

GÓRNICTWO z. 16

 P. 5351/66 JANUSZ LASKOWSKI

**FLOTACJA MINERAŁÓW O NATURALNEJ HYDROFOBOWOŚCI
W ROZTWORACH Z PODWYŻSZONYM STĘŻENIEM SOLI
NIEORGANICZNYCH**

P O L I T E C H N I K A Ś L ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 149 – GLIWICE 1966

SPIS TREŚCI

	Str.
PRZEDMOWA	3
I. WSTĘP	5
II. NOWE POGLĄDY W BADANIACH FIZYKO-CHEMICZNYCH PODSTAW PROCESU FLOTACJI	6
III. FLOTACJA SOLNA	
1. Ruch pęcherzyka w roztworze elektrolitu	11
2. Hydratacja powierzchni ciał stałych	13
3. Solna flotacja węgla	
3.1. Podstawy teoretyczne	16
3.2. Solna flotacja węgla różnych typów	29
4. Solna flotacja rodzimej siarki	37
5. Solna flotacja rudy talkowej	38
6. Podsumowanie wyników flotacji minerałów o wysokiej naturalnej hydrofobowości w roztworach soli nieorganicznych	43
IV. FLOTACJA SOLNA Z RÓWNOCZESNYM ZASTOSOWANIEM TYPOWYCH KOLEKTORÓW ORGANICZNYCH	
1. Wstęp	44
2. Solna flotacja węgla z równoczesnym użyciem typowych kolektorów	46
3. Solna flotacja rodzimej siarki z równoczesnym użyciem kolektorów organicznych	63
4. Solna flotacja rudy talkowej z równoczesnym użyciem kolektorów organicznych	64
5. Mechanizm aktywującego działania soli na flotację minerałów hydrofobowych odczynnikami apolarnymi	68
V. WSTĘPNE DANE Z BADAŃ NAD FLOTACJĄ INNYCH MINERAŁÓW W ROZTWORACH O PODWYŻSZONYM STĘ- ŻENIU SOLI NIEORGANICZNYCH	
1. Doświadczenia flotacyjne	69
2. Wpływ elektrolitów nieorganicznych na własności roztworów związków powierzchniowo-czynnych	73
3. Wnioski wynikające z badań flotacji różnych minerałów w roztworach elektrolitów nieorganicznych	76
VI. WNIOSKI	78
STRESZCZENIA OBCOJĘZYCZNE	80
LITERATURA	87

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 149

P.3351/66



JANUSZ LASKOWSKI

**FLOTACJA MINERAŁÓW O NATURALNEJ HYDROFOBOWOŚCI
W ROZTWORACH Z PODWYŻSZONYM STĘŻENIEM SOLI
NIEORGANICZNYCH**

PRACA HABILITACYJNA Nr 49

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 24. XI. 1965 r.

GLIWICE 1966

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Jerzy Antoniak

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

P Jn 124/66

Nakł. 100+155 Ark. wyd. 5,04 Ark. druk. 5,14 Papier powielacz. k1. V, 70x100, 70 g
Oddano do druku 15.12.1965 Podpis. do druku 26.1.1966 Druk ukoń. w lutym 1966
Zam. nr 1909 17.12.1965 F-18 Cena zł 7,-

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

PRZEDMOWA

Poczuwam się do miłego obowiązku złożenia na tym miejscu serdecznych wyrazów wdzięczności całemu zespołowi pracowników Katedry Przeróbki Mechanicznej Kopalni Politechniki Śląskiej a szczególnie Kolegom: mgr inż. Stanisławowi Błaszczyskiemu, mgr inż. Jerzemu Iskrze i mgr inż. Lidii Dąbrowskiej, którzy w okresie przygotowywania pracy przejęli na siebie moją część organizacyjno-administracyjnych obowiązków w Katedrze.

Dziękuję Paniom: mgr Irenie Modrzyk, Krystynie Michno i Halinie Górowej za życzliwą pomoc w przygotowywaniu pracy do druku.

I. WSTĘP

Przeróbka mechaniczna obejmuje zespół procesów mechanicznych i fizykochemicznych, których celem jest wzbogacanie kopalni w składniki użyteczne oraz przygotowanie ich do bezpośredniego zużycia lub dalszych procesów technologicznych (koksownictwo, metalurgia itp.). Flotacja zatem, jako jedna z metod wzbogacania, zaliczana jest do procesów przeróbki mechanicznej, chociaż z wielu względów wydaje się, że bliższa jest technologii nieorganicznej i chemii fizycznej niż klasycznym procesem przeróbczym.

Wykryte około 100 lat temu zjawisko flotacji olejowej, stało się dzisiaj w postaci flotacji pianowej procesem, bez którego niemożliwa jest eksploatacja prawie wszystkich kopalni. Proces ten zastosowany około 40 lat temu do wzbogacania drobnych klas węgla, zdobył już sobie i w przemyśle węglowym prawa obywatelskie na całym świecie.

Na wszystkich dużych inwestycjach prowadzonych w naszym kraju, związanych z geologicznymi odkryciami nowych złóż użytecznych, buduje się nowe zakłady flotacyjne. Flotacja jest na nich jedyńcą lub co najmniej jedną z głównych metod wzbogacania. I tak zbudowano olbrzymie zakłady flotacyjne przy kombinacie siarkowym w Tarnobrzegu, buduje się podobne zakłady przy nowych kopalniach miedzi na Dolnym Śląsku, przystępuje się do takiej budowy w pobliżu Kłodawy dla wzbogacania soli karnalinitowo-kizerytowych. Od wielu lat wzbogaca się metodą flotacji w zakładach górniczo-hutniczych rudy cynkowo-śluszkowej oraz rudy miedzi. Flotację posiada również wiele - już od dawna pracujących - zakładów przeróbczych przy kopalniach węgla. W Rybnickim Okręgu Węglowym 80% kopalń węgla będzie posiadało zakłady flotacyjne.

Powszechnie wprowadzone w kopalniach węgla mechaniczne urabianie oraz transport zwiększają w urobku ilość mialu, a przede wszystkim udział najdrobniejszych klas ziarnowych. Klasy te mogą być wzbogacane jedynie na drodze flotacji, co dodatkowo zwiększa znaczenie tego procesu.

Należy się spodziewać, że idąc za przykładem takich państw jak np. Anglia, rozpoczniemy również w najbliższej przyszłości flotacyjne wzbogacanie mułów węgla gazowo-koksowych i gazowych, co pozwoli na zwiększenie eksportu grubych, poszukiwanych na rynkach światowych sortymentów tych węgla. Wzbogacanie mułów węgla gazowych (ogółem węgla gazowych eksploatuje się w kraju 14 milionów ton rocznie) pozwoliłoby uzyskać za koncentraty tych węgla cenę około 410 zł za tonę, gdy dotychczas cena za muł niewzbogacony wynosi około 90 zł za tonę. W takim stanie muł ten wykorzystywany jest dzisiaj do celów energetycznych.

Coraz większe znaczenie procesu flotacji, dążność do maksymalnego zwiększenia wydajności maszyn flotacyjnych (obniżenie jednostkowych kosztów wzbogacania) zmusza do ciągłego poszukiwania nowych technologii, nowych odczynników i nowych rozwiązań konstrukcyjnych. Należy jednak podkreślić, że ciągle niewyjaśnione są do końca podstawowe zjawiska fizyczne i fizykochemiczne, na których oparty jest proces flotacji.

Jednym z takich zjawisk wyjaśnionych jedynie częściowo dla flotacji węgla kamiennych i kryjących - jak się wydaje - ciekawie możliwości, jest flotacja w roztworach soli nieorganicznych. Rozwiązania takie mogące przynieść krajowi znaczne efekty ekonomiczne, rzucają również nowe światło do rozważań teoretycznych pozwalając przybliżyć moment opracowania naukowej teorii tego procesu.

Dotychczasowe badania już wykazały, że istnieje możliwość prowadzenia flotacji węgla kamiennego w roztworach soli nieorganicznych - bez stosowania innych odczynników [1]. Proces ten przyjęto nazywać flotacją solną.

Celem niniejszej pracy jest przebadanie możliwości flotowania w roztworach soli nieorganicznych i innych kopalin o naturalnej hydrofobowości, dalsze precyzowanie teoretycznych podstaw tego procesu, a w szczególności określenie wpływu soli nieorganicznych na działanie klasycznych odczynników flotacyjnych, stosowanych zwykle do flotacji tych minerałów.

II. NOWE POGLĄDY W BADANIACH FIZYKOCHEMICZNYCH PODSTAW PROCESU FLOTACJI

Pierwsze fizykochemiczne teorie procesu flotacji [2] były oparte zgodnie z obowiązującymi wtedy poglądami chemii koloidów - wyłącznie na funkcjach termodynamicznych. Mniej więcej w tym samym czasie Frumkin [3] zwrócił uwagę na konieczność uwzględniania przy analizie podstawowego aktu procesu flotacji - jakim jest zjawisko przyczepiania się ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza - również i parametrów kinetycznych. Badania Sven-Nilsona [4] kontynuowane dalej przez Ejgelesa [5] potwierdziły to stanowisko. Ten etap badań można podsumować stwierdzeniem, że wytworzenie kąta granicznego przedstawia konieczny, jednak nie jedyny warunek wskazujący na możliwość przyczepienia się cząstki mineralnej do pęcherzyka powietrza [6].

Drugim czynnikiem, który zaczęto uwzględniać przy analizowaniu powyższych zjawisk jest pewien nadmiar ładunku elektrycznego zawsze występujący na granicy faz [7].

W ostatnich monografiach poświęconych procesom flotacji [8, 9, 10] zagadnienia te zostały omówione dokładnie^{x)}.

x) W pracy swojej nie podejmuję dyskusji z A.W. Adamsom ("Chemia fizyczna powierzchni", PWN, Warszawa 1963) ponieważ jego monografia, w małej części poświęconej flotacji, nie wnosi nic istotnie nowego.

Okolo 30 lat temu zostały sformułowane przez Dieriagina [11] częściowo przy współpracy z Landauem [12] fundamentalne kryteria koagulacji koloidów liofobowych. Prace te ciągle dalej rozwijane i uzupełniane [13, 14, 15] nie znalazły jeszcze do dnia dzisiejszego pełnego zrozumienia i to nie tylko w pracach poświęconych teorii flotacji, ale nawet w wielu ostatnio wydanych wielkich monografiach chemii koloidów [16, 17, 18]. Wyjątek stanowi tu jedynie doskonała książka Kruyta [19], w której jednak również omawiane zagadnienie koagulacji koloidów oparto wyłącznie na kryterium stabilności dla koloidów z wysokim ładunkiem elektrycznym, będące teoretycznym rozwinięciem znanej reguły Hardy - Schulze. Takie uproszczenie w wielu przypadkach może prowadzić do zasadniczych błędów [20].

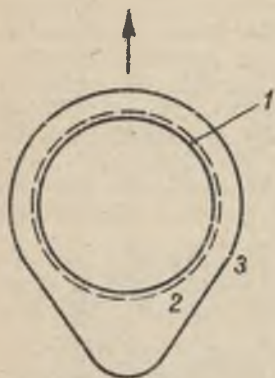
Niedocenywanie tych prac wyraża się w chemii koloidów głównie w ciągłym wiązaniu zagadnienia koagulacji wyłącznie z krytycznym potencjałem ζ . Odbiło się to w pewnym sensie i na badaniach procesu flotacji [21].

W świetle prac Dieriagina wpływ wielkości potencjału powierzchni i potencjału elektrokinetycznego na przyczepianie się pęcherzyka do powierzchni minerału, w zależności od stałej Hamakera A tego minerału, może być zupełnie różny. W jednej z prac Dieriagina i Szukakidze [22] podjęli próbę opracowania kryterium flotacji analogicznego do kryterium koagulacji słabo naładowanych zoli. Zagadnienia te zostały ostatnio dokładnie omówione w nowych pracach Dieriagina i Duchina [23]. Uwzględniono w nich również teorię nowo odkrytej tzw. dyfuzjoforezy stawiającej w ogóle w nowym świetle dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie zjawisk elektrokinetycznych [24].

We wszystkich dotychczasowych pracach analizowano zjawiska zachodzące na powierzchni pęcherzyka i ziarna ciała stałego statycznie. Milcząco przyjmowano, że rozpatrywane zjawiska wyglądają podobnie też wtedy, gdy pęcherzyk znajduje się w ruchu. Już proste, abstrakcyjne porównanie pęcherzyka do jonu znajdującego się w roztworze wykazuje błędność takiego założenia. Wiadomo, że wokół jonu znajduje się chmura jonowa. W jego położeniu stacjonarnym jest ona kulista, symetryczna. Podczas poruszania się jonu np. w polu pod wpływem przyłożonych napięć elektrycznych, chmura staje się asymetryczna, zanika z jednej strony, odbudowując się znów przed jonem. Szybkość zanikania i tworzenia się chmury wokół jonu podczas jego ruchu określana jest tzw. czasem relaksacji. Założenie, że jakies analogiczne zjawiska powinny zachodzić podczas ruchu pęcherzyka legły u podstaw rozpatrywanej tu teorii Dieriagina i Duchina. Poza tym tak Frumkin [25] jak i później Lewicz [26] wykazali, że potencjał poruszającej się cząstki ciała stałego różni się zasadniczo od potencjału np. pęcherzyka powietrza czy kropelki apolarnej cieczy, a zatem cząstki z elastyczną granicą faz. Wykazano, że przy elastycznej granicy faz ruch warstwy adsorpcyjnej jest o wiele bardziej istotny od np. różnic w ruchliwości jonów w elektrycznej warstwie podwójnej.

Przed przystąpieniem do dalszych rozważań należy tu jeszcze wspomnieć, że takie podejście umożliwiło wyprowadzenie wzorów ogólniejszych od wzoru Smoluchowskiego, określających różnice potencjałów elektrycznych powstających podczas poruszania się pomiędzy elektrodami cząstek o określonym potencjale [27].

W ostatnich pracach Dierlagina i Duchina rozróżnia się trzy strefy wokół poruszających się w wodnym roztworze pęcherzyków (rys. 1). Zatem proces przybliżania i przytwierdzenia się ziarna do pęcherzyka rozpatruje się w kilku etapach.



Rys. 1. Strefy wokół wpływającego pęcherzyka

Na cząstkę znajdującą się w strefie 3 pęcherzyk może wpływać tylko poprzez działanie hydrodynamiczne, a więc poprzez zniekształcenie ciekłych linii optycznych wokół pęcherzyka [8, 23]. W strefie 2, tzw. strefie dyfuzyjnej, na ziarno działają już specyficzne siły pokrewne siłom elektroforetycznym. Strefa 1 natomiast jest tą strefą, którą rozpatrywano już w dotychczasowych pracach i dla której sformułowano pojęcie ciśnienia rozłączającego (rozklinowującego) [28].

We wcześniejszych pracach całe zagadnienie przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka związane było tylko z występowaniem warstwy hydratacyjnej, to znaczy - zgodnie z rys. 1 - warstwy 1. Działanie sił przyciągania i odpychania zależy w tym przypadku tylko od sił elektrostatycznych i sił van der Waalsa - Londona i jest niezależne od czasu. Tak więc prędkość poruszania się cząstki i pęcherzyka przy ich zderzeniu miała wpływ tylko na ilość energii kinetycznej ziarna, a zatem ułatwiała lub nie, pokonanie bariery energetycznej.

W nowym ujęciu (rys. 1) prędkość poruszania się wpływa na zaburzenie procesów adsorpcyjnych na powierzchni pęcherzyka. Przy wpływaniu pęcherzyka na przykład w roztworze związków powierzchniowo-czynnych, prędkość wpływania pęcherzyka u jest tzw. prędkością powstawania pęcherzyka. Ciągłe rozciąganie się - tworzenie nowej powłoki pęcherzyka w górnej jego części powoduje, że w tej części adsorpcja tego związku jest znacznie niższa niż równowagowa wielkość adsorpcji wynikająca z równania Gibbsa (rys. 2).

W dolnej części pęcherzyk "kurczy się", a zatem przy stacjonarnym wpływaniu dyfuzja przeciwdziałająca mechanicznemu odprowadzaniu adsorbowanej substancji przez strumienie wody, powoduje powstanie specyficznej tzw. drugiej warstwy podwójnej o grubości [29]:

$$\delta = a \cdot (Pe)^{-1/2} \quad (1)$$

a - promień pęcherzyka,

Pe - liczba Peckleta,

$$Pe = \frac{u \cdot a}{D_{ef}} = Pr_D \cdot Re \quad (2)$$

u - prędkość wpływania pęcherzyka,

Pr_D - liczba Prandtla (dyfuzyjna),

$$D_{ef} = \frac{D^+ D^- (z^+ + z^-)}{z^+ D^+ + z^- D^-}$$

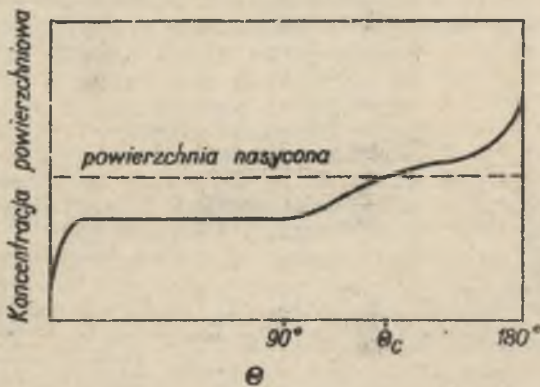
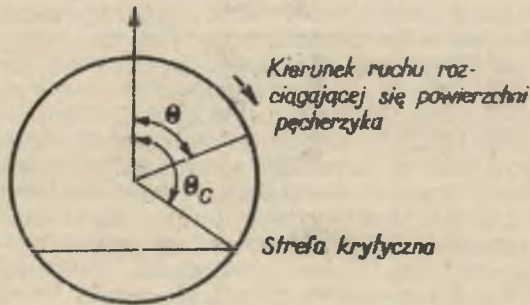
D^+ , D^- - współczynnik dyfuzji kationu i anionu,
 z^+ , z^- - wartościowo kationu i anionu,

$$Pr_D = \frac{\nu}{D},$$

$$Re = \frac{u \cdot a}{\nu}$$

ν - lepkość kinematyczna.

Kierunek ruchu pęcherzyka



Rys. 2. Zmiana koncentracji odczynnika w różnych punktach powierzchni pęcherzyka [34]

Zgodnie z Lewiczem [30]:

$$u = \frac{1}{3} \frac{\kappa \cdot a^2}{\nu} \quad \text{przy} \quad Re < 1 \quad (3)$$

$$u = \frac{1}{9} \frac{\kappa \cdot a^2}{\nu} \quad \text{przy} \quad Re > 50 \quad (4)$$

$1 < Re < 800$ odpowiada około $0,2 \text{ mm} < a < 3 \text{ mm}$. Po podstawieniu

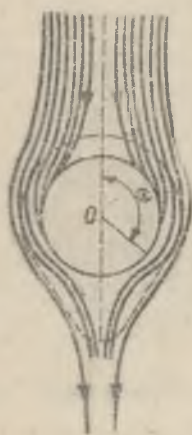
$$u = \frac{g \cdot a}{9 \nu}$$

$$\delta = 3 \sqrt{\frac{\nu \cdot D}{g \cdot a}}$$

$Pr_D \sim 10^3$ i przy $Re > 10^{-2}$, $Pe \gg 1$

Zatem warstwa dyfuzyjna o grubości δ powstaje zgodnie z badaniami Lewicza przy $Re > 10^{-2}$. Występowanie tej warstwy wynika wyłącznie z ruchu pęcherzyka i nawet przy początkowym braku ładunku elektrycznego powoduje powstanie gradientu stężeń jonów i pola elektrycznego, mogącego na skutek działania tzw. sił dyfuzyjno-foretycznych umożliwić ziarnu przedostanie się do strefy 1. Wielkość δ wynosi około $2-3 \mu$, podczas gdy pole elektryczne wynikłe z istnienia danego potencjału ξ zlokalizowane jest na odległościach równych grubości atmosfery jonowej (w przybliżeniu setne części mikrona). Zatem w elementarnym zjawisku flotacji rola pola elektrycznego wynikłego ze zjawisk dyfuzyjnych jest z reguły większa od pola wywołanego określonym potencjałem elektrokinetycznym.

Rozważania tych zjawisk pozwoliły Dierlagnowi i Duchinowi wytłumaczyć przede wszystkim przyczepianie się do pęcherzyków ziarn bardzo małych. Ziarna te poruszają się razem z potokami wody omijającej pęcherzyk, a zatem nie mogą przeniknąć do strefy 1. Dopiero ziarna większe od pewnych wielkości krytycznych $b > b_k$ mogą na skutek działania sił bezwładności i posiadanej energii kinetycznej pokonać opór lepkości i przedostać się do strefy 1.



$$b_k = \frac{9}{\sqrt{48}} \sqrt{\frac{\nu \eta}{g \Delta \rho a}} \quad (6)$$

Rys. 3. Trajektorie ziarn wokół wspływającego pęcherzyka

η - lepkość dynamiczna dla wody 1 cP,
 ν - lepkość kinematyczna, dla wody $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sek}$.
 $\Delta \rho$ - różnica gęstości minerału i wody

Przeprowadzone przez Dierlagina i Samygina [30] doświadczenia z flotacją galeny o uziarnieniu $3-15 \mu$ przy użyciu kwan-

togenianu butylowo-potasowego potwierdziły jakościowo wywody teoretyczne Duchina i Dieriagina. Równocześnie wykazano jednak przy próbach ilościowego ujęcia zjawiska pewne braki teorii i jej jeszcze przybliżony charakter. Reasumując, tak jak dla ziarn większych bezwładność, tak dla ziarn bardzo małych, siły elektroforetyczne spowodować mogą przedostanie się ziarn w bezpośrednie sąsiedztwo powierzchni pęcherzyka do strefy 1. Dla ziarn większych (tych we flotacji najbardziej charakterystycznych), dla których spełniony jest warunek $d \gg \delta$ przy zbliżeniu się ziarna do pęcherzyka strefa 2 zanika. Jednak istniejące w górnej części pęcherzyka nienasycenie, spowodowane ciągłym powstawaniem nowej powierzchni, umożliwia desorpcję jonów odczynnika z powierzchni ziarna i adsorbowanie się ich na powierzchni pęcherzyka. Powstające wtedy pole elektryczne (według Dieriagina i Duchina rzędu tysięcy volt/cm) może spowodować przytwierdzenie się ziarna do powierzchni pęcherzyka. Rozzerwanie pomiędzy nimi warstewki wody przypomina wówczas wy ciśnienie jej z pomiędzy przeciwnie naładowanych okładek kondensatora.

Wiadomo np., że do flotacji węgla koksujących stosuje się odczynniki zbierające działające w procesie flotacji w postaci emulsji. Do flotacji węgla (szczególnie o niższym stopniu uwęglenia) stosuje się równocześnie różne związki powierzchniowo czynne. Oczywiście ułatwiają one emulgowanie tych pierwszych, a zwiększając hydrofobowość powierzchni ziarn mineralnych przy adsorbowaniu się na nich, ułatwiają równocześnie przytwierdzenie się do tych ziarn kropelek emulsji odczynnika apolarnego. Być może jednak, że w świetle przedstawionych wyżej nowych poglądów, działanie odczynników apolarnych w takich warunkach, związane jest również z wystąpieniem zjawisk o charakterze dyfuzyjno-foretycznym.

III. FLOTACJA SOLNA

1. Ruch pęcherzyka w roztworze elektrolitu

Zgodnie z cytowanymi już pracami ruch pęcherzyka w roztworze, prowadzący do powstania tzw. drugiej warstwy podwójnej może mieć istotny wpływ na proces przyzrywania się ziarna mineralnego do takiego pęcherzyka. Powstanie drugiej warstwy jest pewnego rodzaju dowodem zaburzeń w budowie równowagowej warstwy podwójnej i w takim ujęciu oczywisty jest wpływ ruchu pęcherzyka na przyzrywanie się ziarna.

Teoretyczne wywody S.S. Duchina [30] doskonale zostały potwierdzone w ostatnich pracach W.D. Samygina [31, 32]. Wiadomo np., że dla odpowiednio małych pęcherzyków (dla których $Pe > 1$, $Re < 1$) znak ich potencjału Dorna określany jest przez dwie składowe. Pierwsza zależy od wielkości potencjału dzeta, którego znak odpowiada znakowi jonu adsorbującego się na granicy ciecz - gaz. Druga składowa o charakterze dyfuzyjnym ma znak jonu posiadającego większy współczynnik dyfuzji. Dla związków powierzchniowo-czynnych znaki tych składowych są zawsze różne ponieważ na granicy faz odsorbuje się mało ruchliwy, duży jon

z rodnikiem węglowodorowym. W takich warunkach znak potencjału Dorna jest równy znakowi tej składowej, która w realnym procesie ma większe znaczenie. I tak eksperymentalnie udało się wykazać, że w roztworach o pewnej koncentracji niektórych związków powierzchniowo-czynnych, np. aminy oktylowej $C_8H_{17}NH_2 \cdot OH$, potencjał Dorna pęcherzyka ma znak minus, a zatem znak bardziej ruchliwego jonu OH^- . Przykład ten doskonale ilustruje znaczenie zjawisk dyfuzyjnych. Ich rolę podkreśla się i w wielu innych pracach [34].

