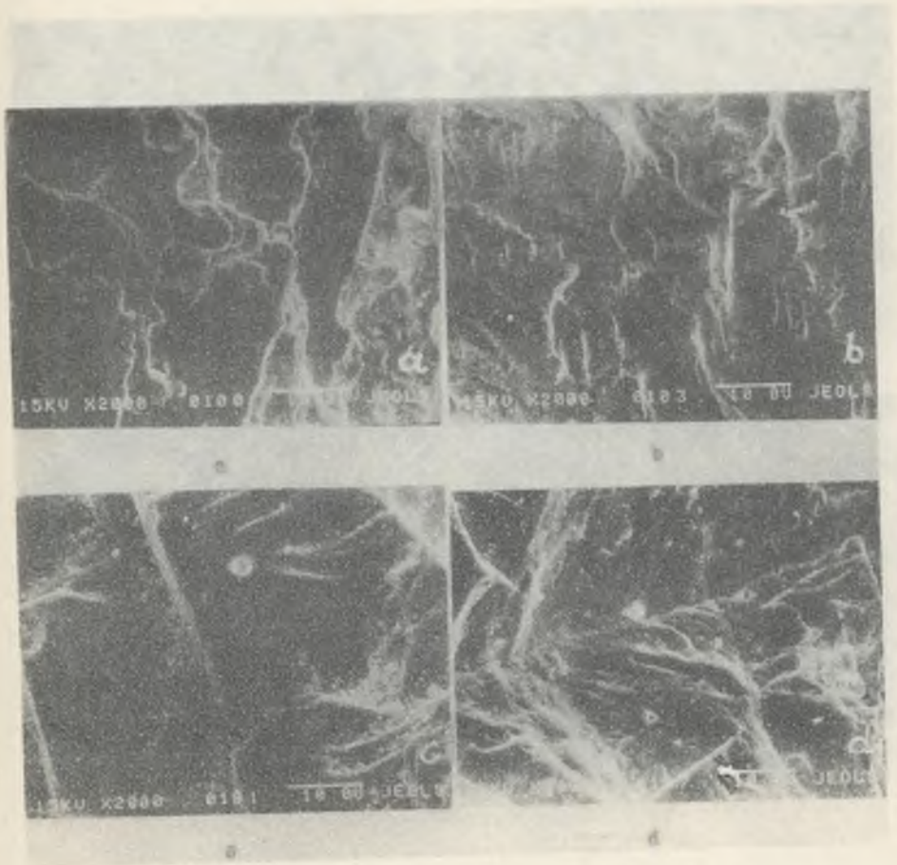
Do badań użyto ilastego syderytu jurajskiego o kształtach nie prawidłowych, otoczonego dużymi ilościami iłów kaolinitowych. Analiza chemiczna wyjściowej próby wykazywała zawartość: 21,5% Fe i 30,5% SiO_2. Analizę sitową badanej rudy oraz zawartość w niej iłów podano w tabelach 5 i 6.

Tabela 5

Skład rudy syderytowej

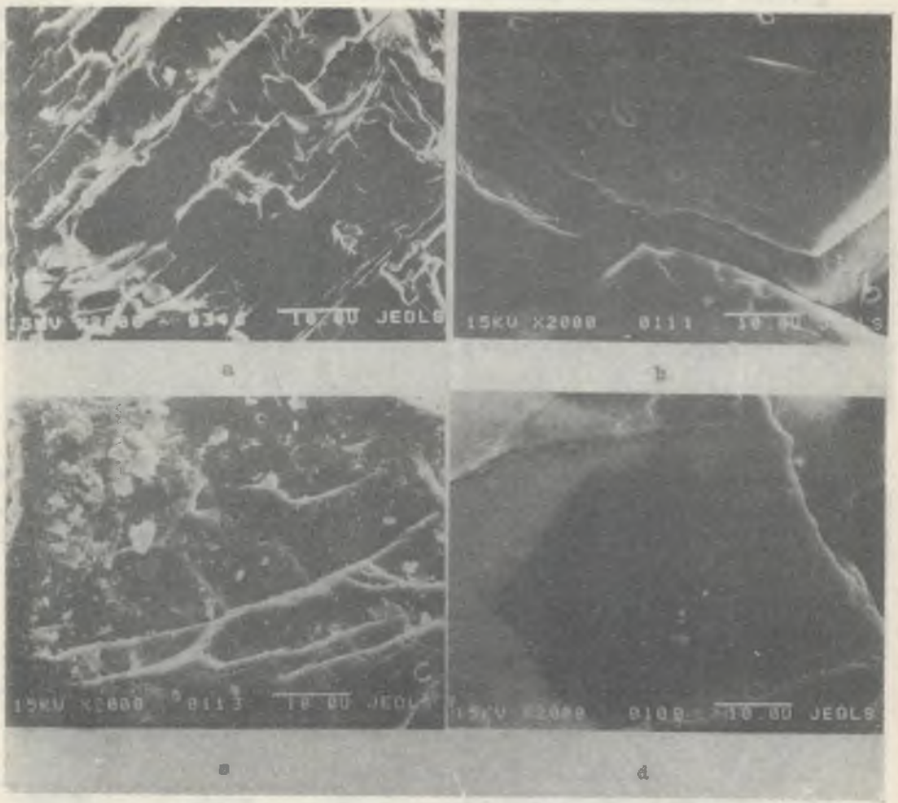
Frakcja (mm)	Wychód (%)	Zawartość (%)		Uzysk (%)	
		Fe	SiO_2	Fe	SiO_2
10–50	25,8	26,7	20,8	34,1	17,2
6–10	5,8	22,6	29,5	6,5	5,5
3–6	19,1	22,2	30,0	21,0	18,4
1–3	18,9	18,6	33,7	17,4	20,4
-1	30,4	14,1	39,5	21,2	38,5
Średnio	100,2	20,2	31,2	100,2	100,0

Odilanie prowadzono dla każdej klasy ziarnowej oddzielnie przy użyciu aparatury przedstawionej schematycznie na rysunku 23. Do każdej próby używano 500 g syderytu odpowiedniej granulacji, umieszczając go w pojemniku [2], który obracany był z prędkością 15 obrotów na minutę przez zmienne okresy czasu. Zdyspergowane iły odprowadzano wraz z przepływającą wodą.



Rys. 20. Powierzchnia kryształów barytu w powiększeniu 2000 razy
a - naturalna, b - poddana działaniu ultradźwięku przez 3 minuty, c - pokryta iłami, d - oczyszczona z iłów działaniem pola ultradźwiękowego

Fig. 20. The surfaces of barite crystals (magnification 2000 x)
a - original, b - after exposing to ultrasonic field for a period of 3 minutes, c - with slime coating, d - with removed slime coating as an effect of ultrasounds action

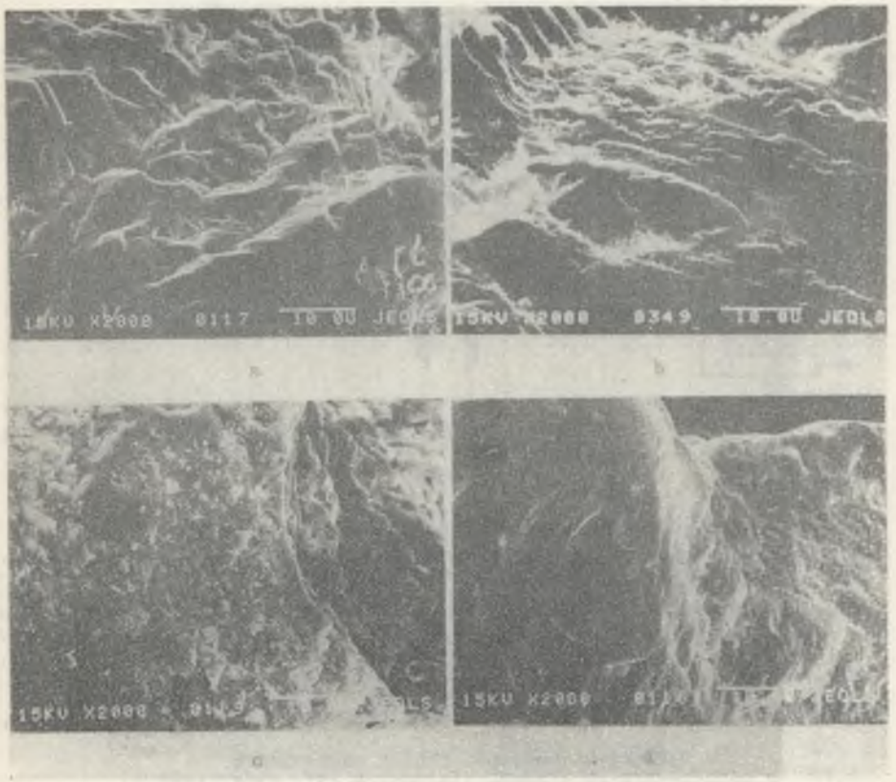


Rys. 21. Powierzchnia kryształów fluorytu w powiększeniu 2000 razy

a - naturalna, b - poddana działaniu ultradźwięku przez 3 minuty, c - pokryta iłami, d - oczyszczona z iłów działaniem pola ultradźwiękowego

Fig. 21. The surface of fluorite crystals (magnification 2000 x)

a - original, b - after exposing to ultrasonic field for a period of 3 minutes, c - with slime coating, d - with removed slime coating as an effect of ultrasounds action

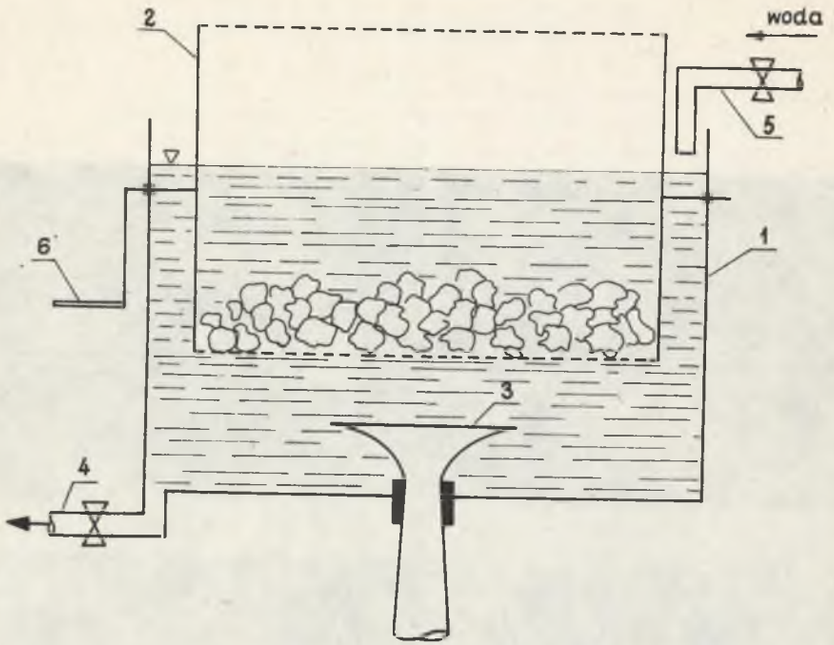


Rys. 22. Powierzchnia kryształów kwarcu w powiększeniu 2000 razy

a - naturalna, b - poddana działaniu ultradźwięku przez 3 minuty, c - pokryta iłami, d - oczyszczona z iłów działaniem pola ultradźwiękowego

Fig. 22. The surface of quartz crystals (magnification 2000 x)

a - original, b - after exposing to ultrasonic field for a period of 3 minutes, c - with slime coating, d - with removed slime coating as an effect of ultrasounds action



Rys. 23. Urządzenie do odilania rudy syderytowej

1 - pojemnik na iły, 2 - pojemnik na nadawę, 3 - koncentrator ultradźwiękowy, 4 - króciec odpływowy, 5 - zasilanie wodą, 6 - korba

Fig. 23. Device for removing slime coating from the siderite ore

1 - slime container, 2 - feed container, 3 - ultrasonic concentrator, 4 - outflow pipe, 5 - water inlet, 6 - crank

Tabela 6

Całkowita zawartość części odmywalnych
w poszczególnych klasach ziarnowych rudy syderytowej

Klasa ziarnowa (mm)	Zawartość części odmywalnych (%)	Zawartość w produkcie odilonym	
		Fe (%)	SiO_2 (%)
10-50	39,7	32,3	24,3
6-10	59,4	33,0	18,4
3-6	63,1	38,0	13,6
1-3	80,2	38,7	14,3

Wykonano równolegle próby bez stosowania ultradźwięków oraz w polu ultradźwiękowym. Uzyskane wyniki dla klas ziarnowych 10-50 mm oraz 3-6 mm przedstawiono w tabelach 7 i 8 oraz na rysunkach 24 i 25.

Tabela 7

Rezultaty procesu odilania syderytu ilastego
w klasie ziarnowej 10-50 mm

Czas odilania (min)	Produkt odilony (%)		Ilość usuniętych iłów (%)		Zawartość Fe (%)		Uzysk Fe (%)	
0		UD		UD		UD		UD
0	100	100	0	0	26,7	26,7	100	100
1	91,0	80,0	23,1	51,2	27,2	29,3	92,7	87,9
3	83,2	68,1	43,1	81,8	28,6	30,5	89,1	78,8
5	76,4	61,2	60,5	99,5	29,0	32,5	83,0	73,8
10	70,3	60,1	76,1	102,3	29,4	32,1	77,4	72,2
15	69,2		78,9		30,3		78,5	

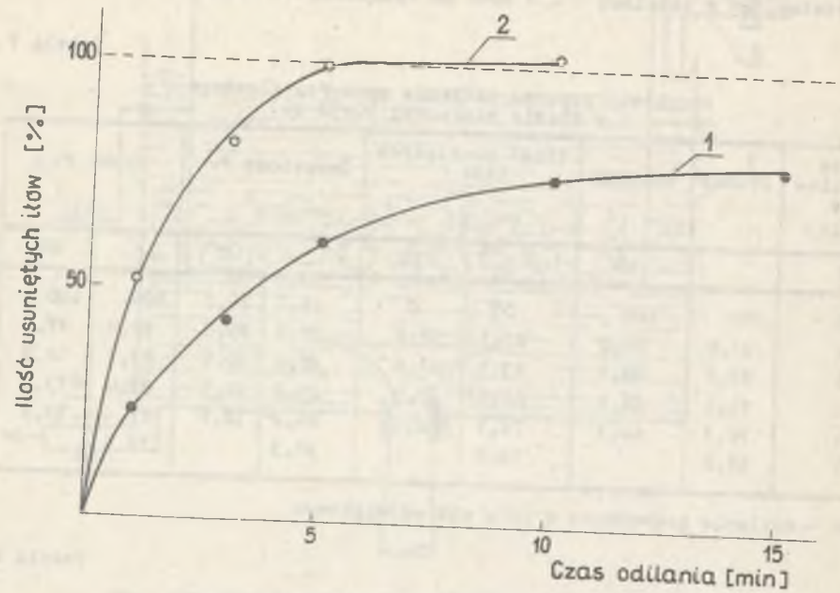
UD - odilanie prowadzono w polu ultradźwiękowym

Tabela 8

Rezultaty procesu odilania syderytu ilastego
w klasie ziarnowej 3-6 mm

Czas odilania (min)	Produkt odilony (%)		Ilość usuniętych iłów (%)		Zawartość Fe (%)		Uzysk Fe (%)	
		UD		UD		UD		UD
0	100	100	0	0	18,6	18,6	100	100
1	90,2	77,4	15,4	35,6	20,2	23,5	97,9	97,8
3	71,5	46,3	45,0	84,7	23,2	35,2	89,1	87,6
5	60,1	37,2	62,9	99,0	27,2	38,3	87,9	76,6
10	45,5	35,8	86,0	101,3	34,9	39,0	85,4	75,1
15	40,7		93,5		36,2		79,2	