Tak solna flotacja jak i inne procesy rozpatrywane w tej pracy, zachodzą w roztworach elektrolitów nieorganicznych o znacznych stężeniach. Zatem przed przystąpieniem do dalszych rozważań należałoby jeszcze dokładnie rozpatrzyć zjawiska elektrodyfuzyjne występujące na powierzchni pęcherzyka w takich roztworach. W cytowanej już wcześniej pracy [33] zostały również zmierzone potencjały Dorna pęcherzyków w roztworach elektrolitów nieorganicznych. Wykazano, że jony nie posiadające wyraźnej tendencji do adsorpcji powinny powodować przy wzroście ich stężenia monotonne zmniejszanie się potencjału Dorna. Wykazano to na przykładzie takich soli jak $NaCl$, KCl i HCl . Należy przypuszczać, że efekt ten spowodowany jest rosnącym przewodnictwem roztworu [30]. Ujemny potencjał Dorna pęcherzyków w czystej wodzie przyjmuje wartość zerową w $10^{-3}n$ roztworach wymienionych soli.

Ujemny potencjał pęcherzyków wody destylowanej zgadza się z poglądami B. Kamińskiego [35], który uważa, że wynika on ze zorientowania pewnej części dipoli wodnych ujemnym biegunem w kierunku fazy gazowej.

Wiadomo, że dodatek soli nieorganicznych do wody powoduje podwyższenie napięcia powierzchniowego roztworu. Zgodnie z równaniem Gibbsa świadczy to o ujemnej adsorpcji jonów tych soli w warstwie powierzchniowej. W takich warunkach wg P.A. Rebintera [36] za związek powierzchniowo czynny należy uważać wodę. Wzrost orientacji w warstewce powierzchniowej powoduje podwyższenie wartości napięcia powierzchniowego. W przypadku ruchu pęcherzyka w roztworze elektrolitu obraz będzie zatem odwrotny niż przy ruchu pęcherzyka w roztworze związków powierzchniowo-czynnych. W górnej części pęcherzyka w miejscach rozciągania, czyli tworzenia się jego nowej "powłoki" roztwór będzie miał analogiczny skład jak w fazie objętościowej. W pozostałych częściach, a szczególnie w dolnej części pęcherzyka w warstewce powierzchniowej będą występowały tylko drobiny wody. Jony zgodnie z tendencją do przebywania we wnętrzu fazy o wyższej stałej dielektrycznej będą dyfundowały do roztworu. Przy różnych współczynnikach dyfuzji możliwy jest do przyjęcia pewien nadmiar w warstwie powierzchniowej jonów o mniejszym współczynniku dyfuzji. Powstające w wyniku tego pole elektryczne będzie przede wszystkim zwiększało dyfuzję jonów o znaku przeciwnym w kierunku do powierzchni. Przy wyższych stężeniach roztworów trudno jednak (zgodnie z doświadczeniami) przyjąć wystąpienie wyższych potencjałów, co wynika zresztą i z teoretycznych równań Duchina [30], w których czynnik ten wyraża przewodnictwo. Zgodnie zatem z przedstawionymi tu rozważaniami, przy dalszym analizowaniu procesów flotacyjnych zachodzących w roztworach o podwyższonym stężeniu soli, nie będą

uwzględniane efekty związane z drugą warstwą podwójną, a zatem zgodnie z rys. 1 w dalszej części pracy rozważania ograniczone zostaną jedynie do strefy 3 i 1.

Autor uważa, że takie uproszczenie jest w pełni uzasadnione tym bardziej, że występowanie strefy 2 wnosi istotne elementy jedynie przy rozpatrywaniu flotacji ziarn bardzo drobnych (dla minerałów o nie wysokim ciężarze właściwym w przybliżeniu - 40μ dla minerałów o wysokim ciężarze właściwym np. dla galeny - 20μ) podczas gdy praca niniejsza rozpatruje flotację ziarn najbardziej realnych, a zatem większych od przykładowo przytoczonych.

2. Hydratacja powierzchni ciał stałych

Z punktu widzenia flotacji podstawową własnością ciał stałych jest zwilżalność wodą ich powierzchni. Zwilżalność - zjawisko makroskopowe - jest wynikiem działania sił pomiędzy cząsteczkami wody a atomami lub jonami warstwy powierzchniowej ciała stałego. Można ją rozpatrywać jako adsorpcję wody na danej powierzchni, a zatem wyznaczają ją krystalo-chemiczne parametry rozpatrywanego minerału [8, 37]. W związku z tym przyjęto dzielić kopaliny na hydrofilne i hydrofobowe [9, 37, 38]. Do tych ostatnich zalicza się przede wszystkim węgle kamienne, grafit, talk i siarkę rodzimą. Podział taki w pełni uzasadniony przy analizowaniu procesu flotacji, został dokonany przez analogię do koloidów liofobowych i liofilnych. Trzeba tu jednak od razu podkreślić, że z punktu widzenia systematyki koloidów właściwie wszystkie minerały powinny być zaliczane do ciał liofobowych. Zatem podział minerałów na hydrofobowe i hydrofilne jest w tym sensie podziałem zupełnie umownym i wyraża jedynie stosunkowo gorszą zwilżalność wodą pierwszych od drugich. W nowszych podręcznikach [9, 10] zwilżalność sprowadza się do zagadnienia hydratacji. Od czasów badań Pieskowa a szczególnie Dieragina [28] wiąże się powszechnie właśnie z hydratacją zagadnienie stabilności układów koloidalnych. Miarą hydratacji powierzchni wg Dieragina jest ciśnienie rozłączające warstewki hydratacyjnej zwane też ciśnieniem rozpórczym lub rozklinowującym - jako że nie wprowadzono dotąd w polskiej literaturze jednoznacznego terminu.

Jest to ciśnienie jakie trzeba wywrzeć przez przyłożenie siły z zewnątrz dla pokonania oporu tej warstewki, oczywiście w warunkach odwracalnych i izotermicznych. Na tej podstawie w roku 1949 P.A. Rebinder [39] podał zależność ciśnienia rozklinowującego od grubości warstewki cieczy (działaniem z zewnątrz) pomiędzy powierzchnią ciała stałego a pęcherzykiem powietrza dla ciała doskonale hydrofilnego, doskonale hydrofobowego i dla ciała z pewną umiarkowaną hydratacją powierzchni (przypadek odzwierciedlający większość flotowanych minerałów).

Badania te pozwoliły wytłumaczyć konieczność włożenia pewnej pracy dla pokonania bariery energetyczne warstewki hydratacyjnej przy przytwierdzeniu się ziarna do pęcherzyka, co można by przyrównać do energii aktywacji.

Analiza termodynamiczna podstawowego aktu flotacji (tak przyjęto nazywać zjawisko przyczepiania się ziarna do pęche-

rzyka) kryje jednak w sobie pewne braki. Już Sven-Nilson [4] badając prędkość przytwierdzenia się ziarna do pęcherzyka wykazał, że czas indukcji, czas kontaktowania się ziarna z pęcherzykiem konieczny dla przytwierdzenia nie zawsze jest porównywalny z analizą termodynamiczną tego samego przypadku. Już w 1938 roku Frunkin wykazał na drodze teoretycznej możliwość różnic pomiędzy podejściem kinetycznym i termodynamicznym [3]. Dlatego między innymi w różnych pracach dość dowolnie określa się hydratację. Można zauważyć mianowicie, że w wielu podręcznikach raz mówi się o grubości warstwy hydratacyjnej, kiedy indziej o jej gęstości a często i to chyba wydaje się bardziej logiczne - o jej stabilności. Stąd nasuwa się wniosek, żeby (w przypadkach, dla których to jest możliwe) zmienić samo podejście do zagadnienia hydratacji, analogicznie, jak to w swoich pracach poświęconych roztworom, zaproponował J.A. Samojłow [40, 41]. W pracach tych podejście statystyczne do hydratacji jonów w wodnych roztworach, które praktycznie sprostawało się do określenia liczb koordynacyjnych tych jonów w roztworach, do określenia ilości związanych drobin wody, zamieniono na bardziej ogólne podejście dynamiczne. Określono jak jon w "siatce krystalograficznej wody" wpływa na translacyjny, ciepły ruch drobin wody. Okazuje się, że niektóre jony (np. Na^+ , Li^+ , Ca^{++}) osłabiają ruch translacyjny wody, podczas gdy inne (np. K^+ , Cs^+ , Cl^-) ruch ten zwiększają. W obecności pierwszych rośnie zatem czas przebywania drobin wody w jednym położeniu równowagowym - prowadzi to między innymi do wzrostu lepkości roztworu - drugie skracają czas przebywania drobin wody w jednym położeniu równowagowym, zwiększając ich ruch a zatem działają analogicznie jak podwyższenie temperatury.

Gdy przeprowadzimy podobne rozumowanie dla przypadku hydratacji powierzchni ciał stałych to można napisać:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (7)$$

τ - czas, przez który cząsteczka wody pozostaje w jednym położeniu równowagowym,

E - energia aktywacji samodyfuzji, czyli energii aktywacji przeskoaku cząsteczki wody z jednego tymczasowego położenia w sąsiednie (dla wody przyjęto $E = 4,6$ kcal/mol)

τ_0 - stała.

Dla wody znajdującej się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią ciała stałego:

$$\tau_1 = \tau'_0 e^{(E + \Delta E)RT}, \quad (8)$$

τ'_0 - stała,

ΔE - zmiana barier energetycznych rozdzielających sąsiednie położenia równowagowe drobin wody wnoszone przez sąsiadującą powierzchnię ciała stałego (zmiana przez powierzchnię energii aktywacji).

Po przyjęciu

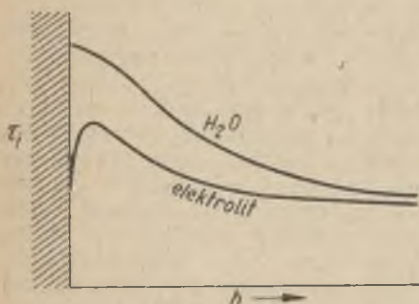
$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\Delta E/RT} \quad (9)$$

Należy przypuszczać, że powierzchnie w różnym stopniu hydrofilne będą wykazywały różne wartości ΔE , i tak dla $\Delta E < 0$ drobiny wody w pobliżu takiej powierzchni będą bardziej ruchliwe niż w objętości,

a dla $\Delta E > 0$ będą mniej ruchliwe, a zatem warstwa taka będzie posiadała między innymi podwyższoną lepkość.

Na marginesie tych rozważań trzeba podkreślić, że dotyczą one warstw cząsteczek wody bezpośrednio sąsiadujących z powierzchnią ciała stałego. Wynika to z występowania w strukturze wody tylko tzw. bliskiego uporządkowania. Właśnie dlatego analogiczną próbę R.S. Szafiejewa [42] przyjmującą za podstawę zmianę gęstości wody należy uznać za niezbyt szczęśliwą.

Autor zdaje sobie w pełni sprawę z pozornie ryzykownego sprowadzenia rozważania nad warstwą hydratacyjną, której grubość jak się podaje będzie rzędu setnych mikrona, do stanu warstw cząsteczek wody bezpośrednio sąsiadujących z powierzchnią ciała stałego. Nie dyskutując w tej pracy możliwości podobnego podejścia do wszystkich przypadków, pokazana zostanie dalej - jak się wydaje - przydatność takich rozważań do analizowania flotacji minerałów z natury hydrofobowych w roztworach elektrolitów nieorganicznych, a zatem w warunkach całkowitego lub prawie całkowitego zawężenia elektrycznej warstwy podwójnej [43]. Należy przy tym brać pod uwagę fakt, że w bardzo wielu ostatnich



Rys. 4. Ruch translacyjny warstewek wody w pobliżu powierzchni minerału hydrofobowego

pracach podkreśla się występowanie na powierzchni mikropecherzyków "zarodkowych" [44, 45]. Zwiększony ruch translacyjny drobin wody w pobliżu powierzchni (przy $\Delta E < 0$) a zatem osłabienie jej struktury może tylko ułatwić powstawanie takiego pecherzyka w wyniku fluktuacji [46, 47].

3. Solna flotacja węgla

3.1. Podstawy teoretyczne

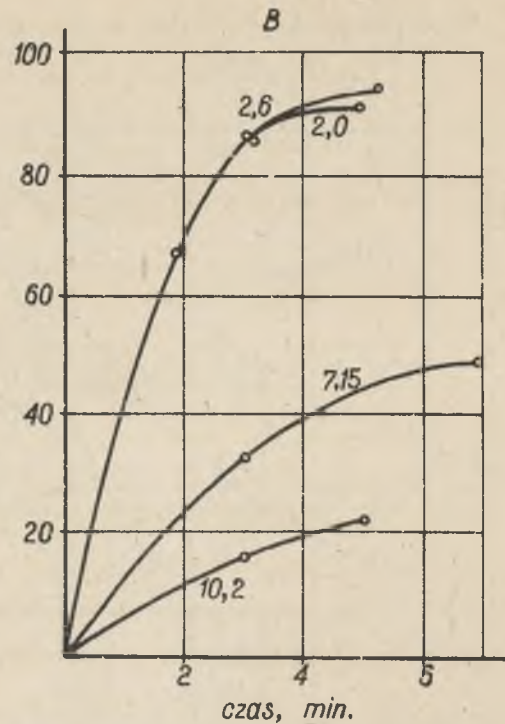
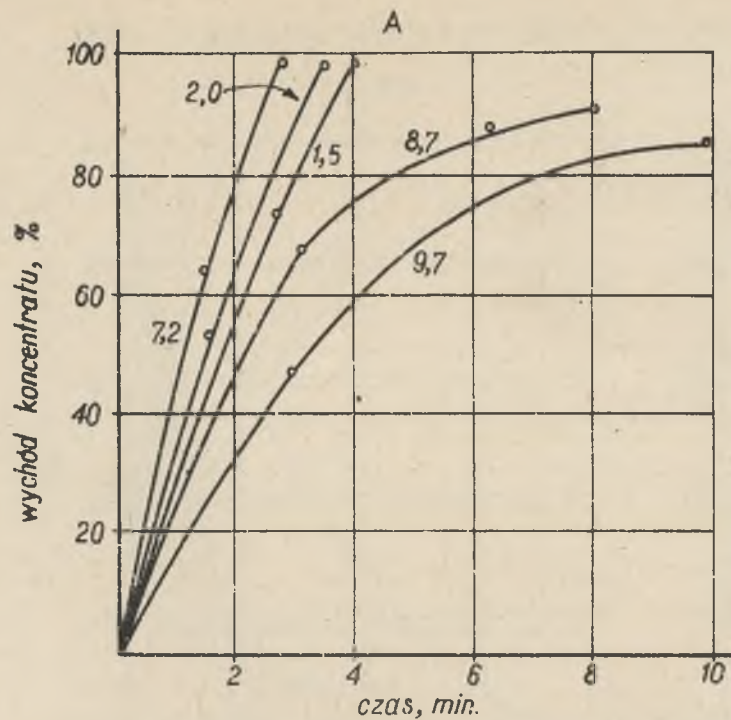
Procesowi solnej flotacji węgla poświęcono ostatnio dużo badań [48-54]. Badania te doprowadziły do ogólnych jakościowych zależności [55, 56, 57] (zależności te nie wydają się być jednak sprecyzowane zupełnie do końca [58, 103]). W celu dalszego wyjaśnienia mechanizmu tego procesu wykonano szereg obserwacji. Ich wyniki przedstawiono na rysunkach 5-9.

Do flotacji użyto węgla niskopopiołowy z Zakładów w Zabrzeżu o uziarnieniu 0,2-0,06 mm. Węgiel ten uprzednio był wzbogacony na stołach koncentracyjnych. Po tym procesie zawierał maksymalnie 1,8% popiołu, 33% części lotnych, ciepło spalania 8100 kcal oraz liczbę Rogi 65-70. Analiza elementarna wykazała: S - 0,64%, C-82,41%, H-5,38%, O+N - 7,73% (stan pow. suchy). Należy przyjąć, że jest to węgiel typu 34 [59].

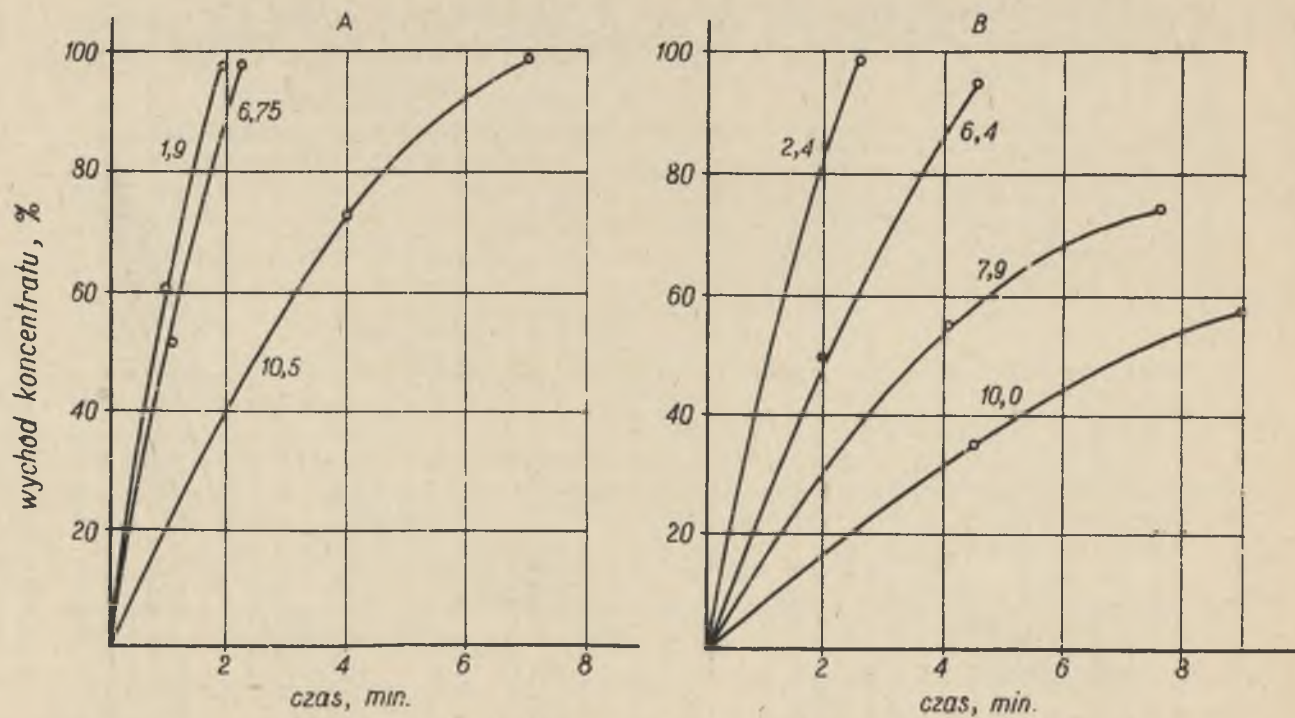
Flotację prowadzono w małym flotowniku subaeracyjnym o pojemności 80 ml, używając jednokrotnie do doświadczeń 15 g węgla. Dawało to zagęszczenie mętów około 5 części wody: 1 cz. ciała stałego. Odważoną próbkę węgla wysypywano do flotownika z roztworem o odpowiednim stężeniu KCl lub CaCl₂ i mieszano przez 2 min. Następnie przeprowadzano flotację odbierając w określonych odstępach czasu poszczególne koncentraty. Roztwory przygotowywano na świeżej, jednokrotnie destylowanej wodzie. Do doświadczeń używano odczynniki cz.d.a. Flotację prowadzono przy różnych pH stosując w tym celu KOH lub HCl. pH mierzono z dokładnością $\pm 0,05$ pehametrem produkcji "Eureka" typu LES-63A. Równocześnie w analogicznych warunkach flotowano ten sam węgiel po utlenianiu go w suszarce przez 8 godzin w temperaturze 160°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) lub przez 7 godzin w temperaturze 170-180°C. Z badań J. Szymańskiego [60] wiadomo, że tak utleniany węgiel wykazuje już wyraźną zmianę ciepła zwilżania.

Obok doświadczeń flotacyjnych wykonano również pomiary potencjału elektrokinetycznego. Wobec podnoszonych ostatnio trudności w interpretacji wyników otrzymywanych na drodze pomiarów potencjału przepływu [24], do pomiarów zastosowano elektroosmotyczny przyrząd Gortikowa [61] - chociaż w tym przypadku wyniki fałszuje nieco przewodnictwo powierzchniowe [62]. Do pomiarów używano tej samej klasy ziarnowej 0,2-0,06 mm. Samą metodykę opisano w jednej z publikacji [57, 58]. Wyniki przedstawiono na rys. 10.

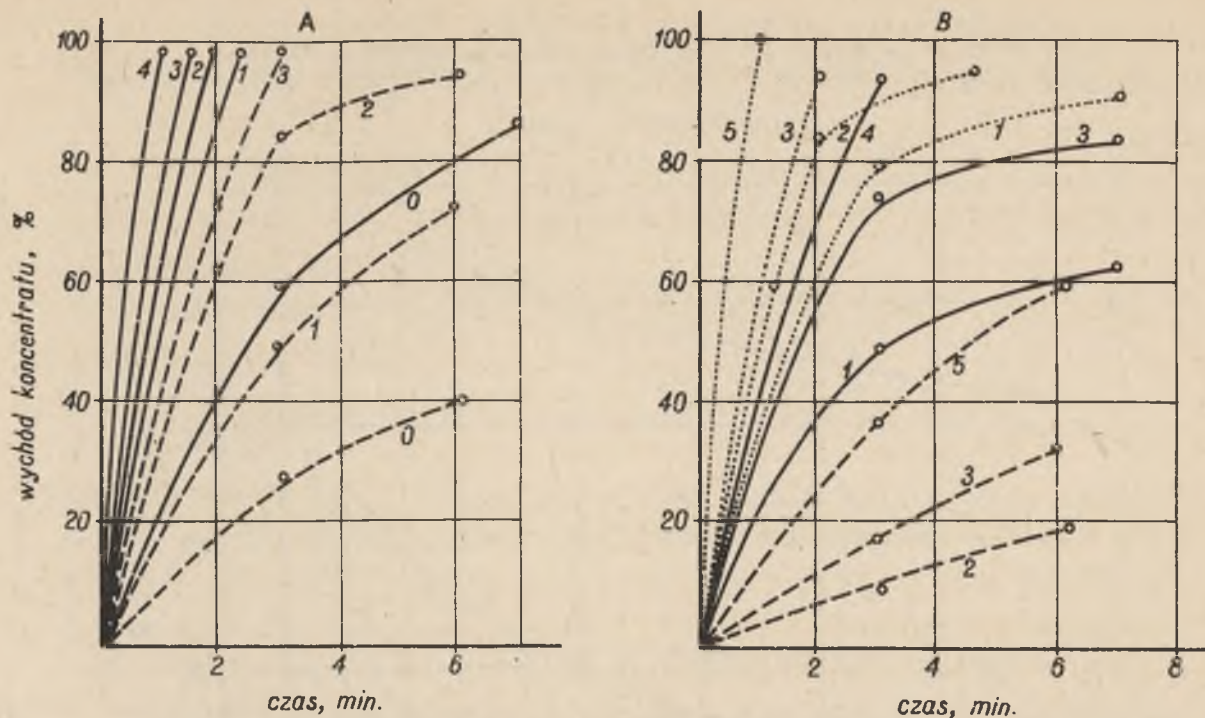
Wyniki zilustrowane na rysunkach pokazują, że węgiel nieutleniany dobrze flotuje w środowiskach kwaśnych i obojętnych, znacznie gorzej w alkalicznych. Utleniany źle flotuje również i w obojętnych. Dobrze jedynie w roztworach mocno kwasnych. Badany węgiel, a szczególnie po utlenianiu lepiej flotuje w roztworach CaCl₂ niż w KCl. Pomiary potencjału ξ - mimo niejednokrotnie dość dużych różnic pomiędzy poszczególnymi danymi - wyraźnie pokazują, że w całym zakresie stosowanych pH węgiel utleniany posiada bardziej ujemny elektryczny ładunek powierzchniowy. Wyniki te jakościowo w pewnym stopniu potwierdzają badania S.C. Suna [62].