UD - odilanie prowadzono w polu ultradźwiękowym

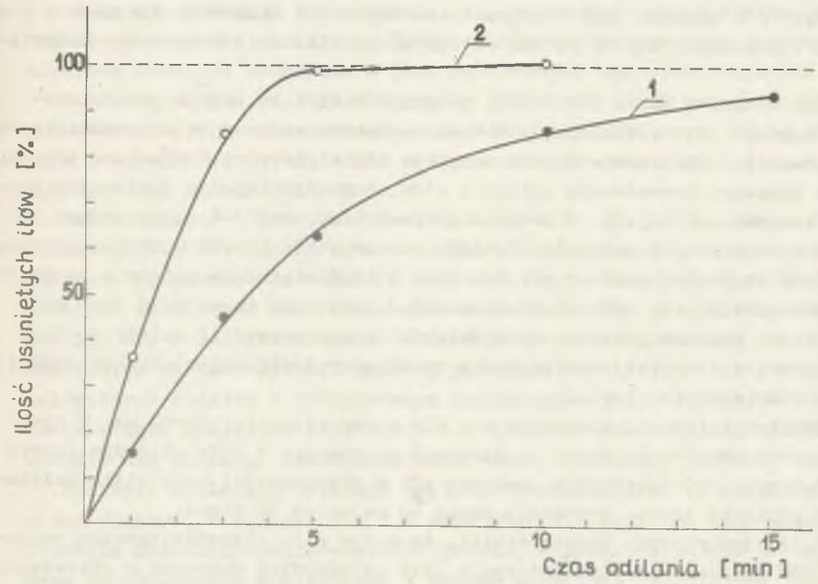


Rys. 24. Wpływ ultradźwięku na proces odilania syderytu w klasie ziarnowej 10-50 mm

1 - bez pola ultradźwiękowego, 2 - w polu ultradźwiękowym

Fig. 24. Effect of ultrasounds on the desliming process of siderite ore in the range of grain sizes 10-50 mm

1- without ultrasonic fielc, 2 - with the action of ultrasonic field



Rys. 25. Wpływ ultradźwięku na proces odilania syderytu w klasie ziarnowej 3-6 mm

1 - bez pola ultradźwiękowego, 2 - w polu ultradźwiękowym

Fig. 25. Effect of ultrasounds on the desliming process of siderite in the range of grain sizes 3-6 mm

1- without ultrasonic field, 2 - with the action of ultrasonic field

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że pole ultradźwiękowe w znaczny sposób przyspiesza odmywanie minerałów ilastych z rudy bez uciekania się do bardzo energicznego mieszania odmywanego materiału.

Jak wynika z tabel 7 i 8 oraz z rysunków 24 i 25, wpływ pola ultradźwiękowego jest zróżnicowany w czasie. Zastosowanie pola ultradźwiękowego powoduje zwiększenie ilości odmytego iłu w pierwszych minutach procesu. Przy dłuższym prowadzeniu odilania różnice między zwykłym i ultradźwiękowym rozmywaniem maleją. W przypadku klasy ziarnowej 3-6 mm po trzech minutach odmywania w polu ultradźwiękowym zawartość żelaza w rudzie wzrosła z 18,6% do 35,5%, podczas gdy bez pola ultradźwiękowego zaledwie do 23,2%. Szlamowanie w polu ultradźwiękowym można uważać za zakończone już po 5 minutach, podczas gdy bez ultraźwięków proces prowadzić należy co najmniej przez 15 minut. Zastosowanie drgań ultradźwiękowych pozwala skrócić czas odmulania trzykrotnie.

Podobne działanie obserwuje się dla klasy ziarnowej 10-50 mm. W tym przypadku również po około 5 minutach rozmywania w polu ultradźwiękowym proces może być zakończony, podczas gdy w nieobecności pola ultradźwiękowego odilanie trzeba prowadzić przez co najmniej 30 minut.

Z przedstawionych danych wynika, że wpływ pola ultradźwiękowego na zawartość żelaza w odmytym syderycie jest najbardziej widoczny w pierwszych minutach prowadzenia procesu. Ponieważ wraz ze wzrostem zawartości żelaza w odmywanej rudzie pole ultradźwiękowe powoduje kruszenie ziarn syderytu, dlatego wzrasta zawartość żelaza w usuwanych iłach i uzysk jego maleje. Czas ultradźwiękowego odilania musi więc być dobrany optymalnie.

Omówiony wyżej proces odilania jest jak gdyby procesem "makro". Siły powstające zwłaszcza na granicach rozdziału faz, dzięki zachodzącej kawitacji ultradźwiękowej, powodują rozluzowanie i peptyzację minerałów ilastych, które zostają usunięte z przemywającą wodą.

Przedstawione przez autora wyniki zgodne są z doniesieniami, że pole ultradźwiękowe powoduje kruszenie powierzchni minerałów. Kac [93] stwierdził, że ziarna minerałów wystawione na działanie energii ultradźwiękowej ulegają wygładzeniu dzięki kruszeniu wystających elementów powierzchni. Podobnie Tichonow i Izmożenow [47] stwierdzili, że powierzchnia ziarn kwarcu zostaje oczyszczona z warstewki wodorotlenku żelaza pod wpływem działania ultradźwięku.

W przypadku rudy zawierającej iły, wskutek dużych różnic twardości składników, zostają w pierwszym rzędzie zdyspergowane minerały ilaste. Energia ultradźwiękowa zużywa się na rozdzielenie od siebie koloidalnych ziarn iłów, które zlepiają się podczas działania sił powierzchniowych. Pokonanie bariery I minimum energetycznego prowadzi do dyspersji minerału ilastego.

Odilające działanie pola ultradźwiękowego można też zaobserwować w skali "mikro". Należy to rozumieć jako usuwanie pokryć szlamowych z powierzchni ziarn minerałów użytecznych. Warstewka nalepionych iłów jest bardzo trwale związana z powierzchnią minerału i zwykłe przemywanie wodą z reguły nie powoduje jej usunięcia. Zastosowanie pola ultradźwiękowego okazuje się bardzo efektywne. Krótkotrwałe nadźwiękowienie pokrytego iłem minerału powoduje usunięcie z jego powierzchni nalepień mułowych.

Na fotografiach przedstawionych na rysunkach 20-22 pokazano powierzchnie barytu, fluorytu i kwarcu w powiększeniu 2000 razy, przed nalepieniem na nie iłów, po kontakcie z iłami oraz po zadziałaniu na zailone ziarna polem ultradźwiękowym.

Jak wynika ze zdjęć przedstawionych na rys. 20, powierzchnia ziarn naturalnego barytu (a i b) posiada strukturę dosyć regularnych kryształów. Widoczne są wyraźne krawędzie kryształów oraz stosunkowo duże powierzchnie płaskie. Na rysunku 20b zaobserwować można cząsteczki szlamu, które zgromadziły się w zagłębieniach i fałdach powierzchni. Poddanie tak zailonych kryształów obróbce ultradźwiękowej powoduje usunięcie z ich powierzchni nalepionych cząstek z równoczesnym naruszeniem jej struktury - rys. 20d. Powierzchnia staje się postrzępiona i nieregularna. Podobne zjawisko obserwuje się poddając nadźwiękawianiu czyste kryształy barytu - rys. 20b.

Podobnie odilająco działają drgania ultradźwiękowe na powierzchnie ziarn fluorytu - zdjęcia 21c i d oraz kwarcu - rys. 22c i d. W przypadku fluorytu nadźwiękowienie powoduje jednak, w przeciwieństwie do barytu, poza oczyszczeniem powierzchni z pokryć mułowych, jednoczesne jej wygładzenie. W przypadku kwarcu obserwuje się jedynie odilające działanie pola ultradźwiękowego bez widocznej zmiany struktury powierzchni.

W procesie tworzenia pokryć szlamowych decydującą rolę odgrywa transport cząsteczki do powierzchni kolektora zarówno w odległościach makroskopowych, jak i w bezpośrednim sąsiedztwie jego powierzchni, gdzie zaczynają pojawiać się siły natury powierzchniowej, które w zależności od ich charakteru albo przyspieszają, albo utrudniają nalepianie. Zetknięcie się cząstki z kolektorem jest więc uzależnione bardzo silnie od warunków hydrodynamicznych panujących w zawiesinie.

Proces odwrotny - usuwanie pokryć szlamowych - uwarunkowany jest jedynie pokonaniem bariery energetycznej I minimum.
Dostarczenie do układu energii w ilości wystarczającej do pokonania tej bariery powoduje odlepienie się cząstki.
Energia ta może być dostarczona w postaci energii prądów hydrodynamicznych wywołanych energicznym mieszaniem i wywołaniem ruchu turbulentnego cieczy.