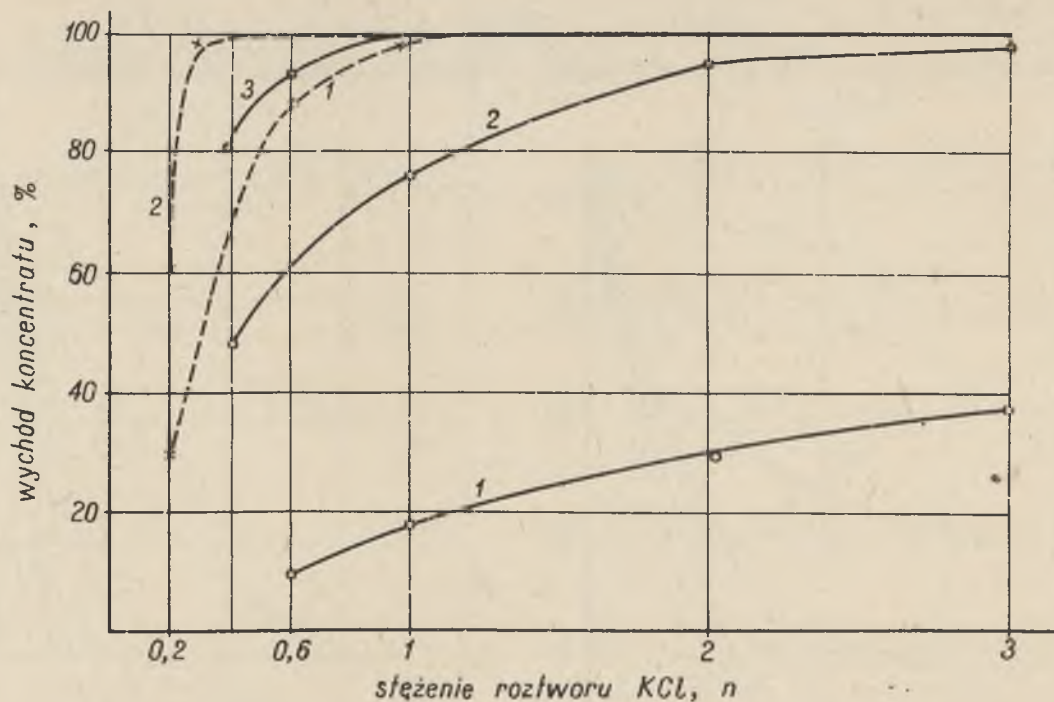
Rys. 5. Flotacja węgla niskopopiołowego klasy 0,2-0,06 mm w 0,4 n roztworze KCl przy różnych pH. A - węgiel nieutleniany, B - węgiel utleniany przez 8 godzin w 160° C



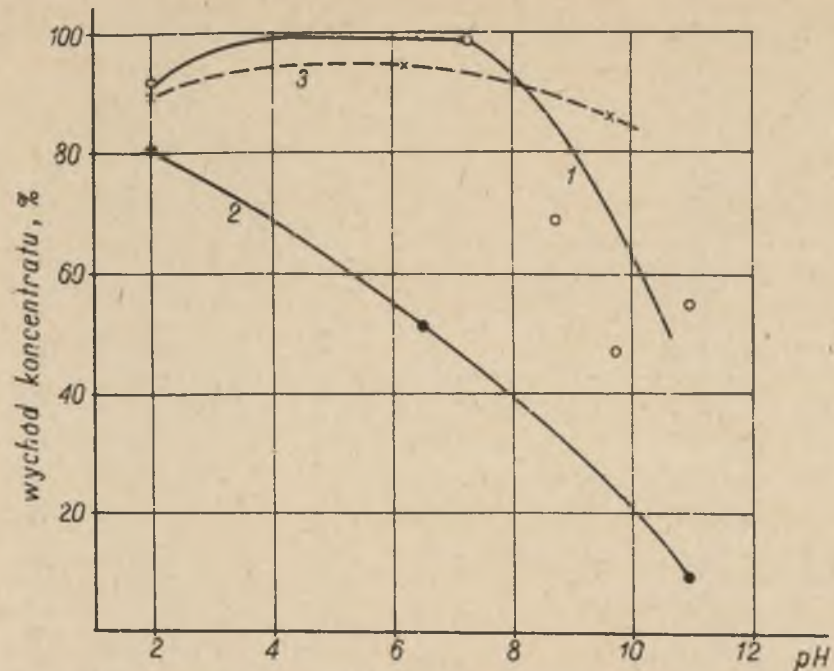
Rys. 6. Flotacja tego samego węgla (jak na rys. 5) w 0,4 n roztworach CaCl_2



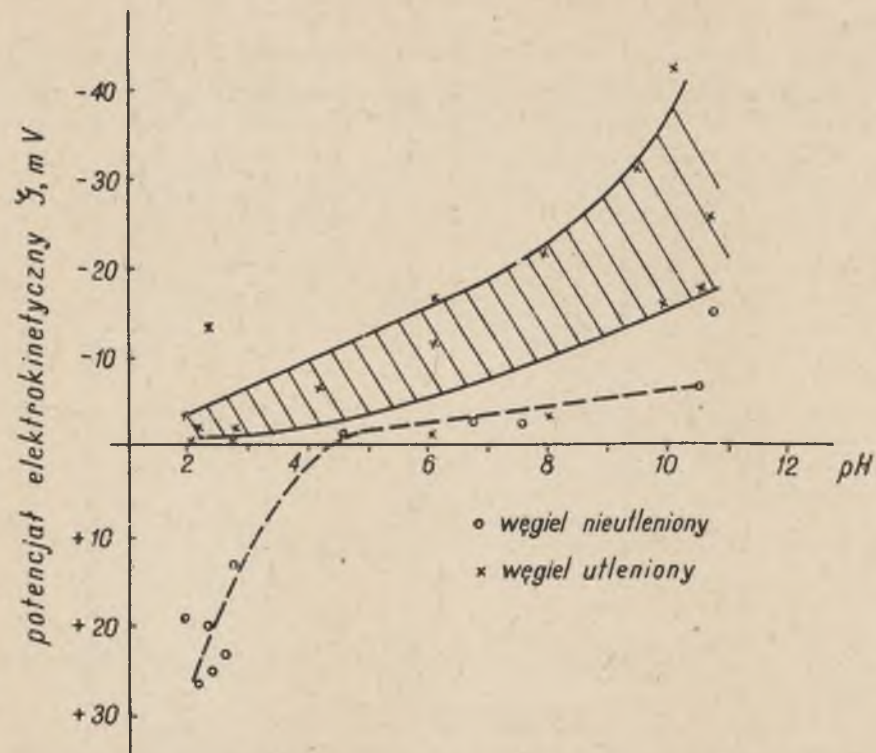
Rys. 7. Flotacja węgla niskopopiołowego (klasa 0,2-0,06 mm) w roztworach KCl o różnych stężeniach i przy różnych pH. 0 - 0,2n KCl, 1 - 0,4n KCl, 2 - 0,6 KCl, 3 - 1n KCl, 4 - 2n KCl, 5 - 3n KCl. ---o--- pH=11, -o- pH=6,5, pH=1,9. A - węgl.nietlen., B - w.utlen. przez 7 godz.w 170-180°C



Rys. 8. Wychód koncentratu z flotacji węgla niskopopiołowego (jak na rys. 7) w ciągu 3 minut. 1 - pH = 11, 2 - pH = 6,5, 3 - pH = 1,9
 —○— węgiel utleniany; --×-- węgiel nieutleniany



Rys. 9. Wychód koncentratu z flotacji w ciągu 3 minut w 0,4n KCl przy różnych pH
 1 - węgiel niskopopiołowy nieutleniany, 2 - ten sam węgiel utleniany;
 3 - antracyt



Rys. 10. Potencjał elektrokinetyczny węgla niskopopiołowego nieutlenianego, i utlenianego przez 7 godz. w temp. 170-180°C

---o--- weg. nieutlen., —x— węg. utleniany

Przedstawione wyniki badań solnej flotacji węgla nieutlenianego i utlenianego w podanych warunkach świadczą o tym, że w procesie utleniania tego węgla, na jego powierzchni powstają głównie grupy tlenowe o charakterze kwaśnym. W środowiskach obojętnych i alkalicznych grupy te są zdysocjowane i nadają powierzchni węgla duży ujemny ładunek elektryczny.

W roztworach kwaśnych dysocjacja tych grup jest cofnięta - węgiel flotuje. Wniosek taki szczególnie dobrze potwierdzają wyniki przedstawione na rys. 5. Widać z niego, że użyty do doświadczeń dla porównania antracyt wietnamski flotuje prawie jednakowo dobrze w całym zakresie stosowanych pH. Stężenie jonów H^+ i OH^- wpływa na jego solną flotację jedynie nieznacznie. Dla węgla utlenionego wpływ ten jest już bardzo wyraźny i polega głównie na "regulowaniu" stopnia dysocjacji powierzchniowych grup tlenowych.

Zgodnie z poglądami Dieriągina ziarno mineralne po zderzeniu się z pęcherzykiem dla przytwierdzenia się do niego musi pokonać opór warstwy hydratacyjnej. Charakteryzuje go ciśnienie rozłączające $P(h)$. Ciśnienie to opisuje następujące równanie:

$$P(h) = N(h) - Q(h) \quad (10)$$

gdzie:

$N(h)$ - elektrostatyczna składowa ciśnienia rozłączającego,

$Q(h)$ - składowa wynikająca z działania sił van der Waalsa-Londona.

W pracach Dieriągina [13] a również Verweya i Overbeeka [14] wszystkie tego rodzaju rozważania są przeprowadzane w oparciu o równanie Gouy-Champmana.

Zgodnie z teorią Sterna siły odpychania $N(h)$ zależą nie od potencjału powierzchni ψ_0 a w pierwszym przybliżeniu od potencjału ψ_d . Potencjał ψ_0 (potencjał elektrycznej warstwy podwójnej) wyznacza stężenie jonów H^+ i OH^- . Dla krzywych np. na rysunku 8 wartości te są niezmiennie. Zmienia się tylko ψ_d ponieważ zmienia się stężenie KCl. Można przyjąć, że $\psi_d \approx \xi_d$.

Zgodnie z poglądami Grahame'a [63]

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (11)$$

σ_0 - elektryczny ładunek powierzchni,

σ_β - ładunek jonów adsorbowanych specyficznie w warstwie wewnętrznej (w płaszczyźnie Helmholtza),

σ_d - ładunek warstwy dyfuzyjnej.

$$\sigma_d = \left(\frac{2n D k T}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{z e \psi_d}{2 k T} \quad (12)$$

gdy

$$\frac{z e \psi_d}{2 k T} \ll 1, \quad \text{tzn. gdy} \quad \psi_d < 50 \text{ mV}$$

$$\sinh \frac{z e \psi_d}{2 k T} = \frac{z e \psi_d}{2 k T}$$

n - liczba jonów o wartościowości z w cm^3 roztworu,
 D - stała dielektryczna ośrodka,
 k - stała Boltzmana,
 e - ładunek elektronu.

Potencjał ψ_d zmienia się wraz ze zmianą stężenia elektrolitu. Wzory pozwalające na takie obliczenia i przy dużych stężeniach roztworów podali ostatnio Stillinger i Kirkwood [64]

$$\frac{\xi}{\xi_0} = 1 - \frac{1}{4} (\kappa r_0)^2 \quad (13)$$

$$\kappa = \frac{8 \pi n e^2 z^2}{D k T} \quad (14)$$

Według Lewicza [43] $r_0 = 4,2 \text{ \AA}$. Na podstawie tego wzoru można np. wyliczyć, że jeśli ξ dla węgla utlenianego wynosi przy pH 6,5 około - 10 mV (rys. 10) to po przeliczeniu i wstawieniu $\kappa r_0 = 0,87$ w 0,4 n roztworze KCl $\xi \cong - 8 \text{ mV}$. Dla roztworów bardziej stężonych (1 n i 2 n roztwory KCl) można przyjąć, że warstwa dyfuzyjna już nie istnieje, a zatem $\psi_d = 0$.

W teorii Gouy-Chapmana dla niezbyt dużych potencjałów [19]:

$$\psi(x) = \psi e^{-\kappa x} \quad (15)$$

x - odległość od powierzchni.

Na przykład dla 2 n roztworu $\kappa = 0,5 \cdot 10^{-8}$ i widać, że już dla $x = 3A$ potencjał praktycznie spada do zera. Wzory wyprowadzone przez Lewicza i Kryłowa [43] pokazują, że przy wyższych stężeniach elektrolitów spadek potencjału jest jeszcze gwałtowniejszy niż to wynika z teorii Gouy-Chapmana. Dla roztworu $0,4$ n potencjał spada do zera na odległości 5 - 10 A od ścianki.

$$N(h) = \frac{k T N c}{z_1} \cdot w_m \quad (16)$$

N - liczba Avogadry,

z_1 - wartościowość anionu,

c - stężenie elektrolitu, gramorówn./cm³.

$$w_m = \exp(\varphi_1) + \frac{1}{\beta} \exp(-\varphi_1) - 1 - \frac{1}{\beta} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{z_2}{z_1}, \quad \text{dla } z_1 = z_2 = z, \quad \varphi = \frac{z e \psi_d}{k T}$$

W naszych rozważaniach rozpatrujemy oddziaływanie pomiędzy powierzchnią ziarna (granica faz ciało stałe - ciecz) a powierzchnią pęcherzyka (granica faz ciecz - powietrze). Potencjały na takich dwu powierzchniach różnią się znacznie między sobą i można zwykle przyjąć, że potencjał granicy faz ciecz - powietrze równy jest zero. Podobnie niesymetryczny przypadek rozpatrzony został w teorii heterokoagulacji Dieriągina [13] w której udowodniono, że przy oddziaływaniu na siebie dwu cząstek o różnych potencjałach powierzchni zanurzonych w cieczy, energię oddziaływania określa potencjał niższy. W równaniu [17] wystąpi wtedy φ_1 (przy założeniu $\varphi_1 < \varphi_2$). Nasz przypadek flotacyjny jest również niesymetryczny. Jednak jak to już wykazali Frumkin i Gorodecka [66] wtedy gdy jedną z granic faz jest powierzchnia pęcherzyka, której potencjał można przyrównać do 0, sprowadza się on do układu symetrycznego. Energię oddziaływania określa wtedy potencjał powierzchni ziarna (a zatem potencjał wyższy). Jeżeli potencjał tej powierzchni $\varphi < 0,3$ V wtedy można przyjąć, że $\varphi = \varphi_1$, gdzie φ_1 jest potencjałem w połowie odległości pomiędzy oddziaływającymi na siebie dwoma powierzchniami jednakowymi (przypadek symetryczny).

$$\lim_{\psi_d \rightarrow 0} w_m = 0 \quad (18)$$

Dla dostatecznie dużych ziarn siła przyciągania $Q(h)$ może być liczona z równania [11, 12, 13]:

$$Q(h) = \frac{\Delta}{6 \pi h^3} \quad (19)$$

h - odległość między powierzchniami,

A - stała Hamakera charakteryzująca własności powierzchni.

Dla rozpatrywanego przypadku

$$A = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}$$

gdzie:

$A_{12}, A_{33}, A_{13}, A_{23}$ - stałe Hamakera określające energię oddziaływania cząsteczek powierzchni ziarna i pęcherzyka, cząsteczek wody pomiędzy sobą oraz cząsteczek wody z powierzchnią ziarna mineralnego i z powierzchnią pęcherzyka.

Z rozważań Hamakera wynika, że dla jednakowych ziarn, dla jednakowych powierzchni $A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} > 0$, dla różnych, A może być mniejsze od zera [23].

Dieriagina rozpatrując pęcherzyk powietrza i ziarno mineralne, a zatem powierzchnie zupełnie różne doszedł do przekonania, że dla minerałów hydrofobowych $A > 0$.

Analiza przedstawionych równań prowadzi do wniosku, że dla ciał, dla których $A > 0$ przy dużych stężeniach roztworów elektrolitów zgodnie z równaniem (10) zawsze powinny przeważać siły przyciągania pomiędzy pęcherzykiem a ziarnem [58]. Odpychanie uniemożliwiające flotację mogłoby wystąpić gdyby potencjał powierzchni ziarna wynosił około 100 mV.

Do podobnego wniosku można dojść i na podstawie zupełnie uproszczonej analizy równania (10). Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu zmienia się tylko $N(h)$, wyraźnie tylko przy początkowym podwyższaniu stężenia. Zatem przy przejściu od stężeń dużych do jeszcze wyższych (np. od 0,4 n do 1n) w równaniu tym nie zachodzą już żadne istotne zmiany w obliczaniu wartości $P(h)$. Dochodzimy więc do wniosku, że równanie to nie nadaje się do tłumaczenia zjawisk obserwowanych przy solnej flotacji. Wiadomo bowiem, że często przy 0,5 n roztworze flotacja jeszcze nie zachodzi, a przy wyższych przebiega bardzo efektywnie.

Wydaje się, że można by podjąć próbę uzupełnienia równania Dieriagina. Wiadomo np., że praca, którą trzeba wykonać naprzeciw sił oddziaływania dwóch warstw podwójnych na siebie równa jest zmianie energii swobodnej przy zbliżaniu tych powierzchni z odległości nieskończenie dużych, a zatem

$$V_R = 2(G - G_\infty),$$

G - energia swobodna warstwy podwójnej,

G_∞ - G przy $h \rightarrow \infty$.

Przy szybkim współdziałaniu, przy zderzeniu, nie dochodzi do równowagi termodynamicznej. Nie nadajeza zajęć przegrupowanie

jonów. Stały pozostaje nabój powierzchni w przeciwieństwie do warunków równowagowych, kiedy to stały jest potencjał powierzchni. Jest więc wtedy potrzebna praca do naładowania drugiej powierzchni. Zatem należy przypuszczać, że wyprowadzenie wzorów na V_R (i na $N(h)$ bo $V_R = \int N(h) \cdot dh$) - tak jak to się zwykle robi przy równowagowych G w tym przypadku nie odzwierciedla całkowicie zachodzącego zjawiska.

Jak wiadomo jony unikają granicy faz roztwór wodny - powietrze [35]. Woda ma około 80 razy większą stałą dielektryczną od powietrza, a więc zgodnie z prawami termodynamiki jony hydrutowane w objętości roztworu nie będą przebywały w warstwie powierzchniowej. Przeniesienie jonu z roztworu do warstwy powierzchniowej związane z częściową jego dehydratacją wymaga wykonania dodatkowej pracy. Ten dodatkowy efekt występujący przy pokonywaniu przez pęcherzyk oporu warstwy hydratacyjnej wynikłego z istnienia warstwy podwójnej zwiększa siły ciśnienia rozłączającego $P(h)$. Efekt ten byłby więc analogiczny do zmiany swobodnej energii hydratacji jonu w pobliżu granicy z fazą o wyraźnie niższej stałej dielektrycznej - co rozwiązał Payens [65].

Wszystkie te próby "przystosowania" równania Dieriągina do badanego tu zjawiska muszą jednak zawsze budzić wątpliwości wobec tego, że cała teoria Dieriągina oparta jest na pracach Debya-Hückela dotyczących roztworów rozcieńczonych.

Trzeba tu jeszcze nadmienić że Ejgeles [5] uważa, że siły dyspersyjne przyciągania (równanie 19) między ziarnem mineralnym a pęcherzykiem powinny być ze względu na mniejszą gęstość fazy gazowej około 3-krotnie mniejsze od sił pomiędzy dwoma ziarnami. Równocześnie pisze jednak, że przypuszczenie takie nie znajduje potwierdzenia w praktyce.

Tak samo mało przydatne [53] do ilościowego opisanego tego zjawiska jest tzw. kryterium flotacji [22] będące modyfikacją kryterium koagulacji koloidów z niewysokim ładunkiem powierzchniowym [11].

We wcześniejszych pracach, na podstawie przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych, solną flotację łączono z adsorpcją jonów elektrolitu na powierzchni flotowanych ziarn. Z wyników pokazanych na rysunku 5-9 widać, że nie jest to jedyny możliwy mechanizm działania jonów. Ogólnie można powiedzieć, że w procesie tym konieczna jest neutralizacja elektrycznego ładunku powierzchniowego.

Według Grahame'a specyficznej adsorpcji σ_β w płaszczyźnie Helmholtza mogą ulegać jedynie aniony. Powierzchnia posiada potencjał ψ_0 zależny wyłącznie od stężenia jonów potencjałotwórczych (H^+ i OH^-). Zatem oba te potencjały ψ_0 i ψ_β są równoważone przez ładunek kationów σ_α znajdujących się w warstwie dyfuzyjnej. Według modelu Esina i Szikowa [67] w pewnej odległości naprzeciw ujemnych ładunków znajdują się kationy. Jony te tworzą wspólnie jakby dipole. Zachodząca przy tym neutralizacja ładunków powierzchniowych jest tym wyższa im wyższe jest stężenie elektrolitu.

Z doświadczeń widać (rys. 8), że przy dość dużym potencjale ψ_0 spowodowanym wielką ilością grup tlenowych na powierzchni, do flotacji konieczne jest bardzo duże stężenie roztworu

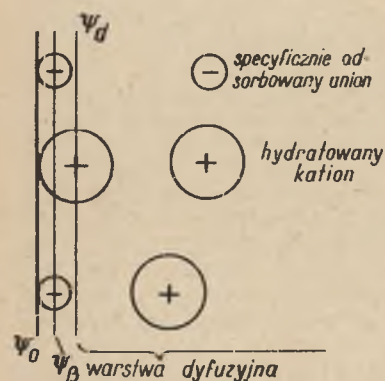
soli. Następuje wtedy całkowite zawężenie warstwy podwójnej. Jednak w roztworach alkalicznych kiedy grupy tlenowe są zdysocjowane i ujemny ładunek powierzchniowy jest duży (rys. 8, krzywa 1) nawet i przy dużych stężeniach soli flotacja jest niemożliwa. Kationy znajdujące się od strony roztworu przy powierzchni tworzą wtedy warstwę podwójną przypominającą swoją strukturą budowę kryształów jonowych [68]. Powierzchnia staje się hydrofilna i flotacja nie zachodzi.

Z krzywych na rysunkach 4 i 5 widać również, że podkreślane w wielu dotychczasowych pracach znaczenie właściwego stężenia roztworu soli do otrzymania odpowiedniej piany jest stanowczo przeceniane. Doświadczenia pokazują, że piany dwufazowe różnią się zasadniczo od pian flotacyjnych, trójfazowych. Np. z krzywej 2 (rys. 9) widać, że przy tym samym stężeniu roztworu KCl w zależności od pH raz obserwuje się doskonałe pienienie i flotacja zachodzi, drugim razem flotacja nie zachodzi i w flotowniku prawie w ogóle piany nie ma. Stężenie roztworu KCl w obu przypadkach jest wysokie i takie samo, niezmiennie zmieniano tylko stężenie H^+ i OH^- . Roztwory te dają zupełnie takie same piany dwufazowe, natomiast w warunkach flotacyjnych ich pienienie różni się zasadniczo. Można zatem powiedzieć, że najistotniejszy jest tu wpływ elektrolitu na hydrofobowość powierzchni. Jej stan wpływa decydująco i na stabilność pian trójfazowych.

Za P.A. Rebinderem [69] przez flokulację będzie rozumiany tu proces łączenia się ze sobą ziarn hydrofobowych.

Przejawia się w tym wyraźnie dążność układu do zmniejszenia energii swobodnej. Natomiast proces koagulacji będzie rozumiane łączenie się ziarn ze sobą po zawężeniu ich atmosfer jonowych dodatkiem elektrolitu, co umożliwia zbliżyć się ziarnom na odległość działania sił przyciągających van der Waalsa-Londona.

W takim ujęciu proces flokulacji zachodzi równolegle z flotacją [70]. Procesy zachodzące w roztworach soli nieorganicznych należało by przy równać do koagulacji. Tymczasem w przypadku węgla (i innych kopalin hydrofobowych) zwiększenie stężenia elektrolitu zwiększa hydrofobowość powierzchni i należy się spodziewać że następuje to na skutek "obnażenia" hydrofobowych mikrocząstek mozaikowej powierzchni po zawężeniu warstwy podwójnej i wydzielaniu się mikropęcherzyków powietrza na ta-



Rys. 11. Schemat budowy elektrycznej warstwy podwójnej z uwzględnieniem specyficznej adsorpcji jonów

kiej powierzchni [71]. Efekt taki oczywiście jest tym większy im mozaikowa powierzchnia węgla ma więcej takich hydrofobowych mikropowierzchni. Aktywujący wpływ "zarodkowych" pęcherzyków

powietrza wydzielających się na powierzchni ziarn mineralnych w procesie flotacji był podnoszony w wielu badaniach [72].

Klassen i Mokrousov [9] analizując na stronie 70-71 znaną pracę Frumkina [3] doszli do wniosku, że przy zawężeniu elektrycznej warstwy podwójnej wzrasta hydratacja powierzchni i stabilność warstewki hydratacyjnej. Należy zatem od razu stwierdzić, że zależność taka nie występuje dla minerałów hydrofobowych. Hydratacja powierzchni tych minerałów nie jest "własną" ciągłą hydratacją powierzchni a jest hydratacją przede wszystkim jonów elektrycznej warstwy podwójnej. Zawężenie tej warstwy przy zwiększeniu stężenia elektrolitu związane jest z przybliżeniem jonów atmosfery jonowej do powierzchni, z jednej strony następuje wtedy częściowa dehydratacja tych jonów a z drugiej strony następuje odsłonięcie hydrofobowych mikropowierzchni lub inaczej mówiąc warstewek wody bezpośrednio sąsiadujących z powierzchnią.

Zgodnie z sugestiami z poprzedniego rozdziału cząsteczki wody przy powierzchni w zależności od stopnia hydrofobowości powierzchni posiadają różny ruch translacyjny. Zwiększenie stężenia elektrolitu, z jednej strony zwiększa ten ruch przez neutralizowanie elektrycznego naboju powierzchni, z drugiej strony powoduje odsłonięcie takiej warstwy przez zniwelowanie ekranizującej warstwy dyfuzyjnej. Dopiero wtedy możliwe jest efektywne wydzielanie się na powierzchni mikropęcherzyków powietrza. Zatem stan takiej warstewki może być miernikiem hydrofobowości powierzchni i może decydująco wpłynąć na proces flotacji dopiero po zniwelowaniu warstwy ekranizującej, warstwy będącej "nośnikiem" bariery energetycznej.