W omawianym przez autora przypadku energia ta dostarczana jest w postaci drgań ultradźwiękowych. Energiczne mieszanie mechaniczne powoduje nadanie energii kinetycznej całej masie suspensji i nie sprzyja powstawaniu dużych różnic prędkości warstewki cieczy przylegającej do powierzchni ciała stałego oraz samej cząstki, która porusza się w strudze cieczy. Energia pola ultradźwiękowego wyładowuje się natomiast przede wszystkim na

samej granicy rozdziału faz w postaci kawitacji, powodując rozlepienie się cząstek. Prądy hydrodynamiczne wywołane nawet słabym mieszaniem są w stanie odtransportować odlepione cząstki na dużą odległość od powierzchni ciała stałego i usunąć je wraz z przemywającą wodą. Wynika z tego, że pole ultradźwiękowe o energii wystarczającej do wywołania kawitacji jest bardzo efektywnym czynnikiem odszlamiającym. Uzyskane wyniki potwierdzają ten pogląd.

6. PODSUMOWANIE

Flotacyjny rozdział minerałów typu soli o małej rozpuszczalności w wodzie jest zagadnieniem bardzo skomplikowanym. Wynika to z podobieństwa ich budowy krystalicznej (sieć jonowa) jak również ze zbliżonych własności chemicznych metali wchodzących w skład soli. Używane do flotacji zbieracze zachowują się podobnie w stosunku do wielu tego typu minerałów, przez co selektywność ich rozdziału jest niezadowalająca. Stosowanie różnych depresorów polepsza selektywność flotacji, lecz znacznie zwiększa koszty procesu. Na przykład w charakterze depresora fluorytu przy flotacji rudy barytowo-fluorytowej stosowany jest kwas cytrynowy [99].

W przedstawionej pracy zaprezentowano próbę zastosowania drgań ultradźwiękowych dla zwiększenia selektywności flotacyjnego rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu bez stosowania depresorów.

Przeprowadzono badania czystych, ręcznie wybranych okazów minerałów za pomocą jednopęcherzykowego aparatu Hallimonda. Stwierdzono korzystny wpływ nadźwiękawiania barytu na jego kinetykę flotacji (rys. 5). Nadźwiękowienie natomiast fluorytu powodowało zmniejszenie jego właściwości flotacyjnych.

Prowadząc flotację w polu ultradźwiękowym obserwowano obniżenie szybkości flotacji obydwu minerałów. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki należało się spodziewać, że zastosowanie ultradźwięku do flotacji rudy barytowej powinno zwiększyć selektywność rozdziału barytu od fluorytu.

Zaprojektowano więc i zbudowano odpowiednią laboratoryjną komorę flotacyjną umożliwiającą nadźwiękawianie nadawy i wykonano flotacje naturalnej rudy barytowo-fluorytowej, stosując nadźwiękawianie nadawy przed flotacją jak również prowadząc flotację w polu ultradźwiękowym. Uzyskano wyniki (tabela 3) świadczące o tym, że pole ultradźwiękowe zwiększa selektywność rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu na tyle, że umożliwia zrezygnowanie ze stosowania kwasu cytrynowego używanego do depresji fluorytu.

W Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie-Gorcach flotuje się rocznie około 50000 ton rudy barytowej stosując kwas cytrynowy w ilości około 250 g na tonę rudy. Zaprzestanie stosowania kwasu cytrynowego pozwoliłoby w tym przypadku zaoszczędzić około 12,5 ton tego odczynnika rocznie.

Przeprowadzone badania wykazały również, że najkorzystniej jest przeprowadzić nadźwiękowienie nadawy przed flotacją. Uzyskuje się wtedy około trzykrotne obniżenie zawartości CaF_2 i SiO_2 w koncentracie barytowym przy uzysku $BaSO_4$ przewyższającym 80%.

Bardzo istotne okazało się to, że niezbędny czas wstępnego nadźwiękawiania jest stosunkowo krótki. Już po 3 minutach nadźwiękawiania uzyskano

wystarczające zróżnicowanie właściwości powierzchniowych barytu i fluorytu obecnych w pulpie, aby uzyskać pozytywne wyniki flotacji. Krótki niezbędny czas wstępnego nadźwiękawiania pozwala na przeprowadzenie ultradźwiękowego kondycjonowania nadawy w zbiorniku przepływowym, w którym należałoby zainstalować przetworniki ultradźwiękowe.

Uzyskane za pomocą laboratoryjnej maszynki flotacyjnej wyniki zachęciły do sprawdzenia ich w większej skali i przebadania najbardziej korzystnego wariantu, jakim okazało się stosowanie wstępnego nadźwiękawiania nadawy.

Zaprojektowano więc i zestawiono ciąg wielkolaboratoryjnych maszyn flotacyjnych złożony z trzech sekcji (flotacji zasadniczej, kontrolnej i czyszczącej), umożliwiający prowadzenie flotacji w sposób ciągły z wydajnością 50 kg rudy na godzinę (rys. 7). Zaprojektowano też i zbudowano w Instytucie Radio- i Teletechniki w Warszawie ultradźwiękową wannę dużej mocy, umożliwiającą nadźwiękawianie do 60 dm^3 zawiesiny. Wannę tę potraktowano jako zbiornik kondycjonujący nadawę przed flotacją.

Przy użyciu tych urządzeń przeprowadzono flotacje w ruchu ciągłym, stosując różne czasy wstępnego nadźwiękawiania nadawy. Uzyskane wyniki potwierdziły w pełni rezultaty otrzymane w skali laboratoryjnej zarówno co do jakości uzyskanych koncentratów, jak i wymaganego czasu wstępnego nadźwiękawiania (tabela 4).

W celu wyjaśnienia obserwowanego wpływu ultradźwięku na przebieg flotacji wykonano badania uzupełniające, które obejmowały pomiary adsorpcji alkilosiarczanów na głównych składnikach rudy barytowej w obecności pola ultradźwiękowego, badania topografii powierzchni nadźwiękawianych minerałów za pomocą mikroskopu elektronowego oraz badania odszlamiającego działania ultradźwięku.

Stwierdzono istnienie ścisłego związku nadźwiękawiania badanych minerałów z ich zdolnościami adsorpcyjnymi i ich flotowalnością. Obniżenie flotowalności fluorytu w wyniku jego nadźwiękawiania okazało się być związane z wygładzeniem jego powierzchni i osłabieniem jego zdolności do adsorpcji alkilosiarczanów. Wzrost zdolności flotacyjnych barytu związany jest z naruszeniem jego powierzchni i wytworzeniem na niej większej ilości centrów adsorpcji, co prowadzi do zwiększenia stopnia pokrycia jego powierzchni zbieraczem. Starano się opisać możliwe mechanizmy adsorpcji dodecylosiarczanów na barycie i fluorycie i zasugerować możliwości wpływania na nie działaniem pola ultradźwiękowego.

Stwierdzono również bardzo korzystny wpływ pola ultradźwiękowego na proces odszlamowania. Powoduje ono zarówno zdyspergowanie dużych grudek minerałów ilastych (tabl. 7 i 8), co może być wykorzystane przy wstępnym odszlamowaniu rudy, jak również oczyszczaniu powierzchni minerałów z bardzo niekorzystnie wpływających na proces flotacji pokryć szlamowych (rysunki 20-22).

Uzyskane rezultaty przeprowadzonych badań upoważniają do stwierdzenia, że pole ultradźwiękowe można z powodzeniem zastosować do polepszenia wskaźników technologicznych flotacji rudy barytowej. Istniejące techniczne możliwości budowy generatorów ultradźwiękowych dużej mocy stwarzają realne szanse wykorzystania energii ultradźwięków w procesach przeróbczych.

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie możliwościami, jakie stwarza energia ultradźwiękowa. W literaturze światowej pojawiają się coraz częściej doniesienia o japońskich i amerykańskich patentach dotyczących zastosowania drgań ultradźwiękowych do odpopielania węgla głównie w celu usunięcia z niego siarki w postaci pirytu [49, 111-115]. Potwierdza to pogląd, że zastosowanie ultradźwięków w przemysłowych procesach przeróbczych jest całkowicie realne.