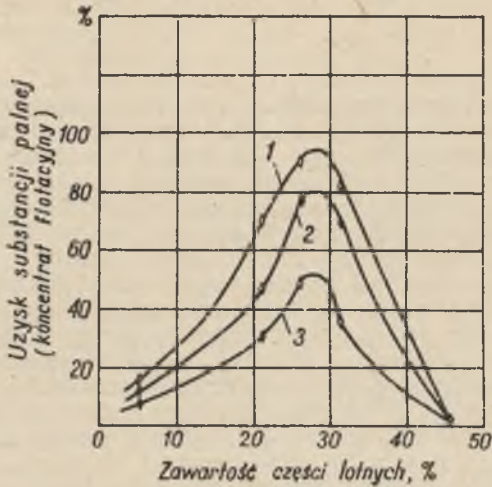
3.2. Solna flotacja węgla różnych typów

W wielu badaniach wykazano, że węgle o różnym stopniu uwęglenia charakteryzują się różną flotowalnością [73, 74 75]. Najlepiej flotują węgle koksujące, gorzej gazowe a znacznie gorzej węgle energetyczne. Gorzej od koksujących flotują również węgle chude i antracyty.

Wielu autorów w różny sposób tłumaczy nie jednakową flotowalność węgla różnych typów. Gaudin przypisuje ją głównie zmianom składowi petrograficznemu, Klassen budowie chemicznej, Szabanow i Jemielianow różnej strukturze fizycznej - różnej porowatości. Co do jednego tylko autorzy ci są zgodni, uważają mianowicie, że wzrost hydrofobowości powierzchni idąc od węgla młodych do koksujących wynika ze zmniejszonej zawartości tlenu w tych węglach. Doskonale widać to w znanej pracy A. Inatowicza [76].

Przedstawione na rysunku 12 wyniki flotacji różnych węgla w roztworach soli otrzymane przez Charłamowa [49, 50] (wydają się być za niskie dla węgla wysoko uwęglonych), jak również wyniki własnych wcześniejszych prac [71] przemawiają jednak za już wcześniej rozwijanymi poglądami przyjmującymi za podstawę działanie sił van der Waalsa-Londona [77]. Wydaje się, że właśnie te efekty wynikające z molekularnej charakterystyki powierzchni mają decydujące znaczenie, większe niż efekty wy-

wołane różną porowatością, czy zmiennym składem petrograficznym. Poglądy te zostaną tu rozwinięte dalej.



Rys. 12. Flotacja węgla o różnym stopniu uwęglenia w roztworach soli nieorganicznych: 1 - Na₂SO₄, 2 - NaCl, 3 - NaNO₃ (W.S. Charłamow)

Za podstawę do dalszych rozważań przyjęto, że współdziałanie drobin wody z powierzchnią węgla określające zwilżalność tej powierzchni wynika z działania pomiędzy cząsteczkami wody i powierzchnią węgla sił van der Waalsa, wiązań wodorowych oraz sił elektrostatycznych wywołanych występowaniem na powierzchni swobodnych ładunków elektrycznych. A zatem całkowita energia oddziaływania:

$$U = U_{el} + U_{\text{wiąz.wodorowe}} + \underbrace{U_o + U_i + U_D}_{U_{\text{van der Waals}}} \quad (21)$$

Na siły van der Waalsa składają się trzy efekty: orientacji (Keeson), indukcji (Debye) i dyspersji (London).

$$U_{\text{Waals}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3} \frac{1}{KT} + (\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2) + \frac{3}{2} \alpha_1\alpha_2 \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 + J_2} \right] \quad (22)$$

- μ_1, μ_2 - momenty dipolowe cząsteczek wody i cząsteczek powierzchni węgla,
 r - odległość pomiędzy cząsteczkami,
 k - stała Boltzmana,
 α_1, α_2 - polaryzowalności cząsteczek wody i węgla,
 J_1, J_2 - energia jonizacji.

Energię wynikającą z działania sił dyspersyjnych można również liczyć z równania Kirkwooda-Millera [78] zwanego także równaniem Neugebauera [14].

$$U_D = \frac{6mc^2}{r^6} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{\chi_1 + \chi_2} = \frac{4.86 \cdot 10^{-6}}{r^6} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{\chi_1 + \chi_2} \quad (23)$$

- χ_1, χ_2 - podatność diamagnetyczna dipola wodnego i cząsteczek powierzchni,
 m - masa elektronu,
 c - prędkość światła.

Według de Boera [79] rezultaty otrzymywane przy stosowaniu tego równania nie są zbyt dokładne. Również Verwey i Overbeek [14] uważają, że równanie to czasami daje wyższe rezultaty od równań Londona. Biorąc jednak pod uwagę większą łatwość w posługiwaniu się tym wzorem w odniesieniu do węgla [77] oparto się właśnie na nim w dalszej części pracy.

Van der Waalsowska energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody wynosi tylko około 1 kcal/mol. Znacznie większa jest energia oddziaływania wynikająca z istnienia wiązań wodorowych, która np. dla drobin wody wynosi 4,5 kcal/mol.

W przytoczonych rozważaniach rozpatruje się oddziaływanie drobiny wody z jakby średnią drobiną danego węgla. Kelvin wykazał, że rozpatrzenie oddziaływania drobiny cieczy nie z wybraną cząsteczką a z daną powierzchnią ciała stałego prowadzi do nieco innych wyników [80]. Przy obliczaniu rozpatruje się wtedy oddziaływanie pomiędzy drobiną cieczy a jej zwierciadlanym odbiciem po drugiej stronie granicy faz. Przedstawione rozważania pozwalają jednak również na przybliżoną analizę rzędu wielkości energii współdziałania.

Dla przeanalizowania zmiany wartości U z równania (21) dla poszczególnych węgli kamiennych konieczna jest znajomość współczynnika polaryzowalności α_2 różnych węgli oraz współczynnika podatności diamagnetycznej χ_2 . Opierając się na danych opublikowanych w pracy van Krevelena i J. Schuyera [81] (rys. VII.1 tablica VII,12, rys.XI.1) współczynniki polaryzowalności wityrynitów węgla kamiennych o różnym stopniu uwzględnienia można obliczyć z równania Clausiusa - Mosottiego.

Z rysunku XI,6 wspomnianej pracy można obliczyć podatność diamagnetyczną "średniej" drobiny różnych węgli. Dane zaczer-

pnięte z monografii D.W. van Krevelena i J. Schuyera oraz wyniki obliczeń podano w tablicy I.

Tablica I

C	D	M	ρ	κ_g	α	$\kappa = \frac{\kappa_g \cdot M}{N}$
70,5	4,8	350	1,43	$-0,58 \cdot 10^{-6}$	$54,4 \cdot 10^{-24}$	$-33,95 \cdot 10^{-29}$
75,5	4,2	290	1,4	$-0,62 \cdot 10^{-6}$	$42,6 \cdot 10^{-24}$	$-29,87 \cdot 10^{-29}$
81,5	3,7	330	1,33	$-0,65 \cdot 10^{-6}$	$46,8 \cdot 10^{-24}$	$-35,64 \cdot 10^{-29}$
85,0	3,6	380	1,27	$-0,66 \cdot 10^{-6}$	$54,2 \cdot 10^{-24}$	$-41,80 \cdot 10^{-29}$
89,0	4,4	470	1,3	$-0,67 \cdot 10^{-6}$	$76,5 \cdot 10^{-24}$	$-51,70 \cdot 10^{-29}$
91,2	5	550	1,33	$-0,69 \cdot 10^{-6}$	$94,0 \cdot 10^{-24}$	$-63,25 \cdot 10^{-29}$
92,5	8	620	1,37	$-0,72 \cdot 10^{-6}$	$126 \cdot 10^{-24}$	$-74,40 \cdot 10^{-29}$
93,4	11	680	1,42	$-0,75 \cdot 10^{-6}$	$149 \cdot 10^{-24}$	$-85,0 \cdot 10^{-29}$
94,2	13	750	1,5	$-0,77 \cdot 10^{-6}$	$160 \cdot 10^{-24}$	$-96,0 \cdot 10^{-29}$

C - procentowa zawartość C w węglu,

M - ciężar drobinowy przeciętnej jednostki strukturalnej wityrinitów różnych węgli,

ρ - gęstość.

Jeżeli przyjąć, że grupami jonogennymi są przede wszystkim grupy tlenowe typu $-COOH$ i że elektryczny ładunek powierzchniowy wynika głównie z dysocjacji tych grup to dochodzi się do wniosku, że ilość ładunków elektrycznych na jednostkę powierzchni powinna być proporcjonalna do procentowej zawartości tlenu w węglu (przy danym pH). Podobnie ma się sprawa z $U_{wiaz.wod}$

Wartość tej składowej na jednostkę powierzchni będzie w przybliżeniu wprost proporcjonalna do ilości tlenu występującego w węglu w postaci grup funkcyjnych.

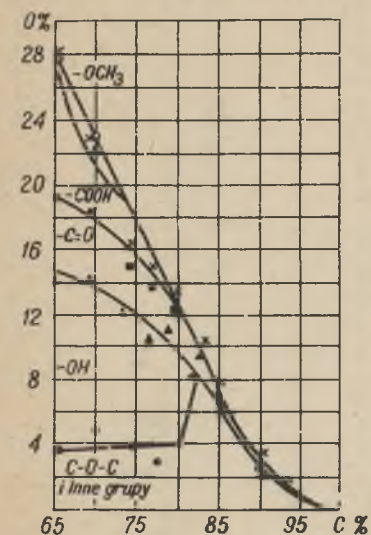
Na rysunku 13 pokazano za A. Inhnatowiczem zawartość tlenu w różnych węglach. Zatem duże wartości U dla węgla młodych będą głównie wynikały z dużej zawartości w tych węglach polarnych i jonogennych grup tlenowych. Dla węgla od płomiennych do koksujących maleje U_{el} i $U_{wiaz.wodorowe}$. Dla węgla o średnim stopniu uwęglenia U_{Waals} też ma nieduże wartości (α_2 i κ_2

dla tych węgla ma wartości nieznaczące). Dla węgla o wysokim stopniu metamorfizmu rośnie gwałtownie U_D co zgodnie z równaniem (21) wywoła ponownie wzrost całkowitej energii oddziaływania. Trzeba przy tym pamiętać, że siły dyspersyjne w odróżnieniu od sił orientacji i indukcji charakteryzują się ad-

dytywnością kiedy rozpatruje się współdziałanie pomiędzy całym grupami atomów czy cząsteczek. Wzrost energii oddziaływania

wynika z o wiele bardziej uporządkowanej budowy krystalograficznej węgla starszych. Uporządkowanie to wyraża się również w występowaniu drobin składających się z większej liczby skondensowanych pierścieni aromatycznych. Upraszczając, można się spodziewać, że własności powierzchniowe różnych węgla zwilżanych wodą określane są przede wszystkim przez zawartość węgla tlenku w postaci grup funkcyjnych oraz przez ciężar drobinowy makrodrobin węgla. Wniosek taki jest oczywisty o ile weźmie się pod uwagę, że U_{O_1} , $U_{w.wodor.}$ i U_{O_2} są określane przede wszystkim przez zawartość tlenowych grup funkcyjnych w węglu a U_1 i szczególnie U_D przez polaryzowalność α_2 , zależą zatem głównie od M .

Należy podkreślić, że spośród omawianych w równaniu (21) różnych energii oddziaływania tylko siły wywołane występowaniem przy granicy faz swobodnych ładunków elektrycznych oraz londonowskie siły dyspersyjne są siłami o dalekim zasięgu. Stąd np. w chemii koloidów w teorii stabilności koloidów uwzględniane są tylko te dwa rodzaje sił. Wtedy



Rys. 13. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych w różnych węglach (A. Ichnatowicz)

jednak gdy chodzi o analizę stanu warstewki wody przylegającej bezpośrednio do powierzchni ciała stałego, konieczne jest uwzględnienie wszystkich sił, w tym również i tych, których działanie rozpościera się praktycznie tylko na cząsteczki sąsiadujące.

Na rysunku 14 widać, że funkcja $\theta = f(C)$ przedstawiona na podstawie danych Eliaszewicz [73] i J.D. Browna [82] jest odwrotnością funkcji $U = f(C)$ i wynika z nałożenia się dwóch krzywych $O = f(C)$ i $M = f(C)$.

W rozważaniach tych jest pewna niecisłość związana z tym, że krzywa $M = f(C)$ podaje ciężar drobinowy przeciętnej jednostki strukturalnej wityrynitów, krzywą $\theta = f(C)$ Eliaszewicz otrzymała podczas badania wybranych kawałków węgla błyszczącego, a $O = f(C)$ została podana przez A. Ichnatowicza dla różnych węgla kamiennych.

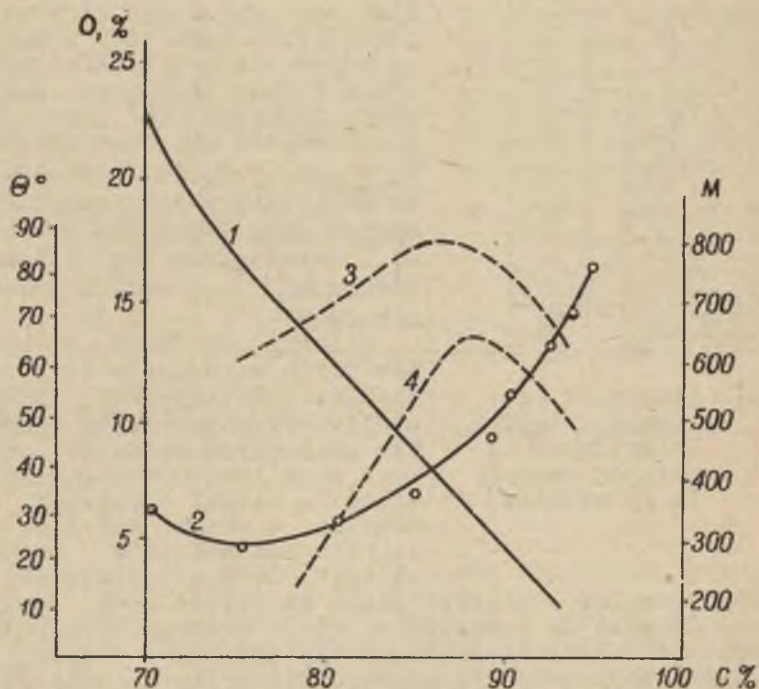
Przez podstawienie do równania (9) z równania (21)

$$E = K U \quad (24)$$

K - współczynnik proporcjonalności

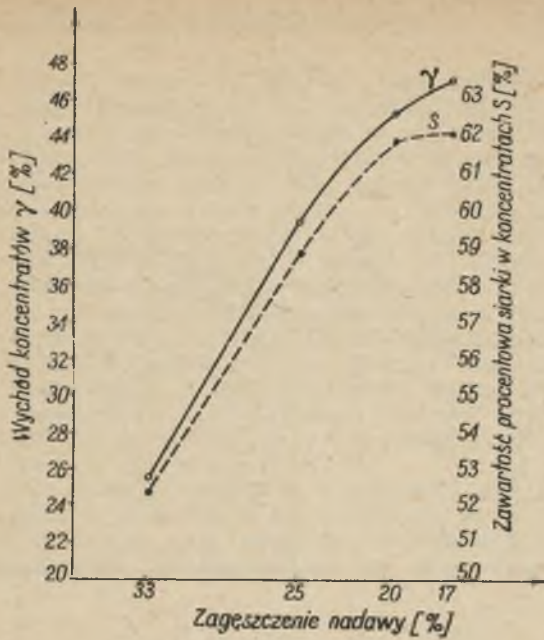
można otrzymać zależność:

$$\frac{\tau_1}{\tau} = e^{KU/RT} \quad (25)$$

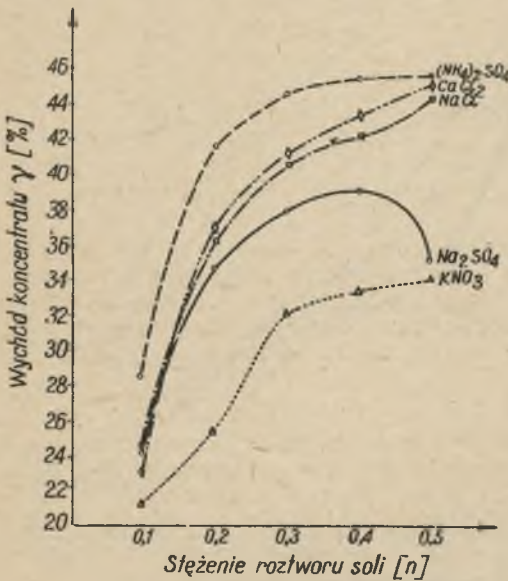


Rys. 14. Interpretacja wpływu budowy węgla na zwilżalność jego powierzchni przez wodę. 1 - zawartość tlenu w różnych węglach wg Ilnatowicza, 2 - ciężar molekularny jednostki strukturalnej wityrynitów różnych węgli [B1] 3 - zwilżalność węgla wg Eliaszewicz, 4 - wg Browna

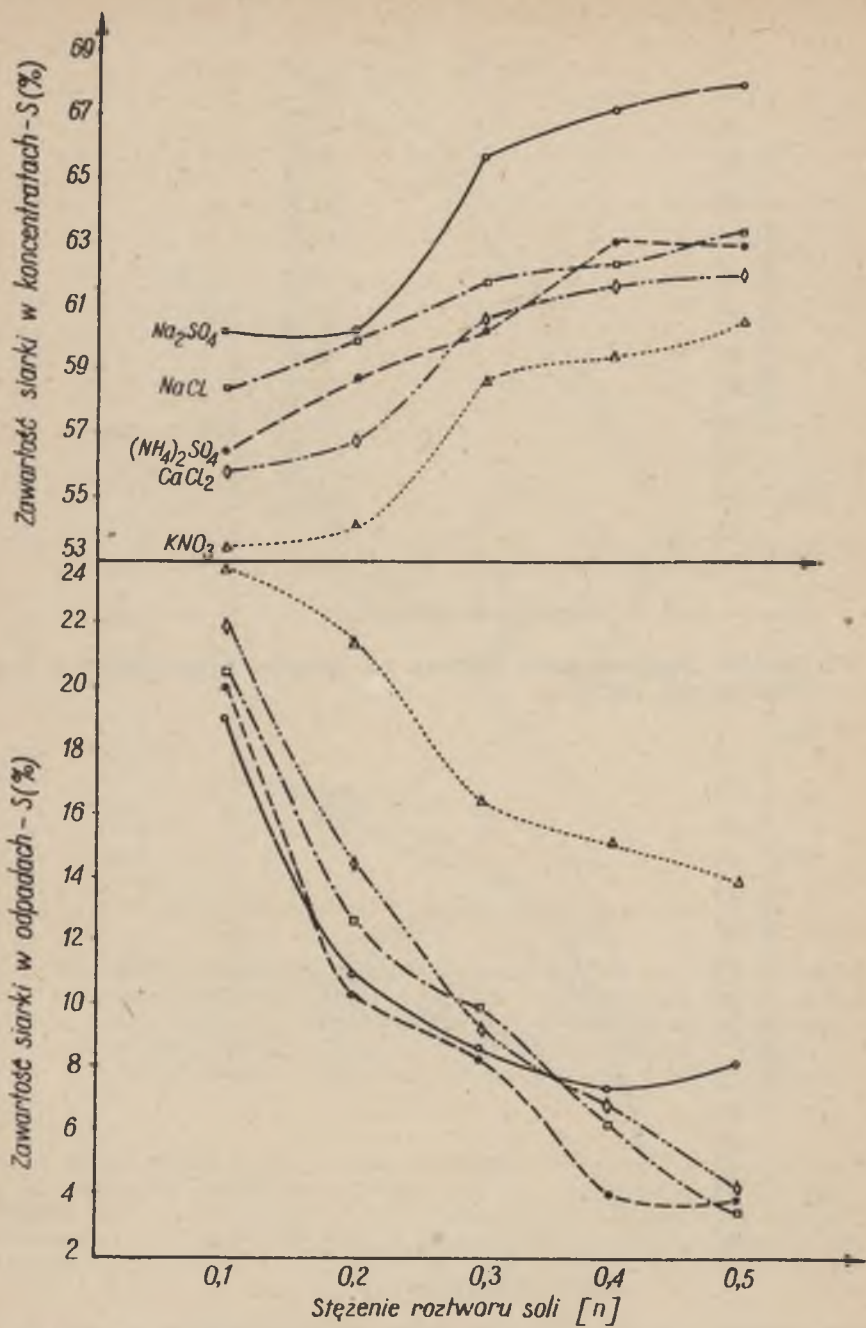
Tak więc teraz wydają się zrozumiałe wyniki solnej flotacji węgla różnych typów przedstawione na rysunku 12. Zgodnie z równaniem (9) flotacja solna powinna zachodzić tym lepiej im mniejsza jest wartość ΔE , a zatem im mniejsza jest wartość U w równaniu (21).



Rys. 15. Wpływ zagęszczenia nadawy na proces flotacji w 0,5 n roztworze NaCl



Rys. 16. Wpływ stężenia różnych soli na flotację rudy siarkowej



Rys. 17. Zawartość siarki w koncentratkach i odpadkach przy flotacji w roztworach różnych soli

4. Solna flotacja rodzimej siarki

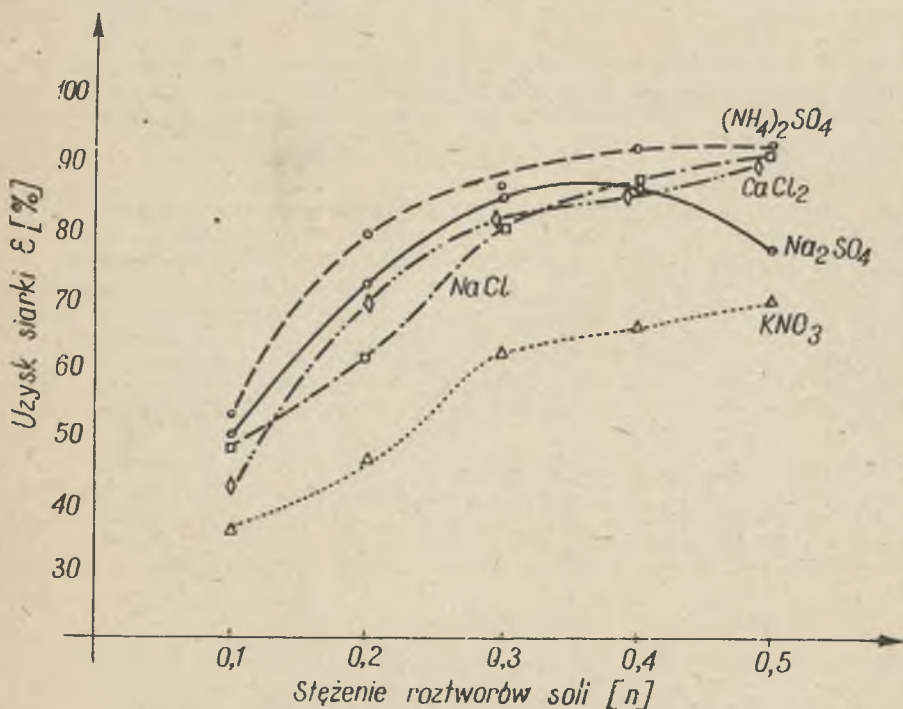
Hydrofobowość rodzimej siarki jest dobrze znana. Przypisuje się ją krystallo-chemicznej budowie siarki [9, 10, 37].

Badania flotacyjne prowadzone z rudą siarki z kopalni "Piasieczno". Próba rudy była pobierana w ciągu kilku miesięcy z głównego przenośnika taśmowego, zatem była "średnią" z wszystkich eksploatowanych typów rudy. Po uśrednieniu, rozdrabniało ją w młynach laboratoryjnych do ziarn poniżej 0,5 mm. Średnio zawartość siarki w rudzie wynosiła 29,9%.

Doświadczenia flotacyjne prowadzone w laboratoryjnym flotowniku typu pneumatyczno-mechanicznego o pojemności 1,6 litra. We wszystkich doświadczeniach flotację prowadzono przez 4 minuty i przy takim samym reżimie pracy. Produkty flotacji ważono po odfiltrowaniu i wysuszeniu do stanu powietrzno-suchego. Analiza na zawartość S wykonywano metodą siarczynową.

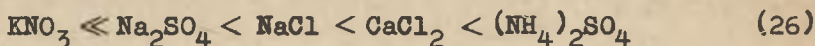
Na rysunku 15 pokazano wpływ zagęszczenia nadawy na wyniki flotacji w 0,5 n roztworze NaCl.

W dalszych doświadczeniach stosowano optymalne zagęszczenia części stałych w nadawie w stosunku do wody jak 1:4 i prowadzono doświadczenia przy różnych stężeniach kilku soli nieorganicznych. Wyniki przedstawiono na rys. 16, 17 i 18.