1. WNIOSKI

1. Zastosowanie ultradźwięków o natężeniu przekraczającym próg kawitacji do wstępnego kondycjonowania nadawy podczas flotacji rudy barytowo-fluorytowej pozwala na uzyskanie koncentratu barytowego o trzykrotnie mniejszej zawartości CaF_2 i SiO_2 przy niezmienionym uzysku barytu, bez użycia kwasu cytrynowego jako dypresora fluorytu. Pozwala to zaoszczędzić około 250 g kwasu cytrynowego na każdej tonie flotowanej rudy barytowo-fluorytowej.

2. Wymagany czas ultradźwiękowego kondycjonowania nadawy jest stosunkowo krótki i wynosi trzy minuty. Jest to bardzo istotne, albowiem kondycjonowanie można przeprowadzić w zbiorniku przepływowym z recyrkulacją nadawy, zainstalowanym przed miejscem zasilania komór flotacyjnych.

3. Korzystny wpływ ultradźwiękowego kondycjonowania nadawy na jakość otrzymanego koncentratu barytowego potwierdzony został w skali wielkolaboratoryjnej przy użyciu zestawu maszyn flotacyjnych pracujących w sposób ciągły.

4. Ultradźwiękowe kondycjonowanie nadawy powoduje zróżnicowanie właściwości powierzchniowych barytu i fluorytu. Baryt charakteryzujący się mniejszą twardością w porównaniu z fluorytem ulega powierzchniowemu kruszeniu z wytworzeniem centrów adsorpcji. Przyczynia się to do zwiększenia szybkości adsorpcji zbieraczy na jego powierzchni oraz zwiększenia gęstości adsorpcyjnej. Natomiast powierzchnia ziarn fluorytu, jako minerału twardszego, ulega jedynie wygładzeniu w wyniku zeszlifowania najbardziej wystarczających fragmentów jego powierzchni. Powoduje to obniżenie jego zdolności adsorpcyjnych w stosunku do alkilosiarczanów. W układzie baryt - fluoryt obserwuje się więc zwiększenie selektywności flotacyjnego ich rozdziału po wstępnym nadźwiękowieniu nadawy, wyrażające się trzykrotnym zmniejszeniem się zawartości CaF_2 w koncentracie barytowym.

5. Trzykrotne zmniejszenie zawartości krzemionki w koncentracie barytowym związane jest najprawdopodobniej z wpływem pola ultradźwiękowego na oczyszczenie powierzchni kwarcu z nalepień mikronowych ziarn barytu. Sprawia to, że powierzchnia kwarcu staje się hydrofilowa i pozostaje on w odpadzie.

6. Przeprowadzenie flotacji rudy barytowej w obecności pola ultradźwiękowego prowadzi do obniżenia uzysku barytu przy zachowaniu dużej selektywności rozdziału barytu od fluorytu.

7. Drgania ultradźwiękowe o energii przekraczającej próg kawitacji są bardzo efektywnym czynnikiem odszlamiającym. Działanie odszlamiające ultra-

dźwięku może być wykorzystane zarówno do odilania rudy (znaczne skrócenie czasu odilania), jak również do usuwania z ziarn mineralnych bardzo niekorzystnych dla flotacji pokryć szlamowych.

LITERATURA

[1] Bergman L.: Ultrazwuk i jego primienienije w naukie i tiechnikie. Moskwa 1957.

[2] Filipczyński L., Pawłowski Z., Wehr J.: Ultradźwiękowe metody badania materiałów. WNT, Warszawa 1963.

[3] Roj N.A.: Wozniknowienije i protiekanije ultrazwukowoj kawitacji. Akusticz. Żurnał 3, (1), 3 (1957).

[4] Kruglickij N.N. i inni: Ultrazwukowaja obrabotka dispersij glinistych minerałów. Kijew 1971.

[5] Praca zbiorowa pod red. A. Piotrowskiej: Ultradźwięki w chemii. PWN, Warszawa, 1968.

[6] Sirotjuk M.G.: Kawitacionnaja procznost wody i razpriedielienije w niej zarodyszej kawitacji. Akusticz. Żurnał 11, (3) 380 (1965).

[7] Rayleigh O.M.: On the Pressure Developed in a Liquid during the Collapse of Spherical Cavity. Philosophical Magazine 34, (8), 94 (1917).

[8] Fitzgerald M.E. i inni: Chemical Effects of Ultrasonice Hotsport Chemistry. J. Chem. Phys. 25, (5), 926 (1956).

[9] Kruglickij N.N. i inni: Primienienije ultrazwuka w tiechnołogii progotowlienija suspensji gidroksida kalcija. Chimiczieskaja tiechnołogija (3), 31, (1983).

[10] Kuroczkin A.K. i inni: Intiensifikacija niekotorych prociessow pierierabotki nieftianogo syria wozdiejstwijem akusticzieskich kolirbanij. Chimija i tiechnoł. pieriserab. niefti i gaza 15 (1982).

[11] Siewierdienko W.P., Klubowicz W.W.: Primienienije ultrazwuka w promyszliennosti. Mińsk 1967.

[12] Ginberg A.M., Fiedorowa N.Ja.: Ultrazwuk w galwanotiechnikie. Moskwa 1969.

[13] Wawrzyczek W.: Krystalizacja soli inicjowana falami ultradźwiękowymi. Przem. Chem. 43,(3), 139, (1964).

[14] Ślączka A.: Ultradźwiękowa modyfikacja katalizatorów niklowego i kobaltowego. Roczniki Chemii 42, 1073 (1968).

[15] Kowalska E., Kowalski W., Ślączka A.: Wpływ pola ultradźwiękowego na aktywność katalityczną MnO_2 otrzymanego na drodze elektrolitycznej. Roczniki Chemii 39, 1491 (1965).

[16] Elpiner I.E.: Ultrazwuk, fizikochimiczieskoje i biołogiczieskoje diejstwije. Moskwa 1963.

[17] Elpiner I.E.: O miechanizmie chimiczieskogo diejstwija ultrazwukowych wołn. Akusticz. Żurnał 5, (2) 133 (1959).

[18] Griffing V.: The Chemical Effects of Ultrasonics. J. Chem. Phys. 20 (6) 939 (1952).

[19] Griffing V.: Ultrasonic Chemical Effects. Ind. Eng. Chem. 47 (6) 1180 (1955).

[20] Miller N.: Chemical Action of Sound Waves on Aqueous Solutions. Trans. Faraday Soc. 46, 546 (1950).

[21] Lindström O., Lamm O.: The Chemical Effects Produced by Ultrasonic Waves. J. Phys. and Colloid Chem. 55, 1139 (1951).

[22] Górska M.: Chemiczne działanie ultradźwięku. Wiad. Chem. 17, 759 (1960).

[23] Bajszulakow A.A. i inni: Wozdiejstwije ultrazwuka na niekotoryje swojstwa wodnych rastworow ksantogienata. Kompliekan. ispolzow. miner. syrja (1) 9 (1981).

[24] Berszickij A.A. i inni: Akusticzieskaja intiensifikacija prociessa sieliektiwnoj fłotacji minierałow. Cwietnyje Mietałły (3) 80 (1977).

[25] Efanow W.I. i inni: Powyszienije efiektiwnosti fłotacji siernych rud s pomoszczju ultrazwuka. Chim. Promyszl. (3) 40 (1977).

[26] Eremin Ju. P., Rieznik Ja.J.: Kinietika tiermiczieskoj i akusticzieskoj aktiwacji wodnych fłotacionnych sistiemow. Kompliekanoje ispolzow. miner. syrja (10) 21 (1981).

[27] Eremin Ju.P. i inni: Perspektiwy primienienija akusticzieskich wibracji wo fłotacji. Obogaszcz. rud (Lieningrad), (3) 24 (1981).

[28] Eremin Ju.P.: Ultrazwuk i gidrofobnyje wzaimodiejstwije w eliementarnom aktie fłotacji. Naucznyje trudy Mosk. Instituta Stali i Spławow (133) 25 (1981).

[29] Agranat B.A. i inni: Fłotacija w wodie obrabotannoj ultrazwukom. Intiensifikacija prociessow izwliecznienija mietałłow iz rud w ultrazwukowom polie. Moskwa 1969.

[30] Tjutjunnik N.D.: Primienienije ultrazwuka w schiemach kompoieksnogo obogaszczenija wismutsodierżaszczich żielieznych rud. Primienienije ultrazwuka dla intiensifikacji prociessow obogaszczienija i minierałogiczieskogo analiza. Moskwa 1971.

[31] Kolcziemanowa A.E. i inni: Wlijanije na fłotacionnyje swojstwa wody ultrazwukowogo wozdiejstwija w usłowijach powyszionnogo staticzieskogo dawlienija. Primienienije ultrazwuka w mietałłurgiczieskich prociessach. Moskwa 1971.

[32] Agranat B.A. i inni: Intiensifikacija prociessa fłotacji osadka gidrookisi miedi s pomoszczju ultrazwuka. Naucznyje trudy Mosk. Inst. Stali i Spławow (133) 8 (1981).

[33] Gliembockij W.A. i inni: Activation of flotation adhesion of air bubbles by the action of ultrasound and other factors and analysis of forces detailing mineral particles from the bubble. Proc. 9-th Int. Min. Proc. Congress 1970 (Praque).

[34] Glembockij W.A., Eremin Ju.P.: Ułuczszienije fłotacji minierałow diejstwijem ultrazwuka na puzyrki wozducha i wodu. Sb. Mosk. Inst. Stali i Spławow (60) 91 (1970).

[35] Pietriewicz A.A.: Nowyj sposob fłotacji - ekspress fłotacija. Cwietnyje mietałły (10) 109 (1981).

[36] Eremin Ju.P., Duchanin W.I.: Fłotoapparat dlja wydielienija monominieralnych frakcij wysokoczastocznym rotacionnym pulsirujeszczim aeratorom. Trudy jubiliejnoj siessji łaboratorii aksiessornych minierałow. Moskwa 1966.

[37] Eremin Ju.P., Duchanin W.I.: Pniewmaticzieskij mikrofłotoapparat dla wydielienija monominieralnych frakcij. Westn. Akad. Nauk Kaz. SSR (8) 256 (1966).

[38] Ofiengiendien M.E., Sziewstjak B.N.: Inspolzowanije ultrazwuka dla fłotacji ugliewoj pulpy. Obogaszczenije polieznych iskopajennych (6) 58 (1970).

[39] Kortniew A.W., Protopopow P.W.: Odiejstwii ultrazwuka na obrazowanije pieriekisi wodoroda. Trudy VI Wsiesojuznoj Akusticzieskoj Konfiercncji. Izd. Akusticz. Instituta Moskwa 1968.

[40] Kapustina O.A.: Diegazacija żidkostiej. Fizika i tiechnika moszcznogo ultrazwuka. Moskwa 1970.

[41] Długosz W., Mściwujewska B., Szymańska-Czaja M.: Wstępne badania nad ultradźwiękowym dyspergowaniem kaolinu. Zesz. Nauk. AGH Nr 523, 53 (1975).

[42] Mielnikowa A.I., Czubukin M.M.: Primienienije ultrazwuka w opieracijach dowodki ałmazosodierżaszczich koncientratow. Naucznyje trudy Irkuckogo Nauczno-Isslied. Inst. Riedkich i Cwietnych mietałłow, Irkudk 1968.

[43] Czubukin M.M.: Izuczienije ultrazwukowogo dispiergirowanija na minierałach kimbierlitowoj rudy. Naucznyje trudy Irkuckogo Nauczno-Isslied. Inst. Riedkich i Cwietn. miet., Irkuck 1968.

[44] Szutow W.D. i inni: Primienienije ultrazwuka pri minierałogiczeskom analizie osadocznych porod. Izw. A. N. SSSR ser. geolog. (1) 415 (1961).

[45] Isakow M.G. i inni: Diefosforizacija i obieskriemniwanije chromitowych koncientratow. Bjull. CNII cziernoj mietałłurgii (13) 513 (1965).

[46] Riewniewcew W.I., Dmitriew Ju.G.: Primienienije ultrazwuka dla oczistki wriednych promiesiej iskustwiennych obraziwnych matieriałow. Primienienije ultrazwuka w maszinostrojenii. Moskwa 1963.

[47] Tichonow S.A., Izmożienow Ju. A.: Udalienije żielieza iz kwarciewych pieskow pri pomoszczi ultrazwuka. Gornyj żurnal (2) 205 (1965).

[48] Chawskij N.N., Aksienow A.Z.: Staticzeskoje issliedowanije prociessa ultrazwukowoj obrabotki zołotosodierżaszczej rudy pieried amalgamaciej. Primienienije ultrazwuka w mietałłurgiczieskich prociessach. Moskwa 1971.

[49] Tarpley W.: Ultrasonic wet grinding coal. USA Pat. Nr 4, 156, 593.

[50] Rumjantsiewa S.A. i inni: Granulobietriczieskaja charakteristika minieralnych pulp i jejo izmienienije poslie diejstwija moszcznogo ultrazwuka. Sb. Mosk. Inst. Stali i Spławow 84 (1977).

[51] Gliembockij W.A. i inni: Ob izyskanii nowych mietodow razdielienija kolliektiwnych fłotacionnych koncientratow. Izw. A.N. SSSR otn. Mietałłurgija i topliwo (3) 343 (1959).

[52] Gliembockij W.A. i inni: Ob wozmożnosti promienienija ultrazwuka dla oswobożdienija czastic minierałow ot adsorpcionnych pokrytij rieagientow pri fłotacionnom obogaszczieni polieznych iskopajemych. Izw. A.N. SSSR (10) 827 (1957).

[53] Gliembockij W.A. i inni: Ob niekotorych osobiennostiach powiedienija dwuchkomponientnych fłotacionnych koncientratow poslie ultrazwukowoj diestrukcji rieagientnych słojew na powierchnosti minieralnych czastic. Primienienije nowych fizicznych mietodow dla intiensifikacji mietałłurgiczeskich prociessow, str. 52, Moskwa 1974.

[54] Sjaplowa L.I. i inni: Akusticzieskaja diestrukcija adsorpcionnych słojew sobiratielia i jejo wlijanije na fłotacionnyje swojstwa galienita i chalkopirita. Primienienije nowych fizicznych mietodow dla intiensifikacji mietałłurgiczeskich prociessow, str. 55, Moskwa 1974.

[55] Bajszułakow A.A. i inni: Wlijanije akusticzieskoj i tiermiczeskoj obrabotki na razdielienije koliektiwnych koncientratow. Kompliekcn. isplozow. miner. syrja (2) 3 (1979).

[56] Popow R.L. i inni: Razdielienije miedno-molibdienowych koncientratow w polie uprugich koliebanij. Primienienije nowych fizicznych mietodow dla intiensifikacji mietałłurgiczeskich prociessow. Moskwa 1974.

[57] Kłassen W.I.: Flotacja węgla. "Śląsk", Katowice, 1966.

[58] Bajczienko A.A.: Intiensifikacija ultrazwukowogo emulgirowanija fłotacionnych rieagientow. Izw. Wyssz. Uczebn. Zawed. Gornyj Żurnał (4) 92 (1982).

[59] Eremin Ju., Szulgina L.K.: Wlijanije dlitielnosti wozdiejstwa ultrazwuka na emulgirowanije i aktiwnost fłotacionnych ugliewodorowych rieagientow. Kompliekcn. ispolzow. miner. syrja (7) 89 (1981).

[60] Komarow S.S.: Ispolzowanije ultrazwuka dla emulgacji kierosina pri obogaszczienii sorskich rud. Cwietnaja mietałłurgija (7) 215 (1962).

[61] Gliembockij W.A. i inni: Ultrazwukowoje emulgirowanije apoliarnych masieł dla powyszienija ich fłotacionnoj aktiwnosti. Ultrazwukowaja tiechnika. Moskwa 1966.

[62] Tabin T.: Ultradźwiękowe emulgowanie odczynników flotacyjnych. Hutnik 24 (7-8) 156 (1967).

[63] Sztaba K., Długosz W., Kotowski Cz.: Emulgowanie ultradźwiękowe odczynników olejowych i wyniki stosowania emulsji we flotacji. Zesz. Nauk. AGH Nr 381, 43 (1972).

[64] Boucher R.G.M.: Destruction of industrial foams by ultrasonics. Mines (4) 83 (1959).

[65] Bajszułakow A.A. i inni: Ispolzowanije ultrazwuka dla razruszienija fłotacionnych pien. Gornyj Żurnał (11) 468 (1969).

[66] Ermiłow A.S., Wołobujew N.K.: Nieprierywnoj sposób filtracji pri pomoszczi akusticzieskich koliebanij. Chimija i tiechnoł. topliw i masieł. Nr 11, Moskwa 1960.