Rys. 18. Uzysk siarki w koncentratkach przy flotacji z różnych roztworów

Doświadczenia potwierdziły mniejszą aktywność flotacyjną azotanów. Pod względem wychodów koncentratu badane sole tworzą szereg:



Jak widać z rysunku 17 przy flotacji w solach sodowych (Na_2SO_4 , NaCl) otrzymuje się "najczystsze" koncentraty. Równocześnie w czasie filtracji koncentratów stwierdzono, że produkty z flotacji w roztworach różnych soli nie jednakowo filtruje. Najtrudniej filtrowały koncentraty z flotacji przy użyciu soli z kationem Na, co wskazuje na najwyższą dyspersję towarzyszących siarce minerałów ilastych. Stąd oczywista jest w takich przypadkach najwyższa procentowa zawartość siarki w koncentratkach (Klassen, Newska)

Przeprowadzone doświadczenia, tak jak i w przypadku węgla kamiennych wykazały znacznie większą prędkość flotacji siarki w roztworach soli nieorganicznych w porównaniu z flotacją przy użyciu odczynników klasycznych. Równocześnie zauważono, że w roztworach soli źle flotują ziarna duże (0,2-0,5 mm). Tym należy tłumaczyć stosunkowo wysoką zawartość siarki w odpadach.

5. Solna flotacja rudy talkowej

Talk jest zaliczany do minerałów o wysokiej naturalnej hydrofobowości [9, 10, 38].

Do badań flotacyjnych użyto próbę kopaliny talkowo-chlorytowej pobranej z chodnika 1S kopalni "Wiry" [84].

Występowanie skał talkowych związane jest z masywami serpentynitowymi [85]. Ostatnio rozpoznano skały talkowo-chlorytowe w wysadzie serpentynitowym okolic Wir koło Swidnicy na Dolnym Śląsku. Badania tych skał prowadzone są w Katedrze Mineralogii i Petrografii Politechniki Śląskiej [86].

Skała użyta do doświadczeń była barwy ciemnobrązowej i przy dużym nawilgoceniu wykazywała plastyczność podobną do ilów. Wysuszona jest krucha i łatwo się rozsypuje. Badania mikroskopowe w szlifach cienkich ujawniają w niej obecność oprócz talku takich minerałów jak: chloryty, serpentyn, magnezyt, limonit i getyt oraz w małych ilościach peryklaz, opal, pinelit, chromit i montmorylonit. Skład chemiczny skały talkowej oraz wyodrębnionego z niej talku przedstawia tablica II.

Tablica II

Składniki chemiczne	Skala talkowa % wagowe	Talk % wagowe
SiO ₂	53,70	57,22
Al ₂ O ₃	12,34	6,35
Fe ₂ O ₃	2,81	0,40
FeO	0,46	0,42
MnO	0,13	-
MgO	22,51	31,55
CaO	1,19	1,72
Na ₂ O	ślady	0,02
K ₂ O	ślady	ślady
+H ₂ O	0,89	0,05
-H ₂ O	6,04	2,45
suma	100,34	100,18

Całą ilość surowca przeznaczoną do doświadczeń flotacyjnych zmielono w młynku laboratoryjnym. Wyniki analizy sitowej produktu zmielonego oraz skład petrograficzny poszczególnych klas ziarnowych podano w tablicy III (w % ziarnowych).

Tablica III

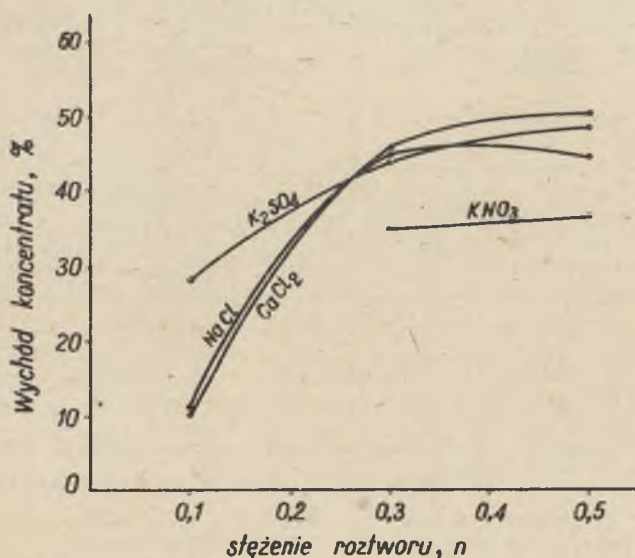
Klasy ziarnowe mm	Wychody klas, % wagowe	Okruchy serpen- tynitu	Blaszki talku i chlorytu	Zroasty magne- tytu i limonitu	Chalcedon, opal, pi- melit, ma- gnezyt
0,43	6,18	51,4	29,2	89	10,5
0,43 - 0,3	5,56	35,6	44,9	11,8	7,7
0,3 - 0,2	9,88	31,3	47,2	13,2	8,3
0,2 - 0,1	17,04	32,8	54,9	5,7	6,6
0,1 - 0,06	17,02	33,0	56,0	11,0	-
0,06	34,32	25,3	60,1	14,4	-
Średnia zawartość minerału w skale		34,9	48,7	10,9	5,5

Pod względem petrograficznym w rozdrobnionej skale rozróżniano jedynie blaszki talku oraz ziarna takich minerałów jak opal, chalcedon, pimełit i magnetyt. Okruchy serpentynitu tworzą natomiast zrosty ziarn minerałów i zawierają w sobie niekiedy wtrącenia magnetytu, magnezytu i talku, czasami są też impregnowane limonitem. Również ziarna tworzące zrosty magnetytu i limonitu zawierają niekiedy drobne łuski talku. Obserwacje mikroskopowe materiału zmielonego wykazują, że część talku zawartego w skale po jej rozdrobnieniu tworzy zrosty z innymi minerałami, a zatem należy się spodziewać, że tę część będzie się traciło w odpadach flotacyjnych.

Zestawienie składu petrograficznego wykazuje, że badana kopalina jest bogata w talk, średnia jego zawartość wynosi około 30% (w tablicy III podano % ziarnowe). Jak widać z tablicy III rozklasyfikowanie materiału rozdrobnionego prowadzi do wzbogacenia w talk klas najdrobniejszych.

Wszystkie doświadczenia prowadzono we flotowniku subaeracyjnym o pojemności 1 litra. Flotację prowadzono przez 4 minuty, co 1 minutę odbierając kolejne koncentraty. Flotację solną prowadzono w roztworach NaCl, CaCl₂, K₂SO₄, KNO₃. Niektóre produkty flotacji po odfiltrowaniu i wysuszeniu poddawano mikroskopowej analizie mineralogicznej, a także skróconej analizie chemicznej.

W badaniach mikroskopowych stosowano metodę planimetryczną preparatów proszkowych, a uzyskane wyniki wyrażono w procentach ziarnowych. W preparatach pod mikroskopem wyróżniano czte-



Rys. 19. Flotacja rudy talkowej w roztworach różnych soli (flotacja solna)

ry zasadnicze grupy: ziarna przezroczyste - talk czysty z domieszką chlorytów, ziarna o zabarwieniu brunatnym - okruchy silnie zwiętrzałego serpentynitu z niewielką domieszką talku silnie zanieczyszczonego tlenkami żelaza oraz drobne czarne kryształy magnetytu, niekiedy chromitu i świeżego serpentynitu. Otrzymane w wyniku obserwacji mikroskopowych wartości udziału poszczególnych składników (typów ziarn) wyrażone w procentach ziarnowych przeliczono na procenty wagowe. Przedstawione wyniki są częścią pracy wykonanej wspólnie z L. Dąbrowską i J. Sułkowskim [84].

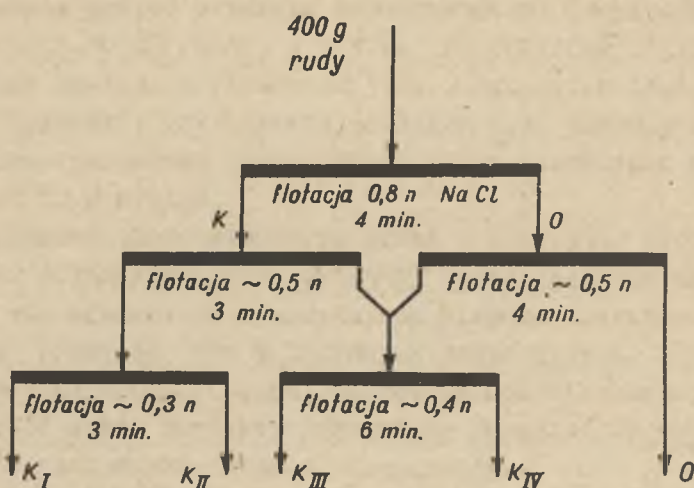
Wychody koncentratów solnej flotacji badanej rudy talkowej przedstawiono na rysunku 19, wyniki analizy mikroskopowej podaje tablica IV.

Tablica IV

Nr flo- tacji	Odczynniki	Wychód koncen- tratu %	Zawartość ziarn (%wag.) o za- barwieniu:			
			prze- rzyste	żółte	bru- natne	czarne
1-K _I	0,1 n	16	51,33	39,48	4,26	4,90
1-K _{II}	roztwór	5,4	42,52	46,15	6,24	5,08
1-K _{III}	NaCl	2,75	29,88	48,37	13,03	8,70
1-K _{IV}		1,75	25,90	50,70	18,42	4,97
1-0		74,10	7,31	28,86	37,85	25,96
2-K _I	0,3 n	31,3	53,86	34,28	7,62	4,22
2-K _{II}	roztwór	9,2	43,97	44,28	6,63	5,11
2-K _{III}	NaCl	4,05	35,92	51,67	6,42	5,97
2-K _{IV}		1,75	28,27	54,24	11,71	5,77
2-0		53,70	5,07	40,41	51,91	2,57
3-K _I	0,5 n	33,15	56,6	30,8	7,7	4,8
3-K _{II}	roztwór	6,2	48,6	34,2	11,13	6,8
3-K _{III}	NaCl	3,85	34,12	31,70	24,8	9,4
3-K _{IV}		2,65	21,85	46,2	26,3	5,65
3-0		54,15	5,64	38,45	33,24	22,65

Na rysunku 20 schematycznie pokazano sposób prowadzenia flotacji czyszczących. Koncentraty z tej flotacji poddano również skróconej analizie chemicznej. W tym celu trawiono odwa-

żone próbki w HCl, w przybliżeniu za talk uważając pozostałość po trawieniu. W przesączu po trawieniu oznaczano zawartość Fe_2O_3 .



Rys. 20. Schematyczne przedstawienie sposobu prowadzenia flotacji czyszczącej

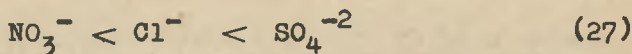
Do strat trawienia w HCl powstałych podczas rozpuszczania tlenków żelaza zaliczyć należy także takie minerały jak serpentynit, magnezyt oraz częściowo chloryty. W analizie optycznej w koncentracie I stwierdzono 71,47% ziarn przezroczystych oraz 17,50% ziarn o zabarwieniu żółtym (głównie talk zabarwiony limonitem) co w sumie daje około 88,97% talku. Opisaną uproszczoną metodą po trawieniu otrzymano, że koncentrat ten zawiera 87,12% talku i 3,44% Fe_2O_3 .

Wyniki doświadczeń mówią o zupełnie dobrej flotacji talku w roztworach soli. Potwierdzono i dla rudy talku gorszą flotowalność w roztworach azotanów.

Talk znajduje głównie zastosowanie do produkcji materiałów izolacyjnych. Z tego względu flotacja w roztworach soli może okazać się mało przydatna - w pełni jest jednak możliwa. Jednym z ważnych parametrów określających przydatność talku jest jego barwa. Powinna być biała. Otrzymane koncentraty talku posiadają barwę żółtą, czasami żółto-brunatną, stąd wątpliwe jest ich dalsze bezpośrednio wykorzystanie [84, 86].

6. Podsumowanie wyników flotacji minerałów o wysokiej naturalnej hydrofobowości w roztworach soli nieorganicznych

Przy flotacji wszystkich badanych minerałów potwierdzono znaną zależność, że najlepiej flotacja zachodzi w roztworach siarczanów, najgorzej w roztworach azotanów:



W.I. Klassen na podstawie prac Charlamowa zależność tę tłumaczy głównie różnymi zdolnościami pianotwórczymi tych soli. Jak to jednak widać z rysunku 216 w pracy Klassena i Mokrousova [9] różnice pianotwórczości pomiędzy tymi roztworami są bardzo małe, a często w ogóle problematyczne. Wiadomo, że anion siarczanowy ma znacznie wyższą energię hydratacji niż chlorkowy, a ten z kolei wyższą niż anion azotanowy. Zatem spośród nich anion siarczanowy w roztworach wodnych jest najbardziej hydratowany, podczas gdy anion chlorkowy według Samojłowa [41] wykazuje nawet tzw. hydratację ujemną. We wszystkich ostatnich pracach zgodnie z teorią Grahame'a przyjmuje się, że w warstwie podwójnej specyficznie mogą się adsorbować tylko aniony. Adsorpcja taka związana jest z ich dehydratacją. Można się zatem spodziewać, że adsorpcja taka o wiele bardziej jest prawdopodobna dla anionów NO_3^- i z kolei Cl^- niż SO_4^{-2} . Wniosek taki wynika również z bezpośrednich pomiarów wykonanych na elektrodach sporządzonych z antracytu [52, 57]. Zatem przyczyny różnej flotowalności minerałów hydrofobowych w roztworach siarczanów, chlorków i azotanów należy szukać w procesach adsorbcyjnych.

Reasumując można stwierdzić, że decydującym kierunkiem działania jonów w procesie solnej flotacji jest podwyższenie hydrofobowości powierzchni ziarn i wynika ono z wydzielenia się na powierzchni ziarn "zarodkowych" mikropecherzyków powietrza. Do efektu tego dochodzi w wyniku "odsłaniania" hydrofobowych powierzchni badanych minerałów i jest to tym wyraźniejsze im powierzchnie te posiadają wyższą hydrofobowość naturalną [71]. Może do tego dojść tak w wyniku adsorbowania się jonów [57] jak i jedynie zawężenia elektrycznej warstwy podwójnej przy wyższych stężeniach roztworu.

Działanie jonów w kierunku podwyższania pianotwórczości roztworów w sensie pian dwufazowych jest procesem ubocznym i pobawionym decydującego znaczenia. Wydaje się, że pienienie i powstawanie pian flotacyjnych (trójfazowych) w procesie solnej flotacji wyłącznie zależy od stanu powierzchni flotowanych ziarn. Flotacja taka aktywowana jest przez małe pęcherzyki wydzielające się na powierzchni ziarn.

W takim ujęciu stwierdzane przez wielu badaczy optimum na krzywych uzysk - stężenie roztworu i pogarszanie się czasami flotacji przy zbyt wysokich stężeniach, należałoby tłumaczyć uzupełniającą przy takich stężeniach adsorpcją jonów określających potencjał. Efekt taki jest dobrze znany i opisany w wielu pracach Głazmana poświęconych koagulacji koloidów liofobowych [87].

IV. FLOTACJA SOLNA

Z RÓWNOCZESNYM ZASTOSOWANIEM TYPOWYCH KOLEKTORÓW ORGANICZNYCH

1. Wstęp

Jedną z najciekawszych prac poświęconych badaniom działania odczynników apolarnych w procesie flotacji jest publikacja Taubmana i Janowej [88]. Należy uważać, że w pracy tej ostatecznie został udowodniony zupełnie inny mechanizm działania tego rodzaju odczynników (inny od działania związków rozpuszczalnych w wodzie). Dalszemu precyzowaniu teoretycznych podstaw tego procesu poświęcono ostatnio również bardzo ciekawą pracę zbiorową [89].

Zupełnie ogólnie, odczynniki zbierające można podzielić na rozpuszczalne w wodzie - a zatem w procesie flotacyjnym występujące w postaci wodnych roztworów, oraz na związki w wodzie nierozpuszczalne - biorące udział w procesie flotacji w postaci emulsji.

Mechanizm działania pierwszych można nazwać adsorpcyjnym. Określa go równanie Gibbsa zgodnie z którym

$$- d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 \quad (28)$$

σ - napięcie na granicy faz,

Γ - adsorpcja,

μ - potencjał chemiczny substancji adsorbowanej.

Swobodną energię układów dyspersyjnych można opisać dobrze znanym równaniem:

$$F = \sigma \cdot S \quad (29)$$

S - powierzchnia fazy rozproszonej.

Zatem adsorpcja związków powierzchniowo-czynnych podwyższająca swobodną energię układu flotacyjnego, zwiększa "zapas" energii swobodnej takiego układu. Proces taki można by przyrównać do ładowania, zwiększa on więc dążność układu do samorzutnego rozładowania zapasu energii a może to zająć jedynie przez zmniejszenie powierzchni fazy rozproszonej (flokulacja lub flotacja)

Proces adsorpcji zwiększający hydrofobowość a zatem różnicę polarności faz jest pozornie sprzeczny z zasadami termodynamiki bo zachodzi samorzutnie i w efekcie prowadzi do wzrostu swobodnej energii układu. Jak to jednak wykazał P.A. Rebinder

[69] proces taki jest tylko wtedy możliwy gdy spełniony jest warunek:

$$\Delta\sigma = \sigma_{R\text{-woda}} - \sigma_{S\text{-woda}} - E \leq 0 \quad (30)$$

- $\sigma_{R\text{-woda}}$ - napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe - ciecz po adsorpcji zbieracza,
 $\sigma_{S\text{-woda}}$ - napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe - ciecz przed adsorpcją,
 E - energia wiązania drobiny zbieracza z powierzchnią minerału.

Na tej podstawie Rebinder doszedł do wniosku, że kolektory chemisorbuja się na powierzchni minerałów. Już chociażby tylko dlatego można przypuszczać, że mechanizm działania apolarnych nierozpuszczalnych w wodzie węglowodorów musi być zupełnie inny - trudno bowiem wyobrazić sobie dla nich możliwość chemisorpcji. Można natomiast przypuszczać, że działanie takie może zachodzić samorzutnie, bo zgodnie z równaniem (29) towarzyszy mu zmniejszenie powierzchni fazy rozproszonej. Za fazę tę należy w tym przypadku rozumieć ziarna mineralne oraz kropelki emulsji nierozpuszczalnego kolektora. Zatem działanie to polega na przytwierdzeniu się kropelek emulsji do powierzchni ziarn.

Na podstawie prac Dieriagina i Duchina [23] można podać wzór określający optymalną wielkość kropelek emulsji w procesie flotacji [90].

$$b_k = \frac{g}{\sqrt{48}} \sqrt{\frac{\nu \nu}{g \cdot \Delta \gamma \cdot a}} \quad (31)$$

a - promień ziarna,

$\Delta \gamma$ - różnica gęstości odczynnika apolarnego i wody, reszta oznaczeń jak w równaniu (6).

W wodzie dla $\Delta \gamma = 0,1 \text{ G/cm}^3$

$$b_k = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{a}} \quad \text{i dla } a = 0,1 \text{ cm}, \quad b_k \cong 4,4$$

Przy flotacji minerałów z natury hydrofobowych stosuje się zbieracze apolarne. Wynika to z tego, że zbieracze takie można używać tylko do flotacji minerałów już wykazujących małą naturalną zwilżalność powierzchni [91]. Zbieracze te popularnie

nazywa się olejami. Można do nich zaliczyć produkty destylacji smoły węglowej (np. olej średni) lub ropy naftowej (np. nafta).

Badanie wpływu soli nieorganicznych na działanie kolektorów przy flotacji omawianych minerałów ograniczy się zatem przede wszystkim do badania wpływu elektrolitów na działanie odczynników apolarnych.

Wpływ elektrolitów nieorganicznych na działanie związków powierzchniowo-czynnych rozpuszczalnych w wodzie jest zagadnieniem zupełnie innym i zostanie tu omówiony jedynie w bardzo ograniczonym zakresie [92].

2. Solna flotacja węgla z równoczesnym użyciem typowych kolektorów

Zagadnieniem tym po raz pierwszy zaczęła się zajmować M.G. Eliaszewicz [93].

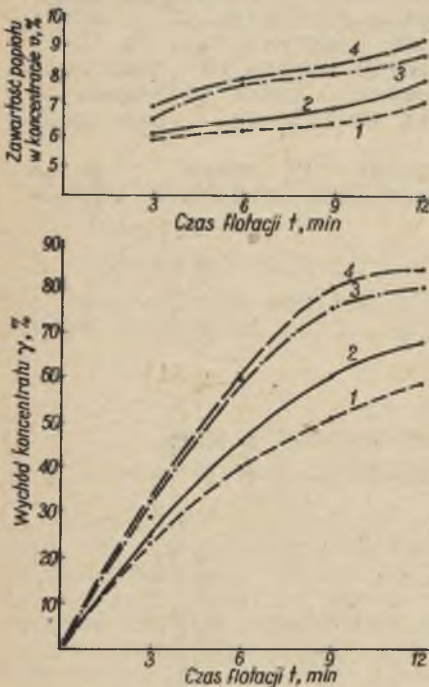
Własne początkowe badania - omówione w tej części pracy - prowadzono z próbami węgla z kopalni "1 Maja". Ich wyniki zostały już częściowo opublikowane [94, 95].

Analizę węgla stosowanego do doświadczeń podano poniżej (próbka w stanie powietrzno-suchym).

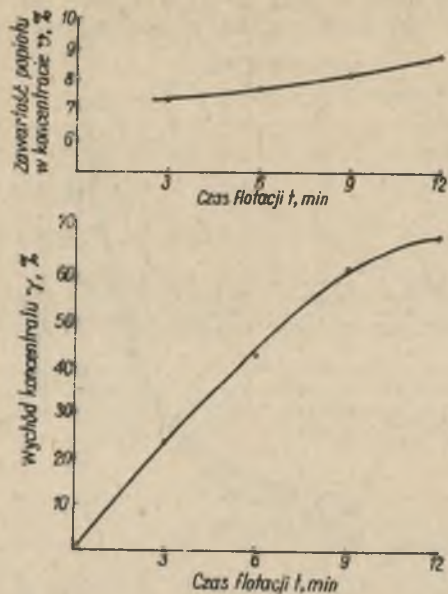
Zawartość wilgoci, %	1,2
Zawartość popiołu, %	17,70
Zawartość cz. lotnych, %	25,0
Wartość opałowa, Kcal/kg	6500
Liczba Rogi, LR	60
Klasa ziarnowa, mm	0,5

Doświadczenia prowadzono we flotowniku pneumatyczno-mechanicznym o pojemności 1,5 litra przy użyciu nafty lub niskofenolowego oleju średniego. Zaęszczenie nadawy 1 cz. stała: 3 cz. wody.

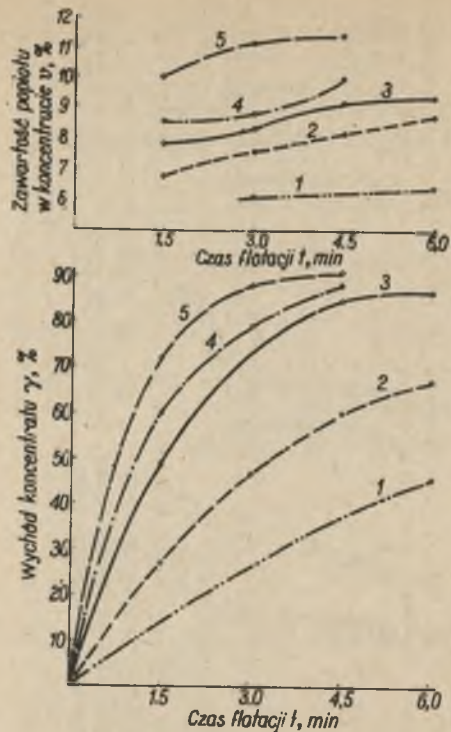
Na rysunku 21 pokazano wyniki flotacji badanego węgla przy użyciu oleju średniego oraz nafty. Doświadczenia te prowadzono w wodzie kranowej. Na rysunku 22, 23 i 24 podano wpływ stężenia roztworu NaCl na flotację tego węgla przy użyciu nafty (400 g/t) oraz oleju średniego 300 g/t. Na ry-



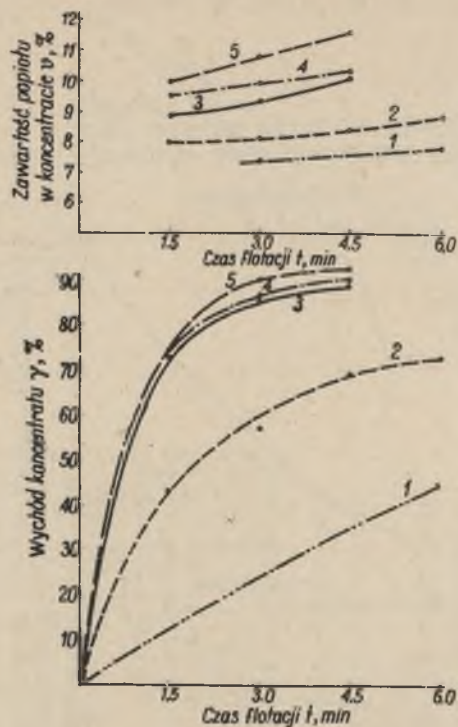
Rys. 21. Flotacja frakcjonowana węgla przy różnej ilości niskofenolowego oleju średniego: 1 - 200 g/t, 2 - 300 g/t, 3 - 400 g/t, 4 - 500g/t



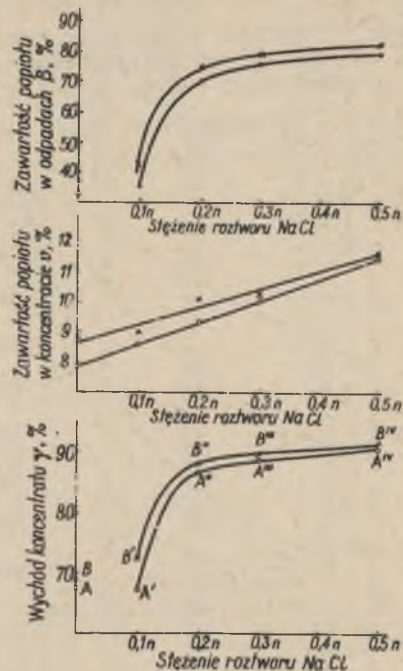
Rys. 22. Flotacja frakcjonowana węgla przy użyciu ropy w ilości 400 g/t



Rys. 23. Flotacja węgla przy użyciu oleju niskofenowego (300 g/t) w roztworach NaCl o różnym stężeniu. 1-woda kranowa, 2-0,1n NaCl, 3-0,2n NaCl, 4-0,3n NaCl, 5-0,5 n NaCl



Rys. 24 Flotacja węgla przy użyciu nafty (400 g/t) w roztworach NaCl. 1 - woda kranowa, 2- 0,1n NaCl, 3 - 0,2n NaCl, 4 - 0,3 n NaCl, 5 - 0,5n NaCl



Rys. 25. Optymalne wyniki flotacji węgla przy użyciu oleju niskofenolowego (A) w ilości 300 g/t lub nafty (B) w ilości 400 g/t w roztworach NaCl o różnych stężeniach [95]

sunku 25 zebrano razem zasadnicze wyniki omawianej tu serii doświadczeń.