[67] Małachowskij I.A.: Primienienije zwukowych i ultrazwukowych koliebanij dla filtracji suzpienzij. Trudy wsiesojuznoj ultrazwukowoj konfieriencji. Moskwa 1960.

[68] Ermiłow A.S., Wołobujew N.K.: Ispolzowanije akusticzieskich filtrow dla rozdielienija tonkodispiersnych suspienzij. Akusticzieskaja i magnitnaja obrabotka wieszczиestw. Nowoczierkask 1966.

[69] Bień J., Kowalska E. Zielewicz E.: Effect of Ultrasound on the Time of Capillary Suction and Final Hydration of Sludge. Metody Fizykochem. Oczyszczania Wody i Ścieków. Mater. II Międzynarod. Konfer. Paper Nr 4 (1979).

[70] Kowalska E., Kowalski W., Bień J.: Changes some Physical Properties of Sonicated Suspensions. Acoustica 43 (4) 260 (1979).

[71] Bień J., Stolarz J.: Wpływ temperatury i obróbki ultradźwiękowej na odwodnienie odpadów z młyna papierniczego. Przegląd Papierniczy 38 (1) 7 (1982).

[72] Ermiłow A.S., Wołobujew N.K.: Filtracija tonkich suspienzij s pomoszczju akusticzieskich koliebanij. Primienienije ultrazwuka k issliedowaniju wieszczиestwa. Moskwa 1961.

[73] Agranat B.A. i inni: Ultrazwuk w gidromietałłurgii. Moskwa 1969.

[74] Kulskij L.A., Biniewskaja N.N.: Osażdienije kaolinowych suspienzij pod diejstwijem ultrazwuka. Kijew 1968.

[75] Kowalska E., Ślączka A., Zajączkowska J.: Wpływ ultradźwięków na szybkość sedymentacji mułów węglowych. Przegląd Górniczy 23 (12) 538 (1967).

[76] Kowalska E., Chmura K., Bień J.: Ultrasonics in the dehydration process of sludge. Ultrasonics (6) 183 (1978).

[77] Bajszułakow A.A. i inni: Issliedowanije akusticzieskoj suszki fłotacionnych koncientratow. Cwietnaja mietałłurgija (18) 250 (1969).

[78] Borisow Ju.Ja., Gunkina N.M.: Akusticzieskaja suszka. Fizika i tiechnika moszcznogo ultrazwuka. Moskwa 1970.

[79] Bajszułakow A.A. i inni: Primienienije akusticzieskich koliebanij dla sniżienija włażnosti fłotokoncientratow. Cwietnaja mietałłurgija (16) 250 (1970).

[80] Borisow Ju.Ja.: Izmierienije tołszczziny pogranicznogo słoja pri naliczii zwukowogo polja. Akusticz. Żurnał 12, 372 (1966).

[81] Andriejew P.F. i inni: Ekstrakcija urana iz skał w polie ultrazwukowych koliebanij. Żurnał Fiz. Chim. 34, 2429 (1960).

[82] Orłow A.I.: Ułuczszenije prociessa wyszcziełacziwanija. Izw. Wyssz. Uczebn. Zawied. Cwetn. Metałły (19) 85 (1975).

[83] Woronow A.G., Fiedorow G.B. Tieorieticzieskije i ekspierimientalnyje issliedowanija intiensifikacji rastworienija kamiennoj soli w polie uprugich koliebanij. Sb. Mosk. Inst. Stali i Spławow 77, 73 (1974).

[84] Ślączka A.: Effect of ultrasound on the ammonium leaching of zinc from galmei ore. Ultrasonics (1) 53 (1986).

[85] Kowalski W., Kowalska E.: The ultrasonic activation of nonpolar collectors in the flotation of hydrophobic minerals. Ultrasonics (3) 84 (1978).

[86] Komolowa A.G.: Obzor sowriemiennych rabot po zwukochimii. O miechanizmie oksititielnogo diejstwija ultrazwuka. Izw. A.N. SSSR Nr 11 (1960).

[87] Michajłow I.G.: Measurement of the Ultrasound. Ultrasonics 2, 129 (1964).

[88] Sobieraj S.: Wpływ różnych czynników na potencjał dzeta barytu i fluorytu z polskich rud barytowo-fluorytowych. Informacja prywatna.

[89] Ney P.: Zeta-Potentiale und Flotiarbarkait von Mineralen Wien - New York 1973, str. 149.

[90] Zubkow A.A., Below B.G.: Obogaszczienije rud riedkich miełałłow s ispolzowanijem ultrazwuka. Cwietn. Mietałły (9) 102 (1982).

[91] Akopowa K.S. i inni: Primienienije ultrazwuka pri obogaszczienii titano-cirkonijewych rossypiej. Cwietn. Mietałły (11) 86 (1970).

[92] Mienkowskij M.A., Efanow W.I.: Wlijanije akusticzieskogo polja na fłotaciju siernych rud. Chim. Promyszl. (4) 317 (1975).

[93] Kac M.Ja.: Kawitacionnaja procznost niekotorych minierałow. Akusticz. Żurnał (7) 612 (1967).

[94] Ślączka A.: The effect of an ultrasonic field on the flotation separation of barite, fluorite and quartz. Int. J. Miner. Process (w druku).

[95] Fuerstenau M.C. (red.): Flotation. Amer. Inst. Min. Metall. and Petroleum. Engs., Inc. New York 1976.

[96] Peck A.S., Wadsworth E.: Infrared study of the effect of fluoride, sulphate and chloride ions on adsorption of oleate on fluorite and barite. Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 6412 (1964).

[97] Peck A.S.: Infrared studies of oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite and calcite. Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 6202 (1963).

[98] Lovell V.M., Goold L.A., Finkenlstein N.P.: Infrared studies of the adsorption of oleate species on calcium fluoride. Int. J. Miner. Process. 1 (3) 183 (1974).

[99] Dobias B.: Floatability and electrokinetic properties of fluorite and barite. Erzmetall 21, 175 (1968).

[100] Szterjopulosz K., Wolfram E.: Adsorption of sodium dodecylsulfate on barium sulfate. Ann. Univ. Sci. Budapest Sect. Chim. (11) 19 (1969).

[101] Cumming B.D., Schulman J.H.: Two-layer adsorption of dodecylsulphate on barium sulphate. Australian J. Chem. 12, 413 (1959).

[102] Hermanowicz W. i inni: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa 1976, str. 350.

[103] Gaudin A.M.: Flotacja. "Śląsk", Katowice 1963, str. 263.

[104] Shergold H.L.: Infrared study of adsorption of sodium dodecylsulphate by calcium fluoride (fluorite). Inst. Min. Metall. Trans. Sec. C 81, (790) C148 (1972).

[105] Stoch L.: Minerały ilaste. Wyd. Geolog. Warszawa 1974.

[106] Waksmundzki A., Neczaj-Hruzewicz J., Płanik M.: Slime coating formation and their properties in sulphur - calcite system. Inst. Min. Metall. Trans. Sec. C No 778, C200 (1971).

[107] Szczypa J., Neczaj-Hruzewicz J., Sablik J.: Some properties of slime coatings in coal - gangue systems. Inst. Min. Metall. Trans. Sec. C, No 802, C167 (1973).

[108] Hunter R.J., Neville P.C.: Colloid chemical aspects of slime coating removal. Colloide and Surfs. (1) 257 (1980).

[109] Czarnecki J. i inni: Znaczenie koagulacji i heterokoagulacji ziarn bardzo drobnych dla procesów technologicznych. Sprawozdanie MR. I. 17-09. cz. II, 1982.

[110] Czernecki J. i inni: Znaczenie koagulacji i heterokoagulacji ziarn bardzo drobnych dla procesów technologicznych. Sprawozdanie MR. I. 17-09, Cz. III, 1983.

[111] Mitsubishi Heavy Industries Ltd.: Deashing of coal. JP 58, 103, 592. Cyt. za Chem. Abstr. 99, 215570 r. (1983).

[112] Dondelewski M.: Benefication of carbonous materials with the aid of ultrasound. US 4, 391, 608 Cyt. za Chem. Abstr. 99,90944 g (1983).

[113] Klayer Ch.: Coalbenefication US 4, 412, 842 Cyt. za Chem. Abstr. 100, 36981 t (1984).

[114] Bak-cock-Hitachi K.K.: Coal deashing by flotation with ultrasound. JP 59, 142, 289 Cyt. za Chem. Abstr. 102, 9523 e (1985).

[115] Mitsubishi Heavy Industries Ltd. JP 59, 130, 550 Cyt. za Chem. Abstr. 101, 174481 b (1984).

FIZYKOCHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE BADANIA WPŁYWU ULTRADZWIEKOW NA PROCES FLOTACJI RUDY BARYTOWEJ

S t r e s z c z e n i e

Przedstawiona praca prezentuje możliwości zastosowania ultradźwięków dużej mocy w procesie flotacji na przykładzie flotacji rudy barytowo-fluorytowej ze Stanisławowa na Dolnym Śląsku.

Przeanalizowano skutki nadźwiękawiania nadawy przed flotacją jak również ultradźwiękowej obróbki minerałów podczas ich flotacji w aspekcie selektywności rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu.

Badania przeprowadzono rozpoczynając od flotacji czystych minerałów za pomocą rurki Hallimonda poprzez laboratoryjne flotacje naturalnej rudy barytowej w maszynce o pojemności celi 0,750 dm^3 aż do skali wielkolaboratoryjnej przy użyciu zestawu maszyn flotacyjnych pracujących w sposób ciągły z wydajnością 50 kg rudy na godzinę. Badania w ruchu ciągłym wykonano stosując optymalne parametry wytypowane na podstawie flotacji w skali laboratoryjnej.

Do nadźwiękawiania zastosowano pole ultradźwiękowe o częstotliwości 22 kHz i natężeniu 0,6 W/cm^2 (przekraczającym próg kawitacji).

Wykazano, że najkorzystniejsze jest przeprowadzenie wstępnego nadźwiękawiania nadawy przez trzy minuty, a następnie poddanie jej flotacji. Uzyskano w ten sposób ponad trzykrotne zmniejszenie zawartości CaF_2 i SiO_2 w koncentracie barytowym odpowiednio z 0,98% do 0,30% i z 1,3% do 0,28% bez użycia dodatkowych depresorów z uzyskiem przekraczającym 95%.

Dla wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska przeprowadzono kompleksowe badania uzupełniające dotyczące wpływu ultradźwięku na: kinematykę adsorpcji zbieraczy na badanych minerałach, stopień pokrycia powierzchni minerałów przez cząsteczki zbieraczy oraz usuwanie z ziarn minerałów pokryć szlamowych. Przeprowadzono również mikroskopowe badania zmian topografii powierzchni minerałów pod wpływem ich nadźwiękawiania.

Stwierdzono, że główną przyczyną zwiększenia selektywności flotacyjnego rozdziału barytu od fluorytu i kwarcu jest ich odmienne zachowanie się pod wpływem pola ultradźwiękowego. Powierzchnia ziarn barytu charakteryzującego się mniejszą twardością w porównaniu z fluorytem ulega pod wpływem energii ultradźwiękowej zdeformowaniu z wytworzeniem większej ilości centrów adsorpcji zbieraczy flotacyjnych. Powierzchnia ziarn fluorytu natomiast zostaje wygładzona, co przyczynia się do obniżenia jego zdolności

do adsorpcji zbieraczy. Powoduje to zwiększenie selektywności rozdziału barytu od fluorytu i zmniejszenie zawartości fluorytu w koncentracie barytowym.

Bardzo istotne znaczenie ma również obserwowane oczyszczanie ziarn minerałów z pokryć szlamowych. Jest ono prawdopodobnie główną przyczyną zmniejszenia zawartości krzemionki w koncentracie barytowym.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ БАРИТОВОЙ РУДЫ

Р е з ю м е

Представленная разработка отражает возможности применения ультразвуков большой мощности в процессе флотации на примере флотации баритово-флуоритовой руды из Станиславова на Нижней Силлезии.

Проанализированы следствия сверзвукования питания перед флотацией, а также ультразвуковой обработки минералов во время их флотации в аспекте селективности разделения барита от флуорита и кварца.

Исследования проводились начиная с флотации чистых минералов при помощи трубки Галлимонда через лабораторные флотации природной баритовой руды в машинке емкостью камеры 0,750 $дм^3$ до крупнолабораторного масштаба применяя состав флотационных машин работающих непрерывно с производительностью 50 кг руды в час. Непрерывные исследования проведены применяя оптимальные параметры подобранные на основе флотации в лабораторном масштабе.

Для сверхзвукования применено ультразвуковое поле частотой 22 кГц и напряжении 0,6 $В/см^2$ (превышающим порог кавитации).

Показано, что самым положительным является проведение предварительного сверхзвукования питания в течение 3 минут, а потом подвергание его флотации. Этим способом получено свыше трехкратное понижение содержания CaF_2 и SiO_2 в баритовом концентрате соответственно с 0,98% до 0,30% и с 1,3% до 0,28% без применения добавочных депрессоров с выходом превышающим 95%.

Для пояснения причин этого явления проведены комплексные исследования уточняющие касающиеся влияния ультразвука на: кинетику адсорпции собирателей на исследуемых минералах, степень покрытия поверхности минералов частицами собирателей и удаление из зери минералов шламовых покрытий. Проведены также микроскоповые исследования изменений топографии поверхности минералов под влиянием их сверхзвукования.

Установлено, что основной причиной увеличения селективности флотационного разделения барита от флуорита и кварца является их разное поведение под влиянием ультразвуковой энергии деформации с образованием большого количества центров адсорпции флотационных собирателей. Поверхность зери флуорита зато выглаживается, что способствует понижению его способности к адсорпции собирателей. Это вызывает увеличение селективности разделения барита от флуорита и понижение содержания флуорита в баритовом концентрате.

Очень существенное значение имеет также наблюдаемая очистка зери минералов из шламовых покрытий. По всей вероятности, она является основной причиной понижения содержания кремнезема в баритовом концентрате.

PHYSICOCHEMICAL AND TECHNOLOGICAL INVESTIGATIONS CONCERNING THE INFLUENCE OF ULTRASOUNDS ON THE FLOTATION PROCESS OF BARITE ORE

S u m m a r y

The paper presents the possibilities of applying high power ultrasounds in the flotation process, taking as an example the flotation of barite-fluorite ore from Stanisławów in Lower Silesia.

The results of ultrasonication of the feed before its flotation, as well as the ultrasonic treatment of minerals during their flotation have been analyzed in the aspect of the separation selectivity of barite from fluorite and quartz.

These investigations have been carried out starting with the flotation of pure minerals using the Hallimond tube technique, through the flotation of natural barite ore in a batch laboratory cell 0,750 dm^3 in volume, to a large-laboratory scale using the banks of flotation cells working continuously with a yield of 50 kg ore per hour. Studies in continuous operation have been performed using the optimum parameters chosen on the basis of batch flotation.

For ultrasonication an ultrasonic field was applied with a frequency of 22 kHz and intensity of 0,6 W/cm^2 (above the cavitation threshold).

It has been found that the ultrasonic pretreatment of feed for 3 minutes with the flotation to follow is most advantegous. In such a way more than a threefold decrease of the contents of CaF_2 and SiO_2 in the barite concentrate has been achieved viz. from 0,98% to 0,30% and from 1,3% to 0,28% respectively without the usage of any depressants and with a yield exceeding 95%.

In order to explain the reason of this phenomenon complex supplementary investigations have been undertaken. They comprised the influence of ultrasound on the adsorption kinetics of the collectors on the mineral surfaces as well as on the fractional surface coverage and on the removal of the slime coating. Microscopic investigations of topography changes of the surfaces of minerals caused by their ultrasonication have been performed, too.

It has been found that the increase in the selectivity of flotational separation of barite from fluorite and quartz is caused mainly by their different behaviour in the ultrasonic field. The surface of grains of barite, which is characterized by lower hardness than fluorite, influenced by

ultrasonic energy undergoes deformation producing a greater amount of collector adsorption sites, whereas the surface of fluorite grains becomes smoother. This leads in consequence to a decrease in its collector adsorption ability. That is the reason why the selectivity of flotational separation of barite from fluorite increases and the fluorite content in the barite concentrate decreases.

The removal of the slime coating is of essential importance too. It is probably the main reason why the silica contents in the barite concentrate decrease.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3351/87/150

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-095 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.