Z rysunku 21 widać, że zwiększenie ilości zbieracza zwiększa jedynie uzysk nie zmieniając w zasadzie prędkości flotacji. Natomiast wyniki na rysunkach 22-25 wykazują, że podwyższeniu stężenia roztworu NaCl aż do 0,5 n ciągle towarzyszy znaczny wzrost prędkości flotacji. Ciągłe zatem nawet przy tak dużych stężeniach elektrolitu zachodzą jakieś zmiany w budowie elektrycznej warstwy podwójnej. Zjawisko to jest analogiczne do opisanej tu wcześniej solnej flotacji. Sole wpływają na hydrofobowość powierzchni węgla zmieniają się zatem wtedy i warunki działania odczynnika apolarnego. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że najbardziej korzystne dla rozpatrywanego przypadku są roztwory około 0,2 n.

W doświadczeniach tu opisanych - jak to widać z rysunków - otrzymano koncentraty, które przy wyższych stężeniach soli proporcjonalnie zawierały coraz to więcej popiołu. Dla wyjaśnienia przyczyn podwyższenia zawartości popiołu w koncentracie przy prowadzeniu flotacji w roztworach soli przeprowadzono dodatkowe obserwacje. Użyto do nich próbkę węgla koksującego typu 35 z kopalni "Gliwice". Uziarnienie - 0,75 mm, zawartość popiołu średnio 31%. Flotację prowadzono w tej samej co poprzednio maszynie laboratoryjnej przy zagęszczeniu nadawy jak 1:5.

Tablica IV

Lp.	Odczynnik	Czas min.	Wychód γ , %	$\Sigma \gamma$, %	Popiół λ , %	Popiół w konc. ν , %
1	Nafta	1,5	13,4	13,4	11,2	11,2
	300 g/t	1,5	17,0	30,0	10,11	10,59
	H ₂ O destyl.	3	10,0	40,4	19,9	12,9
2	Nafta	1,5	21,6	21,6	10,38	10,38
	600 g/t	1,5	22,0	43,6	8,91	9,61
	H ₂ O destyl.	3	7,9	51,5	23,81	11,9
3	Nafta	1,5	42,5	42,5	10,60	10,6
	480 g/t	1,5	11,4	53,9	17,72	12,1
	0,1 n NaCl	3	12,1	66,0	20,72	13,7
4	Nafta	1,5	66,6	66,6	14,43	14,43
	480 g/t	1,5	9,5	76,1	22,84	15,21
	0,2 n NaCl	2	3,0	79,1	40,60	16,05
5	Nafta	1,5	68,4	68,4	20,38	20,38
	480 g/t	1,5	12,7	81,1	31,50	22,12
	0,4 n NaCl	1	1,6	82,7	58,31	22,8
6	0,3 n NaCl	1,5	69	69	17,18	17,18
		1	9,5	78,5	47,93	20,91
		1	6,0	84,5	58,87	23,6
7	0,5 n NaCl	1,5	71,3	71,3	19,8	19,8
		1	8,5	79,8	46,15	22,85
		1	3,2	83,0	60,35	24,3

60% odczynnika apolarnego dodawano przed rozpoczęciem doświadczenia, dwukrotnie po 20% w czasie flotacji. Równocześnie w czasie wykonywania doświadczeń flotacyjnych wagowo określano zawartość wody w produkcie pianowym. Wyniki doświadczeń przedstawiono w tablicach IV i V oraz na rysunkach 26, 27, 28 i 29.

Tablica V

Analiza odpadów (dalszy ciąg tablicy IV)

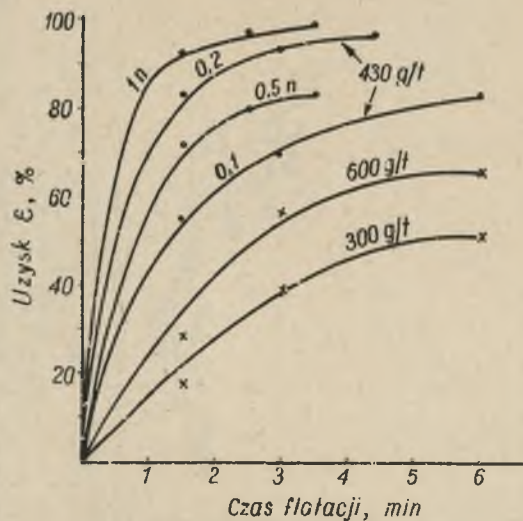
Lp.	Łączny czas flotacji, min.	Wychód odpad., %	w t y m:			
			klady + 0,2 mm		klasy - 0,2 mm	
			wych. %	pop. %	wych. %	pop. %
1	6	59,6	38,2	37,72	21,4	74,37
2	6	48,5	28,8	42,99	19,3	89,24
3	6	34,0	17,3	39,19	16,7	84,15
4	5	20,9	7,3	71,41	13,6	87,31
5	4	17,3	6,3	78,20	11,0	88,06
6	3,5	15,5	6,8	69,65	8,7	87,80
7	3,5	17,0	8,3	70,06	8,7	87,96

Widać z nich, że wprowadzenie odczynników apolarnych przy flotowaniu w roztworach solnych zmniejsza zawartość wody w produkcie pianowym. Koncentraty z solnej flotacji są bardziej uodnionone od koncentratów z flotacji odczynnikami apolarnymi. Przy solnej flotacji, przy tych samych uzyskach otrzymuje się bardziej wysokopopiołowe koncentraty.

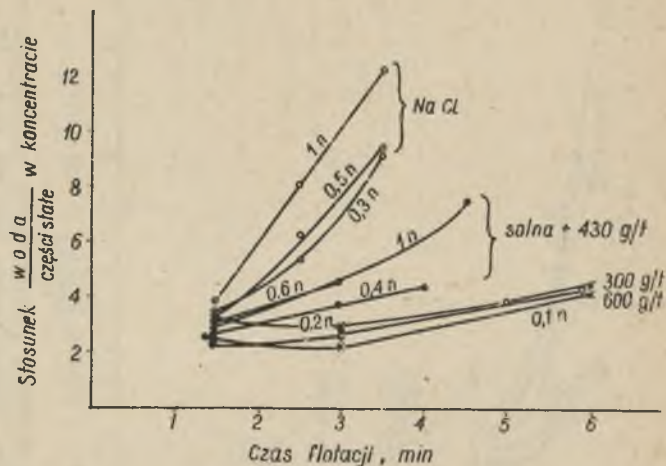
Z drugiej strony widać, że flotacja w roztworach solnych zachodzi o wiele bardziej intensywnie. Takie gwałtowne wynoszenie i powstawania aeroflokul sprzyja czysto mechanicznemu wynoszeniu z wielką ilością koncentratu również i cząstek ilastych. Właśnie w tym należy się głównie doszukiwać powodów podniesienia zawartości popiołów w koncentracie. Potwierdzałoby to poglądy Klassena i Tichonowa, którzy zwrócili uwagę na to, że wynoszenie przez pęcherzyki większej ilości wody sprzyja mechanicznemu unoszeniu razem z wodą szczególnie koloidalnych cząstek ilastych [95].

Odpady z przedstawionych flotacji rozdzielono na klasę +0,2 mm i - 0,2 mm. Zawartość popiołu w tych klasach przedstawiono w tablicy V i na rysunku 30. Wyniki te wyraźnie pokazują - co należy uznać za rzecz zupełnie nową - że zwiększenie stężenia NaCl przede wszystkim poprawia flotację ziarn dużych.

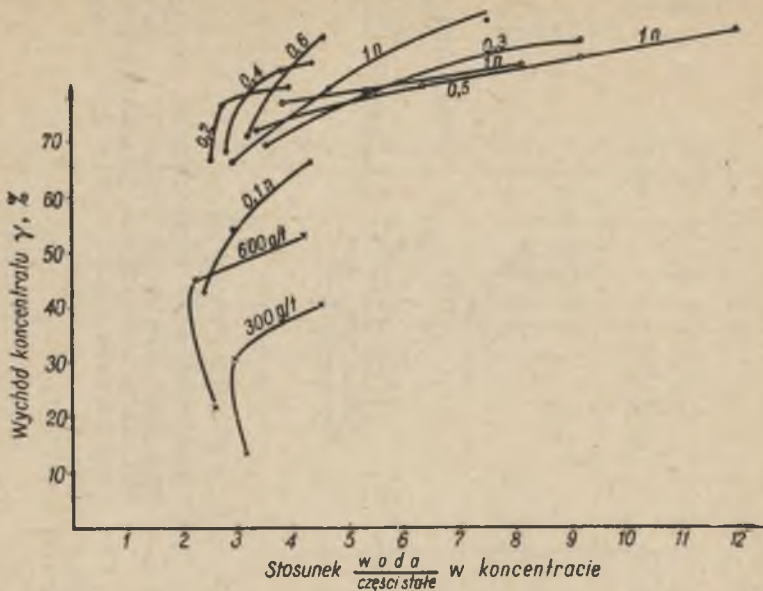
W omówionych dotychczas doswiadczeniach flotowano węgiel z kopalni "Gliwice". Ze względu na swoją bardzo łatwą wzbogacalność nie był to najszcześliwiej dobrany obiekt doświadczeń. Do dalszych użyto węgla koksującego z kopalni "Słupiec" na Dolnym Śląsku. Węgiel ten jest o wiele trudniej wzbogacalny od węgla z kopalni "Gliwice". Przez zmielenie grubych sortymentów



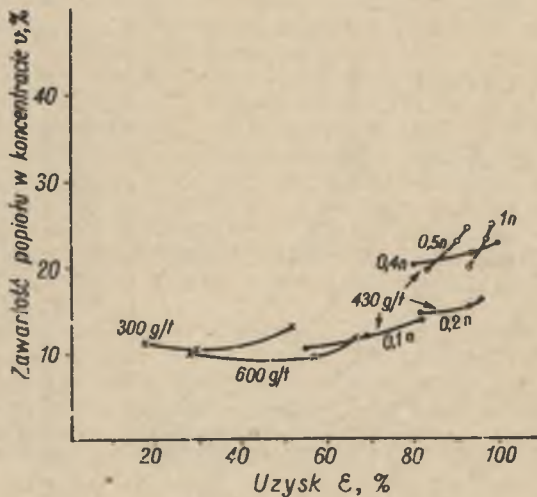
Rys. 26 Flotacja frakcjonowana węgla koksującego z kop. "Gliwice" przy użyciu nafty i NaCl —x— nafta, —●— nafta + NaCl, —○— tylko NaCl



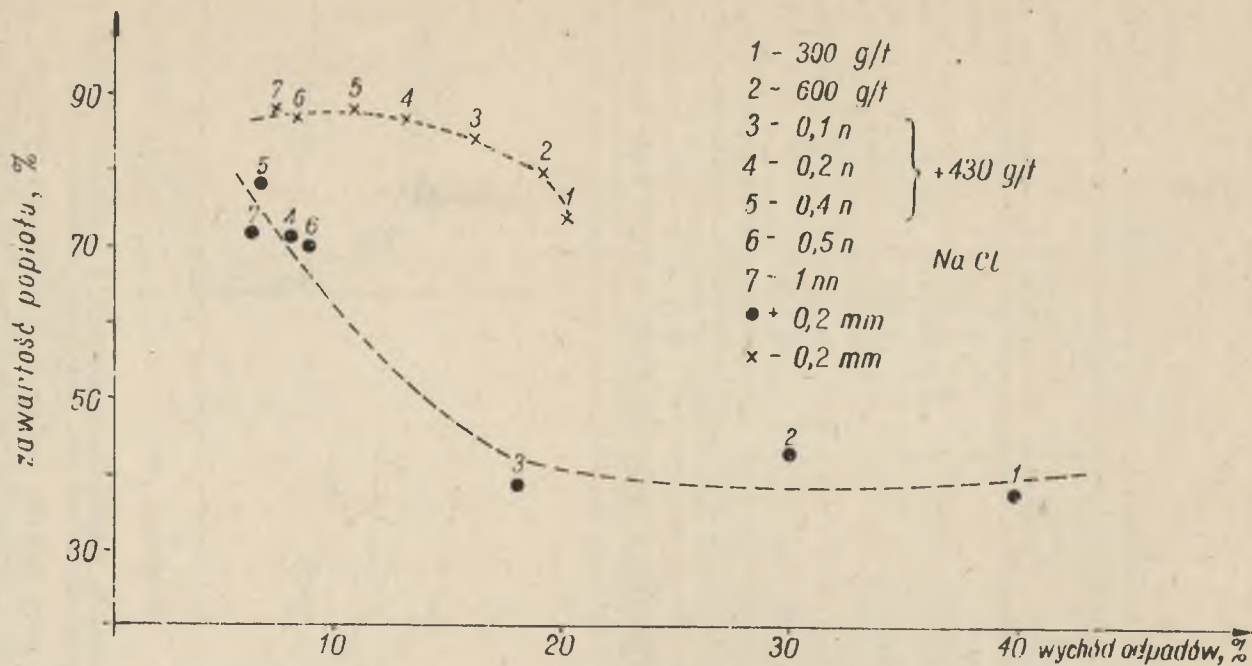
Rys. 27. Zawartość wody w produkcie pianowym przy flotacji węgla z kop. "Gliwice". Maszynka pneumatyczno-mechaniczna. Oznaczenia jak na rys. 26



Rys. 28. Zawartość wody w produktach pianowych w zależności od wychodu. Oznaczenia jak na rys. 26



Rys. 29. Zawartość popiołu w koncentraty w zależności od uzysku. Oznaczenia jak na rys. 26



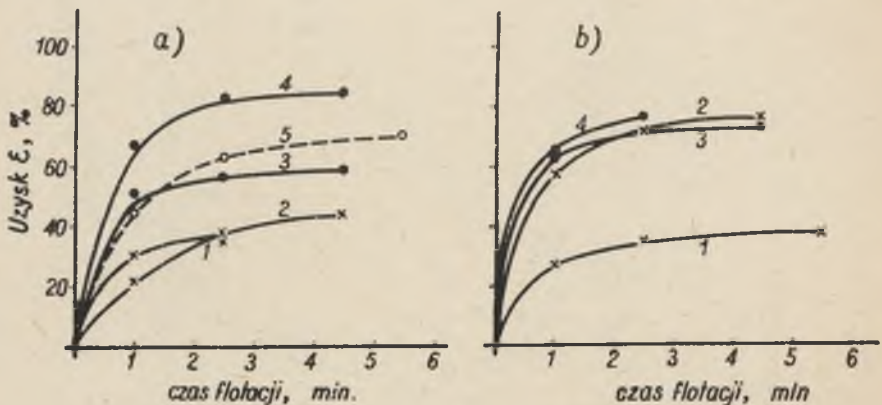
Rys. 30. Wychody w odpadach klasy - 0,2 mm i + 0,2 mm i zawartość w nich popiołu. Oznaczenia jak na rys. 26

otrzymano klasę - 2 mm o zawartości popiołu średnio 36%. Doświadczenia prowadzono w 1-litrowym flotowniku subaeracyjnym przy zagęszczeniu nadawy jak 1:5. Skład ziarnowy próby węgla użytego do doświadczeń przedstawiono w tablicy VI.

Tablica VI
Skład ziarnowy próby węgla z kop. "Słupiec"

Klasa mm	Wychód γ %	Zaw. pop. %
+ 2	3,15	43,64
2 - 1,5	8,15	45,06
1,5 - 1,02	17,07	48,82
1,02 - 0,55	27,36	37,94
0,55 - 0,2	19,41	31,01
0,2 - 0,075	13,13	31,92
- 0,075	11,37	38,03

Wyniki doświadczeń w tablicach VII i VIII oraz na rysunkach 31-33.



Rys. 31. Flotacja węgla koksującego z kopalni "Słupiec" o uziarnieniu 2-0 mm. Maszynka subaeracyjna

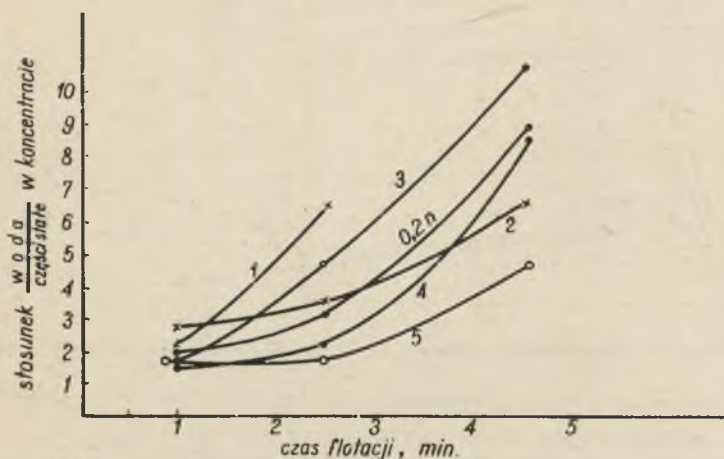
- a) przy użyciu nafty w ilości: 1 - 300 g/t, 2-600 g/t
3 - 300 g/t + 0,1n NaCl, 4 - 300 g/t + 0,4n NaCl,
5 - 0,4 n NaCl.
- b) przy użyciu oleju średniego: 1 - 340 g/t, 2 - 680 g/t,
3 - 340 g/t + 0,2 n NaCl, 4 - 340 g/t + 0,4 n NaCl.

Doświadczenia potwierdziły (patrz tabl. VIII a również tabl. V), że zwiększenie stężenia NaCl w roztworze przede wszystkim poprawia flotację ziarn dużych (+ 0,2 mm) ilość klas najdrobniejszych (- 0,2 mm) w odpadach prawie zupełnie się przy tym nie zmienia.

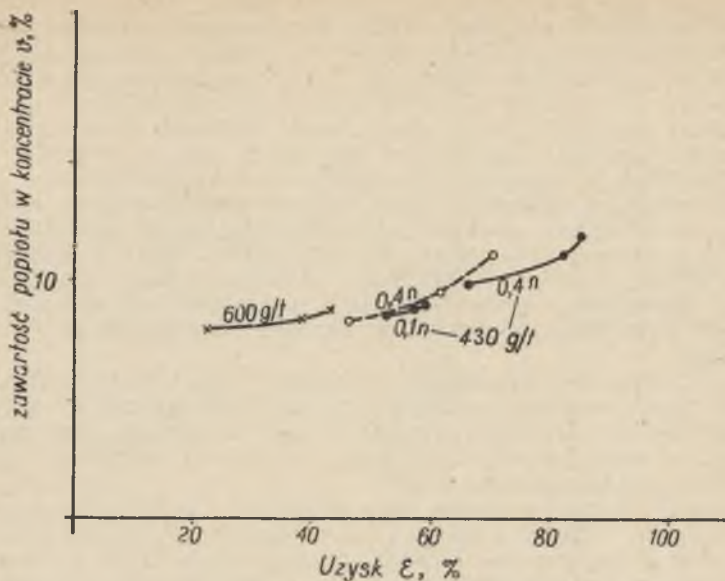
Jak można się było tego spodziewać podczas flotacji w maszynie subaeracyjnej otrzymano znacznie lepsze wyniki niż w doświadczeniach w maszynie pneumatyczno-mechanicznej. Jak to widać zwiększenie stężenia soli bardzo gwałtownie aktywizuje flotację. W maszynie pneumatyczno-mechanicznej zachodzi wtedy mechaniczne wynoszenie substancji płonnych wraz z koncentratem i z dużą ilością wody. W maszynie subaeracyjnej możliwości takie są mniejsze. Równocześnie w maszynie tej wydziela się duża ilość powietrza z roztworu co jest szczególnie korzystne dla procesu.

Na marginesie doświadczeń, których wyniki przedstawiono na rysunkach 26-30 należy podkreślić, że dość wysokie zapozielenie koncentratów wynikało również z reżimu pracy pneumatyczno-mechanicznej maszynki flotacyjnej, w której powietrze podawano dodatkowo pod ciśnieniem.

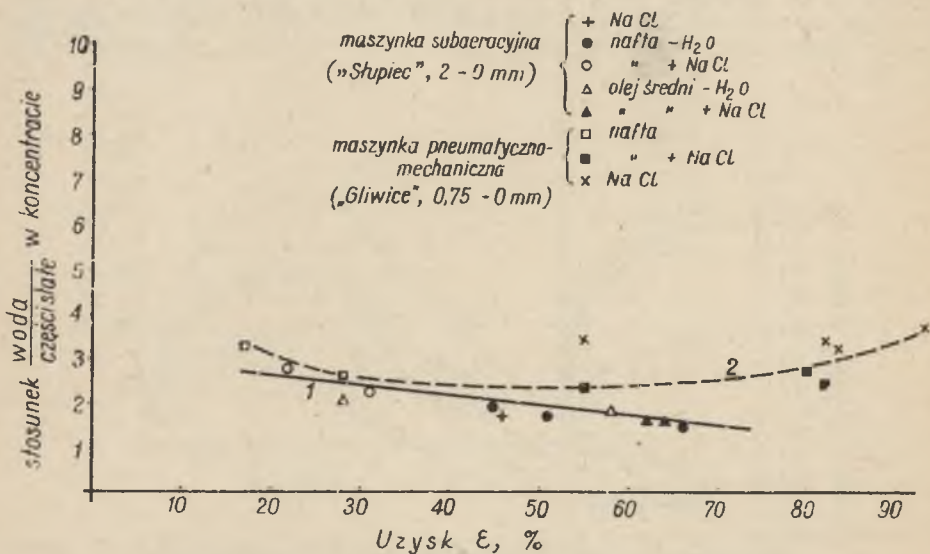
Porównanie wyników pracy obu maszynek flotacyjnych pokazano na rysunku 34. Widać z niego, że koncentraty po pierwszej minucie flotacji są zawsze bardziej uwodnione przy flotacji w maszynie pneumatyczno-mechanicznej. Zwiększenie stężenia roztworu soli w maszynie subaeracyjnej prowadzi jednostajnie do otrzymywania coraz bardziej zagregowanych produktów pianowych, zawierających bardzo mało wody. Porównania te wykazują - co również jest rzeczą nową - że ma się tu do czynienia z tzw. flotacją aeroflokulacyjną. Wg Bergera charakteryzuje się ona między innymi bardzo mało uwodnionymi produktami pianowymi [97, 98, 99].



Rys. 32. Zawartość wody w koncentraty przy flotacji węgla z kopalni "Słupiec" przy użyciu nafty i NaCl. Oznaczenia jak na rysunku 31a



Rys. 33. Zawartość popiołu w koncentratkach przy flotacji węgla z kop. "Słupiec" w zależności od uzysku. Oznaczenia jak na rysunku 31a



Rys. 34. Zawartość wody w I koncentracie w zależności od uzysku przy prowadzeniu flotacji w maszynie subaeracyjnej (1) i pneumatyczno-mechanicznej (2)

1 - klasa, 2 - 0 mm, 2 - klasa 0,75 - 0 mm

Wyniki flotacji węgla koksującego z kopalni "Słupiec"
o uziarnieniu 2 - 0 mm (maszynka subaeracyjna)

Lp.	Odczynnik	Czas, min.	Wych. γ , %	$\Sigma \gamma$ %,	Pop. λ , %	Pop.w konc. δ , %	Uzysk, ϵ , %
1	Nafta	1	21,75	21,75	7,93	7,93	31,3
	300 g/t H ₂ O	1,5	4,25	26,0	11,31	8,5	37,2
2	Nafta	1	15,25	15,25	7,86	7,86	21,9
	600 g/t H ₂ O	1,5 2	11,5 3,25	26,75 30,0	9,08 13,85	8,38 8,98	38,3 42,7
3	Nafta	1	36,25	36,25	8,84	8,84	51,6
	300 g/t 0,1n NaCl	1,5 2	4,5 0,85	40,65 41,50	13,31 29,66	9,36 9,77	57,6 58,6
4	Nafta	1	31,75	31,75	8,60	8,60	45,3
	300 g/t 0,2n NaCl	1,5 2	5,75 2,5	37,50 40,0	10,62 19,92	8,91 9,59	53,4 56,5
5	Nafta	1	47,75	47,75	10,61	10,61	66,7
	300 g/t 0,4n NaCl	1,5 2	11,75 1,35	59,50 60,85	13,74 34,79	11,23 11,75	82,5 83,9
6	0,4n NaCl	1	32,5	32,5	8,76	8,76	46,3
		1,5 3	11,75 6,25	44,25 50,50	10,6 20,67	9,24 10,86	62,7 70,5
7	Olej śr.	1	19,5	19,5	6,72	6,72	28,4
	340 g/t H ₂ O	1,5 3	5,6 1,75	24,5 26,25	10,15 21,19	7,42 8,34	35,4 37,6
8	Olej śr.	1	42,0	42,0	10,61	10,61	58,6
	680 g/t H ₂ O	1,5 2	11,75 2,0	53,75 55,75	16,62 25,31	11,92 12,40	74,0 76,3
9	Olej śr.	1	44,0	44,0	9,47	9,47	62,2
	340 g/t 0,2n NaCl	1,5 2	7,5 1,65	51,5 53,15	14,18 30,63	10,16 10,79	72,6 74,4
10	Olej śr.	1	46,75	46,75	11,57	11,57	64,5
	340 g/t 0,4n NaCl	1,5	8,5	55,25	13,56	11,88	76,2
11	Olej sosnowy	1	38,75	38,75	9,66	9,66	54,7
		1,5 1,5	14,5 4,25	53,25 57,50	12,34 18,60	10,39 10,99	74,5 80,5

Analiza odpadów z flotacji węgla z kopalni "Słupiec"
(dc. tablicy VII)

Lp	Odczynnik	Łączny czas flot. min	Wychód odpa- dów %	w t y m			
				klasy + 0,2 mm wychód %	popiół %	klasy - 0,2 mm wychód %	popiół %
1	Nafta 300 g/t H ₂ O	2,5	71,25	60,5	48,51	10,75	68,99
2	Nafta 600 g/t H ₂ O	5,5	67,5	58	46,99	9,5	71,72
3	Nafta 300 g/t 0,1n NaCl	4,5	55,75	45	55,53	10,75	76,16
4	Nafta 300 g/t 0,2n NaCl	4,5	57,0	48,25	53,99	8,75	81,39
5	Nafta 300 g/t 0,4n NaCl	4,5	40,75	33,0	72,91	7,75	89,30
6	0,4n NaCl	5,5	47,0	39	59,01	8	88,83
7	Olej średni 340 g/t, H ₂ O	5,5	71,25	58,25	43,87	13,0	68,0
8	Olej średni 680 g/t H ₂ O	4,5	42,5	34,75	68,11	7,75	88,77
9	Olej średni 340 g/t 0,2n NaCl	4,5	46,0	37,5	62,23	8,5	88,71
10	Olej średni 340 g/t 0,4n NaCl	2,5	40,5	32,25	69,16	8,25	89,23
11	Olej sosnowy H ₂ O	4	39,75	32,0	68,10	7,75	88,38

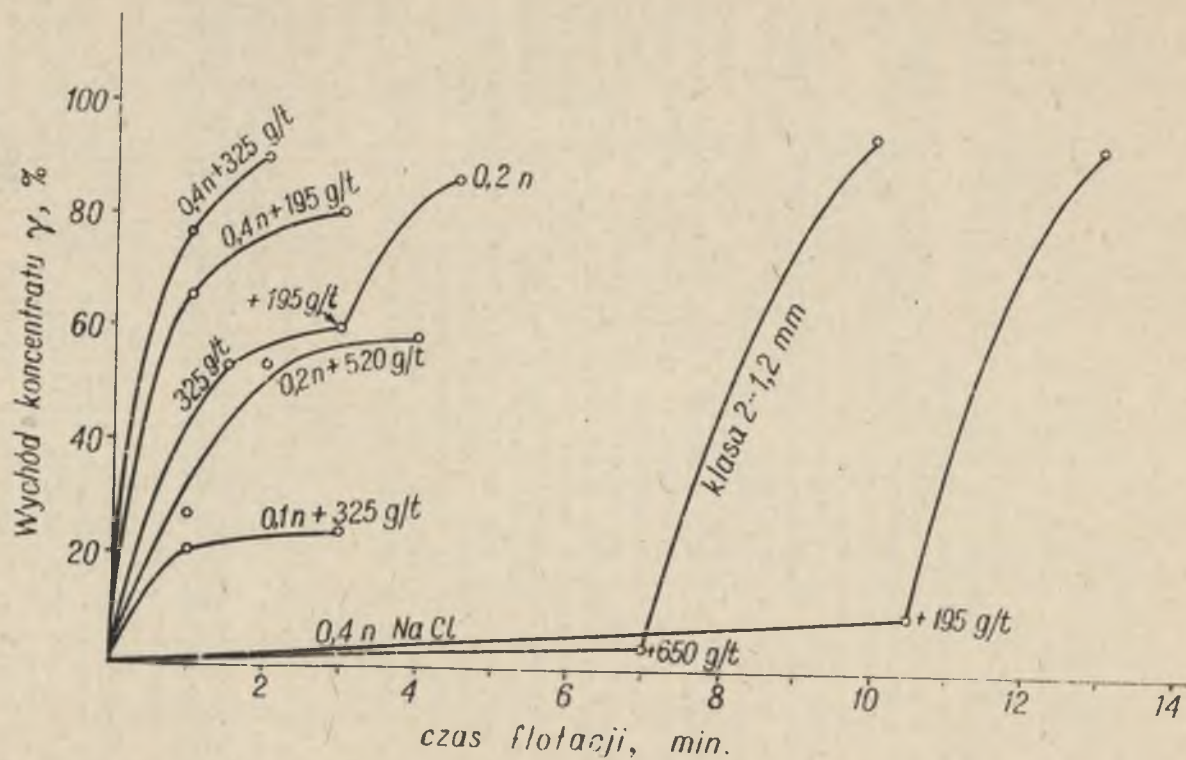
Otrzymane wyniki wykazują również, że celowa jest specjalna konstrukcja flotowników subaeracyjnych dla takiego procesu [100].

Z rysunku 26 i 31a można również wywnioskować, że węgle koksujące dobrze flotują w roztworach soli nieorganicznych i bez dodatku kolektorów apolarnych. Z rysunków tych widać, że przy flotowaniu jedynie w roztworze solnym otrzymuje się wyniki nie wiele gorsze. Stąd można by wyciągnąć wniosek, że podczas flotacji np. naftą w roztworach NaCl obserwujemy nałożenie się działania soli i nafty, a nie aktywujący wpływ soli na działanie nafty. Dokładniejsza analiza przedstawionych wyników potwierdza jednak, że chodzi tu rzeczywiście o altywizację działania odczynnika apolarnego.

Zgodnie z warunkiem flotacyjnej równowagi P.A.Rebindera [2] podwyższenie górnej granicy wielkości flotowanych ziarn możliwe jest przy zwiększeniu sił przychepności ziarn do pęcherzyków. I tak np. zwiększenie rozmiaru ziarn około 1,5 raza, wymaga zwiększenia sił przychepiania 3-8 razy. Wiadomo, że właśnie odczynniki apolarne zwiększają siły przychepiania pęcherzyka do ziarna mineralnego [101]. Tymczasem jak widać z rys. 30 zawartość dużych ziarn węglowych w odpadach przy 600 g/t nafty jest znacznie wyższa niż przy 480 g/t wtedy gdy proces zachodzi w 0,1 n roztworze NaCl. Prowadzenie procesu w 0,2 n NaCl powoduje już całkowite wyflotowanie ziarn największych. Tak więc z przedstawionych wyników widać, że działanie soli polega nie tylko na zwiększeniu prędkości przytwierdzenia się kropelek nafty do ziarn węgla, ale i na jakimś dodatkowym efekcie powodującym lepszą flotację również i ziarn bardzo dużych nawet przy niższych rozchodach odczynników apolarnych. Wszyscy autorzy obserwujący flotację ziarn dużych podkreślają znaczenie wydzielania się na ich powierzchni wielu bardzo małych pęcherzyków [102, 45]. Należy zatem przypuszczać, że i w tym przypadku właśnie ten proces odgrywa wielką rolę. W poprzednim rozdziale wykazano już, że podwyższenie stężenia soli nieorganicznych w roztworze, w którym flotuje węgiel sprzyja takiemu zjawisku.

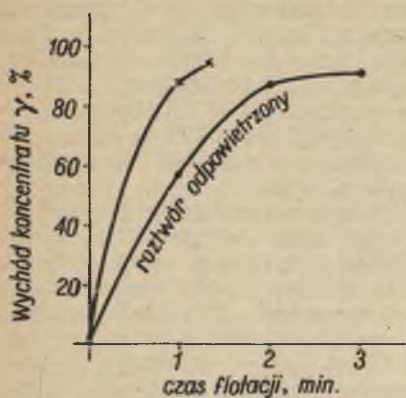
W celu wyjaśnienia tego zagadnienia flotowano niskopopiołowy węgiel gazowo-koksujący z Zakładu w Zaborzu o uziarnieniu 1,2-0,6 mm w 1-litrowej maszynie subaeracyjnej. Zageszczenie nadawy przyjęto jak i poprzednio 1:5. Uziarnienie badanego węgla tak dobrano, że prawie zupełnie nie flotował on w danych warunkach ani przy użyciu samej nafty, ani w 0,4 n roztworze NaCl. Natomiast flotuje doskonale wtedy, gdy wprowadzi się naftę i równocześnie roztwór NaCl.

Z rys. 35, na którym przedstawiono wyniki tych doświadczeń widać, że wychód koncentratu i prędkość flotacji rosną przy stosowaniu bardziej stężonych roztworów NaCl i 325 g/t nafty. Widać również, że przy danych stężeniach NaCl w roztworze optymalne są pewne określone ilości nafty, zbyt duże prowadzą do gorszych wyników. Zwiększenie stężenia NaCl prowadzi w przypadku flotacji bardzo czystego, bezpopiołowego węgla do otrzymania mniej uwodnionych produktów pianowych. Jest to efekt analogiczny do zaobserwowanego przy flotowaniu w tej samej maszynie węgla z kopalni "Słupiec" (rys. 31-33).



Rys. 35. Flotacja niskopopiołowego węgla gazowo-koksującego o uziarnieniu 1,2-0,6 mm przy użyciu nafty i NaCl. Maszynka subaeracyjna o poj. 1 l

Na rys. 36. przedstawiono wyniki flotacji tego samego bezpopiołowego węgla w 0,4 n roztworze NaCl przy równoczesnym



użyciu 325 g/t nafty. Jedno z przedstawionych doświadczeń przeprowadzono w roztworze, który przez około 4 godziny intensywnie odpowietrzano przez podłączenie naczynia z tym roztworem do pompy próżniowej. Doświadczenie to miało zupełnie jakościowy charakter jednak jego wyniki doskonale potwierdziły rolę powietrza rozpuszczonego w roztworze w badanym procesie. Flotacja w roztworze częściowo pozbawionym rozpuszczonych gazów zachodziła o wiele mniej intensywnie i to również przemawia za tym, że zaobserwowany proces jest tzw. flotacją aeroflokulacyjną ponieważ w nim rola "zarodkowych" pęcherzyków powietrza na powierzchni ziarn jest szczególnie duża.

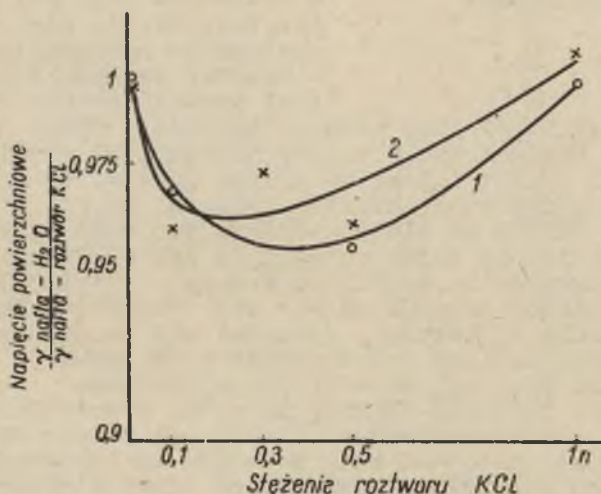
Rys. 36. Wpływ ilości rozpuszczonego w roztworze powietrza na flotację. Węgiel bezpopiołowy, klasa 1,2-0,6 mm, 325 g/t nafty + 0,4n NaCl, 2 - roztwór odpowietrzony

We wcześniejszych pracach [94 95, 103] przedstawiono tu zjawiska tłumaczono jedynie bardziej sprzyjającymi warunkami w roztworze soli niż H_2O dla przytwierdzenia się kropelki odczynnika apolarnego do powierzchni ziarna. Zjawisko to jest analogiczne do procesu ko-

agulacji lub wg Dieriagina heterokoagulacji [104]. Zgodnie ze Smoluchowskim należy przyjąć, że różnica pomiędzy koagulacją szybką i powolną polega na tym, że w pierwszym przypadku każde zderzenie cząstek prowadzi do ich trwałego zczepienia, w drugim do efektu takiego prowadzi tylko część zderzeń. Analogicznie można podejść do zagadnienia kinetyki flotacji. Po założeniu, że flotować mogą tylko te ziarna minerału do których przytwierdziła się wcześniej kropelka emulsji odczynnika apolarnego, dochodzi się do wniosku, że właśnie efektywność takiego przytwierdzenia decyduje o prędkości flotacji. Można przyjąć, że kropelki apolarnego odczynnika praktycznie nie będą się łączyły ze sobą. W ostatnich pracach wykazano, że prawdopodobieństwo flokulacji małych cząstek pomiędzy sobą jest około 400 razy mniejsze od prawdopodobieństwa flokulacji tych cząstek na powierzchni ziarn większych 105. Zatem tak jak wg Smoluchowskiego stężenie elektrolitu powoduje przejście od koagulacji powolnej do szybkiej, w rozpatrywanym przypadku elektrolit zmieniając ciśnienie rozklinowujące warstewki hydratacyjnej ziarna zmienia prawdopodobieństwo przytwierdzenia się kropli emulsji do ziarna, a zatem i prawdopodobieństwo przytwierdzenia się pęcherzyka powietrza do ziarna mineralnego.

Wszystkie dane wskazują na to, że zwiększenie stężenia elektrolitu zwiększa rzeczywiście możliwość przytwierdzenia się kropelki emulsji odczynnika do powierzchni węgla. Równocześnie jak wykazują to pomiary napięcia powierzchniowego na granicy odczynnik apolarny-roztwór wodny (patrz rys. 37) łatwiej zachodzi wtedy emulgowanie odczynnika apolarnego. Mimo wszystko jednak takie tłumaczenie zjawiska nie wydaje się słuszne. Bezpośrednie obserwacje wykazują, że nie chodzi tu o flotację pojedynczych ziarn poszczególnymi pęcherzykami powietrza, ale że ma się tu do czynienia z gwałtowną flotacją całych zespołów składających się z wielu sflokulowanych ziarn.

Według Tomlinsona i Fleminga [106] różnica pomiędzy flotacją skrzepowaną a swobodną zależy od tego czy jest ona kontrolowana przez koncentrację pęcherzyków powietrza czy przez koncentrację ziarn mineralnych. W początkowym stadium, kiedy występuje niedostatek powierzchni pęcherzyków, wydajność, prędkość procesu określana jest tylko przez ilość pęcherzyków powietrza w mętach, a zatem przez stałą maszynki flotacyjnej w danych warunkach doświadczenia. Zatem jeżeli podwyższeniu stężenia roztworu NaCl towarzyszy od początku o wiele intensywniejszy przebieg procesu to wniosek można z tego wyciągnąć tylko jeden, że pęcherzyki powietrza są wtedy bardziej "naładowane", ich powierzchnia jest lepiej wykorzystana. Żeby to sobie uzmysłowić należy przeanalizować sposób przeprowadzania omawianych tu doświadczeń.



Rys. 37. Wpływ KCl na napięcie powierzchniowe na granicy faz nafta - roztwór wodny i olej sosnowy - roztwór wodny

Wszystkie doświadczenia flotacyjne prowadzone w ten sposób, że odważoną próbkę węgla mieszano z danym roztworem NaCl, prze-

lewano go następnie do flotownika i mieszano przez minutę bez dostępu powietrza. Następnie dodawano odczynnik apolarny, mieszano jeszcze minutę, otwierano zawór odcinający dopływ powietrza i rozpoczynano odbieranie koncentratu. Z chwilą otwarcia dopływu powietrza prawie od razu bardzo gwałtownie wypływała na powierzchnię duża ilość aerofloku tworząc na powierzchni guby kożuch. Przy różnych stężeniach soli te początkowe gwałtownie flotujące ilości są różne. Wyniki przedstawione na rysunkach 32 i 34 wykazują, że równocześnie przy zwiększeniu stężenia NaCl otrzymuje się bardziej "suche" produkty pianowe. Wszystkie te dane wskazują przekonująco, że mamy tu do czynienia z flotacją aeroflokulacyjną.

Berger i Klassen piszą [98], że aeroflokulacyjnej flotacji sprzyja możliwie maksymalna hydrofobizacja powierzchni ziarn oraz bardzo słabe mieszanie w maszynie uniemożliwiające rozbijanie powstałych aeroflokuł. Wyniki tu omówione potwierdzają taki wniosek. Produkty pianowe takiej flotacji są bardzo mało uwodnione i zawierają od 1 do 1,5 części wody na 1 część ciała stałego. Procesowi bardzo "pomaga" wydzielanie się gazów z rozтворów na powierzchni ziarn. Powstające przy tym piany są nietrwałe i bardzo wygodne w dalszym stadium procesu na zakładzie przeróbczym. Już chociażby na tej podstawie widać, że proces taki ma wiele korzyści w stosunku do flotacji prowadzonej sposobem klasycznym przy pomocy odczynników powierzchniowo-czynnych.

Porównanie wyników z przeprowadzonych doświadczeń z badaniami Bergera i Klassena nad flotacją aeroflokulacyjną wskazuje na to, że stosowanie odczynników apolarnych w roztworach zasolonych przy flotacji węgla, prowadzi właśnie do flotacji aeroflokulacyjnej. Zjawisko to należy uznać za zupełnie nowe. Można wtedy, jak się okazuje, zupełnie łatwo podnieść górną granicę wielkości flotowanych ziarn do około 2mm. Małe są wtedy rozchody odczynników apolarnych, znacznie większa prędkość flotacji przy dobrej selektywności. Jedynym koniecznym do spełnienia warunkiem jest stosowanie przy takiej flotacji maszyn subaeracyjnych (a chyba jeszcze lepiej próżniowych). Korzystne jest dosycanie mętów powietrzem.

W swoich badaniach prowadzonych z rudami (fosforyty, galena, beryl, tantalit oraz węgiel Berger i Klassen wspominają, że sole nieorganiczne wpływają niekorzystnie na proces flotacji aeroflokulacyjnej. Ten ich sąd w przypadku flotacji węgla należy uznać za całkiem niesłuszny.

Wyniki otrzymane w tym etapie prac potwierdzają mechanizm działania elektrolitów przy flotacji minerałów o naturalnej hydrofobowości przedstawiony w poprzednim rozdziale.

3. Solna flotacja rodzimej siarki z równoczesnym użyciem ko- lektorów organicznych

Całą serię prac wykonanych w pracowniach prof. A. Waksmundzkiego i poświęconych flotacji tarnobrzeskiej rudy siarkowej opublikował J. Barcicki. W pracach tych badał on głównie wpływ emulgowania nafty na wyniki flotacji, badał również działanie terpentyny. W jednej z ostatnich publikacji [108]

zajmował się również badaniem solnej flotacji tej samej rudy siarkowej przy równoczesnym zastosowaniu nafty.

Pierwszym i zasadniczym wnioskiem jaki można wyciągnąć z tych prac to możliwość zmniejszenia rozchodu nafty z około 450 - 600 g/t do 100-150 g/t przy flotowaniu w 1,5-3% roztworach soli nieorganicznych. Równocześnie autorowi tych badań udało się przy tym zupełnie wyeliminować terpentynę. Stwierdzono mniej więcej taką samą aktywność flotacyjną różnych soli z tym, że w zasadzie badano jedynie chlorki (np. NaCl, MgCl₂, CaCl₂). W przeliczeniu na NaCl roztwór 3% odpowiada w przybliżeniu 0,5 - n.

Badając tylko flotację w roztworach soli J. Barcicki w cytowanej pracy stwierdził, że w 3% roztworze NaCl można otrzymać przy flotacji rudy marglistej koncentraty o uzysku około 70%, przy 4-4,5% roztworach uzysk siarki dochodzi do 78%. Przy flotacji rudy ilastej w 3% roztworach uzyski S wynosiły tylko około 25%. W omawianych badaniach flotowano klasę ziarnową 0,315-0,071 mm.

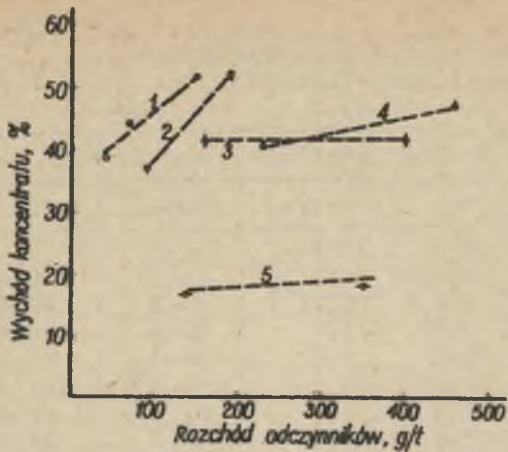
Na rysunku 18 pokazano wyniki własnych badań solnej flotacji "uśrednionej" próby rudy siarkowej z Piaseczna o uziarnieniu 0,5-0 mm. Wyniki te są nieco lepsze od uzyskanych przez J. Barcickiego, ale w zasadzie bardzo podobne.

Zastosowanie przez Barcickiego nafty przy flotacji siarki w roztworach elektrolitów pozwoliło na polepszenie wyników w stosunku do flotacji tylko w elektrolitach, a równocześnie można było wtedy kilkakrotnie zmniejszyć zużycie nafty. Jest to efekt zupełnie analogiczny do uzyskanego przy flotacji węgla. Możliwość całkowitego przy tym wyeliminowania terpentyny, związku głównie pianotwórczego, skłoniła Barcickiego do wysunięcia przypuszczenia - zgodnie z ogólnie panującymi poglądami, że rolę tę spełniają w tym procesie sole. Na podstawie obserwacji poczynionych przy flotacji węgla należy przypuszczać, że i w tym przypadku wzrost pianotwórczości mętów przy przejściu do roztworów bardziej stężonych jest wynikiem głównie rosnącej hydrofobowości powierzchni ziarn. Jak się okazuje piany flotacyjne trójfazowe, w tym przypadku zupełnie nie można przyrównywać do pian dwufazowych. Wyniki Barcickiego wskazują na to, że i w przypadku flotacji rudy siarkowej odczynnikami apolarnymi w roztworach elektrolitów ma się do czynienia z procesem flotacji aeroflokulacyjnej. Przemawia za tym możliwość wyeliminowania terpentyny i zasapienia jej tak "pianotwórczymi" związkami jak np. NaCl.

4. Solna flotacja rudy talkowej z równoczesnym użyciem kolektorów organicznych

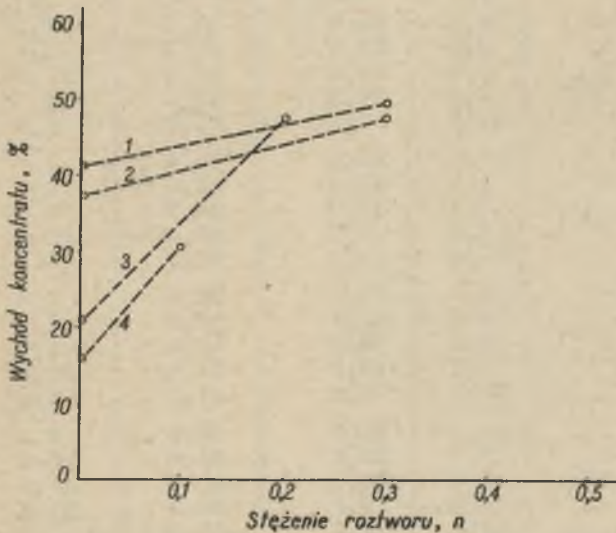
Opisaną w poprzednim rozdziale rudę talkową (tablica II i III) flotowano również i przy użyciu kolektorów organicznych. Wyniki przedstawiono na rysunkach 38 i 39 i w tablicy IX.

Do doświadczeń przedstawionych na rys. 39 użyta różne odczynniki organiczne, flotację prowadzono w wodzie destylowanej. Doświadczenia wykazują, że do flotacji talku wystarczają zni-



Rys. 38. Flotacja rudy talkowej w wodzie kranowej przy użyciu różnych odczynników organicznych

1 - terpeneol, 2 - olej sosnowy, 3 - ksylenol, 4 - olej średni, 5 - nafta



Rys. 39. Flotacja rudy talkowej w roztworach różnych soli (flotacja solna) oraz z równoczesnym użyciem odczynników organicznych

1 - roztwory NaCl i ksylenol 160 g/t, 2 - roztwory NaCl i terpeneol 37,5 g/t, 3 - roztwory NaCl i nafta 280 g/t, 4 - roztwory NaCl i nafta 140 g/t

Wyniki analizy optycznej produktów
z flotacji rudy talkowej

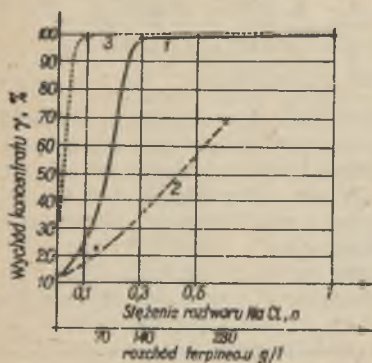
Produkty flotacji	odczynniki	wychód konc. %	zawartość ziarn /% wag/ o zabarw.:			
			przejrz.	żółte	brunatne	czarne
K - I		35,6	49,7	24,3	9,6	16,4
K - II	terpi-	5,25	43,9	33,0	12,0	11,1
K - III	neol	2,1	29,1	35,3	20,9	14,7
K - IV	75 g/t	1,45	19,8	40,5	28,0	11,8
odpady		55,6	5,5	37,1	30,5	28,9
K - I	terpi-	38,55	42,1	32,8	11,3	13,9
K - II	neol	5,9	33,6	32,6	20,4	13,5
K - III		3,3	31,0	37,7	20,6	10,7
K - IV	150 g/t	2,1	13,1	57,4	19,4	10,1
odpady		48,5	6,0	40,3	31,0	22,7
K - I	ksyle-	35,8	52,3	31,3	10,8	5,6
K - II	neol	1,4	40,6	33,6	17,0	8,8
K - III		1,6	39,7	34,8	15,2	10,3
K - IV	160 g/t	1,2	27,1	35,6	22,1	15,2
odpady		59,1	4,4	38,2	38,7	26,6
K - I	ksyle-	30,4	46,6	36,7	11,0	5,7
K - II	neol	8,4	39,6	36,4	13,5	10,5
K - III		3,7	34,9	38,9	19,7	6,5
K - IV	160 g/t	4,2	27,1	40,6	22,5	9,8
odpady	+ 0,3 n NaCl	51,8	7,8	35,5	30,2	26,5
K - I		12,7	52,9	30,6	7,8	8,7
K - II	nafta	3,4	45,2	37,8	11,6	5,4
K - III		2,7	35,5	38,7	18,4	7,4
K - IV	280 g/t	1,8	25,5	45,3	17,6	11,5
odpady		19,5	10,4	42,4	25,8	21,8
K - I	nafta	30,7	50,5	32,6	6,7	10,3
K - II		4,8	43,1	33,6	14,1	9,2
K - III	280 g/t	2,6	28,2	50,5	14,7	6,7
K - IV	+ 0,2 n	2,7	22,6	37,6	22,9	16,8
odpady	NaCl	59,3	9,6	41,2	25,4	22,9
K - I	jak	22,5	71,5	17,5	7,2	3,8
K - II	na	7,0	35,6	31,8	26,0	6,5
K - III	rys.20	15,4	23,0	30,8	37,3	8,9
K - IV		16,5	10,2	24,5	51,7	13,6
odpady		38,6	6,0	17,6	58,0	17,6

komo małe ilości powierzchniowo-czynnej odczynników pianotwórczych. Przy użyciu terpineolu w ilościach 37,5 g/t otrzymuje się już 40% wychody koncentratu. Zwiększenie zużycia terpineolu do 150 g/t prowadzi do otrzymania około 50% wychodów. Podobnie działa ksylenol w ilości 100-200 g/t. Związek ten również należy głównie uważać za pianotwórczy. Natomiast bardzo niskie wychody otrzymuje się w przypadku stosowania nafty. Zwiększenie dwukrotnie jej ilości ze 140 do 280 g/t zwiększa wychód koncentratu jedynie z około 16% do 21%. Prowadzenie flotacji przy użyciu nafty - typowego odczynnika apolarnego - w roztworach NaCl gwałtownie zwiększa wychody koncentratu. Równocześnie maleje wtedy nieco "czystość" koncentratu (tablica IX).

Poczynione obserwacje pozwalają na wyciągnięcie kilku bardzo istotnych wniosków. Wyniki otrzymane z naftą jak i w przypadku flotacji siarki mogłyby wskazywać na pianotwórcze działanie elektrolitów, jednak obserwacje poczynione wcześniej i przeanalizowane w poprzednich rozdziałach nakazują dopatrywać się i w tym przypadku wzrostu pianotwórczości w sensie pian trójfazowych, głównie ze względu na specyficzny wzrost hydrofobowości powierzchni ziarn. Wyniki otrzymane przy użyciu terpineolu w roztworach zasolonych raczej potwierdzają taki wniosek, bowiem jak wiadomo ze szczegółowych badań [109] wzrost stężenia soli powoduje gwałtowne obniżenie pianotwórczego działania terpineolu. Zatem jeżeli się przyjmie, że talk jest dostatecznie hydrofobowy i że do jego flotacji potrzeba jedynie związków pianotwórczych, to wprowadzenie obok terpineolu również i NaCl zmniejszającego gwałtownie pianotwórcze działanie terpineolu powinno pogorszyć flotację. Tymczasem nic takiego nie następuje. W roztworach soli flotacja zachodzi nawet nieco

lepiej - hydrofobizujące działanie soli zwiększające stabilność pian trójfazowych równowagi pogarszające się pienienie terpineolu. Wyniki te potwierdzają również badania nad flotowalnością spektralnie czystego elektrodowego grafitu (patrz rys. 40).

Flotacja przy użyciu nafty w roztworach soli zachodzi wyraźnie lepiej. Zatem pianotwórczość w sensie zdolności do tworzenia pian trójfazowych jest i w tym przypadku wyraźnie podnoszona przez sole nieorganiczne. Może to zachodzić w wyniku hydrofobizującego działania tych soli na powierzchnię talku jak również w wyniku zwiększonej adsorpcji terpineolu (patrz następny rozdział). Jest to zatem - jak można przypuszczać zjawisko analogiczne do zaobserwowanych tak przy flotacji rodzimej siarki jak i węgla kamiennych.



Rys. 40. Wyniki flotacji grafitu:

1-solna flotacja, 2-flot. przy użyciu terpineolu, 3-solna flot. + terpineol 140 g/t.
Klasa - 0,1 mm

5. Mechanizm aktywującego działania soli na flotację minerałów hydrofobowych odczynnikami apolarnymi

S.I. Krochin [110] wyprowadził równanie charakteryzujące hydrofobowość powierzchni mineralnej w wodzie (i w mętach flocyjnych). Równanie to ma następującą postać:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{olej-gaz}} \cdot \cos \theta_1 - \sigma_{\text{olej-woda}} \cdot \cos \theta_2}{\sigma_{\text{gaz-woda}}} \quad (32)$$

θ - graniczny kąt zwilżania kropli wody na powierzchni minerału (w powietrzu),

θ_1, θ_2 - graniczne kąty zwilżania wytworzone przez kroplę odczynnika apolarnego odpowiednio w powietrzu i w wodzie,

$\cos \theta_1$ zwykle ≈ 1 .

Z analizy tego równania wynika, że stopień hydrofobowości powierzchni ziarn mineralnych w wodzie określany jest głównie przez wartość $\sigma_{\text{olej-woda}} \cdot \cos \theta_2$. Z pomiarów Krochina wynika, że dla związków apolarnych $\sigma_{\text{ol.-woda}} > \sigma_{\text{ol.-gaz}}$, dla związków silnie powierzchniowo-czynnych takich jak np. olej sosnowy czy kwas olejowy występuje zależność odwrotna $\sigma_{\text{gaz-olej}} > \sigma_{\text{ol.-woda}}$. Z danych eksperymentalnych wiadomo, że przy wzroście stężenia elektrolitu liniowo wzrasta $\sigma_{\text{gaz-woda}}$, a równocześnie maleje

$\sigma_{\text{olej-woda}}$ (rys. 37). Nie zaobserwowano przy tym jakichś istotnych zmian θ_2 , należy się jednak spodziewać, że $\cos \theta_2$ również wtedy nieco maleje. Z tego wynika, że przy wzroście stężenia soli do około 0,5 n rośnie nieznacznie $\cos \theta$, a zatem maleje θ . Polepszenie flotacji odczynnikami apolarnymi przy wprowadzeniu elektrolitów nieorganicznych nie wynika więc z jakiego istotnego wzrostu hydrofobowości wyrażonego wielkością θ a zatem musi ono wynikać z jakichś innych efektów.

Wzrost translacyjnego ruchu cząsteczek wody w pobliżu powierzchni i obniżanie takiej powierzchni z bariery energetycznej (dla minerałów hydrofobowych ma ona głównie charakter elektrostatyczny) - jak to wykazano w rozdziale II - umożliwia wydzielanie się powietrza z roztworu na powierzchni ziarn minerałów hydrofobowych w postaci małych pęcherzyków. Obecność takich pęcherzyków "zarodkowych" na powierzchni zupełnie zmienia warunki działania odczynników apolarnych. Zgodnie z ostatnimi badaniami, odczynnik apolarny tworzy błyskawicznie obwódkę na granicy kontaktowania się trzech faz: powietrza, wody i ciała stałego [91]. Schematycznie przedstawiono to na rys. 41. Właśnie wtedy - jak wykazują obliczenia [111] - następuje największy wzrost siły przyczepiania ziarna do pęcherzyka. Z rys. 35

widać, że optymalne przy flotacji są raczej wysokie stężenia soli i pewne określone ilości nafty. Zbyt duże ilości nafty wpływają nawet ujemnie na flotację, o wiele ważniejsze okazało się odpowiednio wysokie stężenie roztworu soli. Zatem efektywność działania odczynnika apolarnego zwiększa przede wszystkim pokrycie powierzchni przez mikropecherzki i w efekcie prowadzi to do flotacji aeroflokulacyjnej. Na tym właśnie polega aktywujący wpływ soli nieorganicznych na działanie odczynników apolarnych przy flotacji minerałów hydrofobowych.



Rys. 41. Mechanizm działania odczynników apolarnych w procesie flotacji

V. WSTĘPNE DANE Z BADAŃ NAD FLOTACJĄ INNYCH MINERAŁÓW W ROZTWORACH O PODWYŻSZONYM STĘŻENIU SOLI NIEORGANICZNYCH

1. Doświadczenia flotacyjne

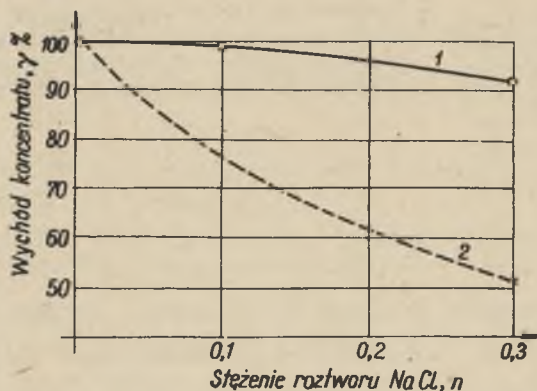
Pomiary wykonane w tej części pracy należy uznać za początkowy etap badania wpływu elektrolitów nieorganicznych na flotację różnych minerałów, a zatem nie tylko minerałów z natury hydrofobowych.

W badaniach tych flotowano czysty kwarc (uziarnienie - 0,1 mm) oraz chalkozyn sztucznie otrzymany na drodze metalurgicznej [92]. Jak to wynika z prac R. Bortla [112] chalkozyn sztuczny posiada zupełnie podobne własności powierzchniowe do chalkozynu naturalnego. Badania rentgenograficzne wykazują nawet jego bardziej prawidłową budowę krystalograficzną. Minerale były mielone w młynie agatowym, było to konieczne ze względu na możliwość zanieczyszczenia żelazem. Doświadczenia flotacyjne wykonywano w małym flotowniku subaeracyjnym o pojemności 70 cm³. Do flotacji brano 5 g naważki minerałów. Flotację prowadzono w świeżej, jednokrotnie destylowanej wodzie.

Kwarc flotowano octanem pierwszorzędowej oktadecyloaminy, dodając kroplami roztwór terpineolu do odpowiedniego pienienia (we wszystkich doświadczeniach stosowano te same ilości terpineolu). Dla otrzymania pH = 8 dodawano 0,1 n NaOH. 2 n NaCl wprowadzano dopiero po mieszanii kwarcu z wodą destylowaną i odpowiednią ilością odczynników. Produkt pianowy odbierano przez 6 minut.

Wyniki flotacji w zależności od stężenia roztworu NaCl pokazuje rys. 42. Widać z niego, że przy wysokich rozchodach aminy (600 g/t) wpływ soli na flotację jest bardzo nieznaczny.

Ten depresujący wpływ widać dopiero wyraźnie przy niższych ilościach aminy. Wyniki te potwierdzili ostatnio G.Y. Onoda i D.W. Fuersteanu [113] w pracy ogłoszonej na VII Międzynarodowym Kongresie Przeróbki Mechanicznej Rud w Nowym Jorku. Doszli oni również do wniosku, że sole nieorganiczne pogarszają flotację kwarcu tylko nie wysokich koncentracjach zbieracza. Według nich działanie depresujące jest mniejsze dla amin o większej ilości atomów węgla w cząsteczce.



Rys. 42. Wyniki flotacji kwarcu.

1 - octan oktadecyloaminy 600 g/t, 2 - ten sam odczynnik
400 g/t

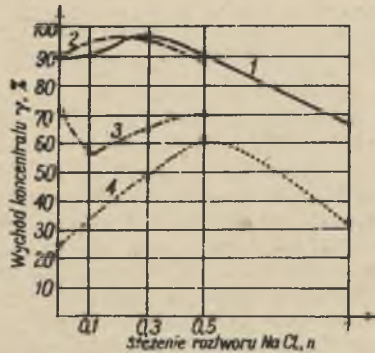
Zagadnieniem tym zajmował się także G.S. Strelcyn [114]. W konferencji Chemii Koloidów w Odessie podał on, że rozpoczynając od stężeń 0,005 n wszystkie badane elektrolity nieorganiczne zwiększały hydrofobowość powierzchni kwarcu. Udało mu się nawet przeprowadzić - co wygląda trochę nieprawdopodobnie - solną flotację kwarcu o uziarnieniu 0,07-0,1 mm. Równocześnie utrzymuje on, że wyraźnie rośnie hydrofobowość dopiero przy koncentracjach około 1n.

M.A. Ejgeles [5, str. 307] pisząc, że Charłamowowi nie udało się flotować w roztworach soli takich minerałów jak kalcyt (- 0,124 mm), piryt (- 0,124 mm), galena (- 0,124 mm) czy molibdenit (- 0,2 mm) przyznaje, że w bardziej stężonych roztworach proces flotacji zachodzi zupełnie inaczej. Przede wszystkim dla flotacji w takich warunkach konieczne jest odpowiednio drobne zmielenie minerału. W poniżej przytoczonej tabelicy X zaczerpniętej z cytowanej monografii Ejgelesa widać, że w roztworach NaCl i CaCl₂ możliwa jest nawet flotacja kwarcu przy użyciu takiego anionowego zbieracza jak olejan sodu. Biorąc pod uwagę fakt, że doświadczenia tak prowadzono żeby wykluczyć możliwość zanieczyszczenia kwarcu wielowartościowymi kationami - trudno wytłumaczyć na podstawie dotychczasowych prac opisane przez Ejgelesa zjawisko.

Flotacja kwarcu olejanem sodu
w roztworach elektrolitów [5]

Elektrolit	Koncentracja soli		pH	Olejan sodu g/t	Uzysk kwarcu ε, %
	g/l	mol/l			
-	-	-	6,1	50	0
-	-	-	6,3	400	0
-	-	-	6,9	800	0
NaCl	30	0,51	7,1	50	13,8
"	30	0,51	7,1	400	58,6
"	100	1,71	6,5	0	0
"	100	1,71	6,6	50	44,8
"	100	1,71	6,8	200	83,3
"	100	1,71	7,2	400	83,0
CaCl ₂	8,3	0,07	6,78	800	22,6
"	150	1,35	6,0	800	28,6
"	200	1,71	6,6	800	56,0

Na rys. 43 przedstawiono wyniki flotacji sztucznego chalkozynu w roztworach NaCl przy pH = 9. Doświadczenia prowadzono



Rys. 43. Wyniki flotacji chalkozynu

1 - 200 g/t ksantogenianu etylowego + 140 g/t terpineolu, 2 - 100 g/t ksant. etyl. + 140 g/t terpineolu, 3 - 50 g/t ksantegen etyl. + 140 g/t terpineolu, 4 - 100 g/t ksant. etylowego

w analogicznych warunkach jak flotację kwarcu (rys. 42). W wynikach tych zaskakuje korzystny wpływ pewnych niewysokich stężeń soli jak i jej wyraźne depresujący wpływ przy wyższych stężeniach (około 1n). Początkowo przypuszczano, że w 1 n roztworach NaCl może zachodzić desorpcja ksantogenianu z powierzchni chalkozynu. NaCl działałby zatem wtedy analogicznie jak Na_2S stosowany na podstawie badań Koniewa do desorpcji ksantogenianu przy flotacji kolektywnej rud siarczkowych. Jednak proste doświadczenia wykazały - że przyczyny pogorszenia się flotowalności chalkozynu w 1 n NaCl należy szukać gdzie indziej. Roztwór 1 n NaCl w maszynie flotacyjnej po pewnym czasie pokrywa się cienką warstwą nietrwałej piany. Dodatek kroplami nawet nieznacznej ilości ksantogenianu od razu powoduje wyraźne zażółcenie piany i jej zanik. Zatem chodzi tu o wysalanie nie posiadającego własności pianotwórczych ksantogenianu - co prowadzi do "gaszenia" piany. Przy stężeniach soli, przy których nie zachodzi jeszcze wysalanie ksantogenianu, flotacja w roztworach soli przebiega zupełnie dobrze. Widać to szczególnie wtedy gdy nie stosuje się terpineolu, którego pienienie w roztworach soli również jest znacznie gorsze [109].

Jeszcze dzisiaj trudno podać prawdopodobną hipotezę zaobserwowanych tu zjawisk. Badacze japońscy [115] mierząc potencjał elektrod z galeny i pirytu w roztworach różnych elektrolitów wykazali, że w KCl i NaCl nie zachodzą żadne istotne zmiany tego potencjału. Zaobserwowali natomiast co jest znane i z innych prac [116, 117, 118, 119], że w roztworach KCN, Na_2S , NaOH potencjał elektrody zmienia się wraz ze zmianą stężenia. Równoległe zachodzi wtedy zmiana flotowalności. Zatem widać wyraźnie, że nie można tu mówić ogólnie o wszystkich jonach nieorganicznych, nie można uogólniać warunków doświadczenia. Np. z ostatnich publikacji S. Ahmeda i A. van Cleave'a [120] wynika, że aktywujący wpływ jonów Ca^{++} na flotację kwarcu zbieraczami anionowymi przejawia się szczególnie wyraźnie dopiero przy pH 11-11,5. W.S. Charłamow [121] badając flotację martytu (tlenek żelaza) i kwarcu olejem talowym doszedł do przekonania, że sole jednowartościowych kationów (np. NaCl, NaNO_3) poprawiają nawet ten proces przy stężeniach do 0,25 n. Natomiast niekorzystnie, depresująco działały na flotację tych minerałów sole kationów wielowartościowych. Widać zatem wyraźnie, że w stosunku do pewnych minerałów niektóre jony mają specyficzne zdolności tworzenia związków kompleksowych lub chemisorbowania się.

Nie można więc wtedy opierać rozważań na fizycznej teorii koagulacji Dieriaquina nie uwzględniającej specyficznych zjawisk chemisorpcji. Zakładając jednak, że wszystkie minerały siarczkowe nie różnią się zbyt wiele swoimi własnościami, można przypuszczać, że wpływ NaCl na chalkozyn jest podobny jak w cytowanych badaniach [115] wpływ na galenę i piryt. Polepszenie flotacji chalkozynu przy pewnych stężeniach NaCl może zatem wynikać i ze wzrostu adsorpcji ksantogenianu wywołanej wysalającym działaniem elektrolitu [122] lub co również wydaje się możliwe - z podobnego działania soli jak przy flotacji minerałów hydrofobowych.

2. Wpływ elektrolitów nieorganicznych na własności roztworów związków powierzchniowo-czynnych

W procesie flotacji obok zbieraczy stosuje się również odczynniki pianotwórcze. Piana jest nieodłącznym elementem tego procesu. Odczynniki pianotwórcze (jak i niektóre zbieracze) są silnie powierzchniowo-czynnymi związkami organicznymi. Choć nie istnieje jeszcze kompletna teoria "pienienia" to z badań Bartscha [123] wiadomo, że powstawanie pian w przypadku związków dających w wodzie roztwory rzeczywiste, związane jest ze zdolnością takich związków do obniżania napięcia powierzchniowego. W wielu ostatnich pracach [124-129] udowodniono, że jonogenne związki organiczne wykazują wyraźne zmiany napięcia powierzchniowego przy zmianie stężeń elektrolitów nieorganicznych (rys. 44). Wynika to z tego, że związki te adsorbując się tworzą warstwki zjonizowane i dlatego ich adsorpcja w warstwie powierzchniowej jest niższa niżby to wynikało z klasycznych równań, np. równania Szyszkowskiego [126]. Przyczyną są siły elektrostatyczne odpychania pomiędzy zaadsorbowanymi organicznymi jonami. W takim przypadku wpływ elektrolitów polega na zmniejszeniu grubości atmosfery jonowej formułującej się przy zaadsorbowanej warstwie, co zmniejsza elektrostatyczną składową ciśnienia powierzchniowego i w efekcie zwiększając adsorpcję, obniża napięcie powierzchniowe roztworu [124-127]. Zatem wydaje się oczywiste, że sole nieorganiczne będą również wykazywały znaczny wpływ na własności pianotwórcze takich związków. Wpływ ten będzie jeszcze większy dla związków dających w wodzie roztwory koloidalne - ponieważ wprowadzenie obojętnych elektrolitów zmienia dodatkowo i ich stopień dyspersji [130].

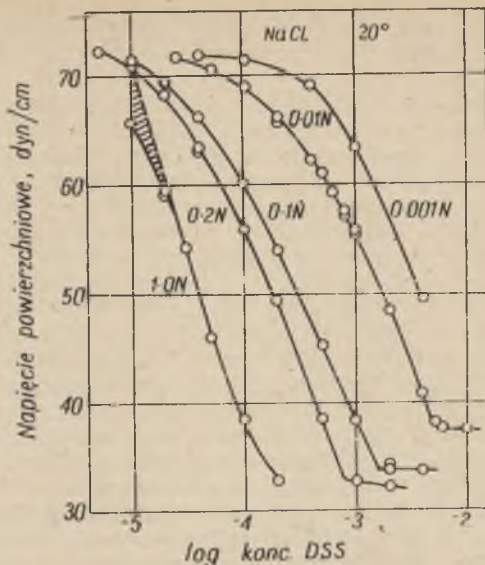
Badania prowadzone w swoim czasie z p-dodecylo-benzeno-sulfonianem sodu oraz z sulfsipolem (mieszanka estrów kwasu siarkowego i alkoholi decylowego i olejowego) potwierdzają takie wnioski (rys. 45 i 46).

Z rysunków tych widać, że przy pewnych niewysokich stężeniach soli roztwory tych związków wykazują najlepsze własności pianotwórcze. Doświadczenia potwierdzają, że jest to związane ze stanem koloidalnego roztworu tych związków, co między innymi określa siła jonowa roztworu.

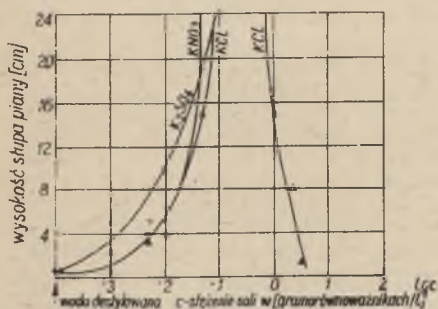
Z prac Daviesa [124-126] wynika, że nie spełniają klasycznych równań adsorpcyjnych jedynie zjonizowane związki powierzchniowo-czynne. Zatem należałoby się spodziewać, że takie związki jak np. terpineol powinny być "nieczułe" na zmianę stężenia elektrolitu. Tymczasem wcześniej przeprowadzone badania [109] jak i ostatnie pomiary pianotwórczych własności terpineolu wykonane przez J. Iskrę [131] wykazały, że zwiększenie stężenia soli również i w tym przypadku bardzo wyraźnie pogarsza te własności (rys. 47).

Istnieje szereg przypuszczeń i hipotez tłumaczących opisane zjawisko, żadna jednak nie wydaje się go tłumaczyć w sposób zupełnie przekonujący.

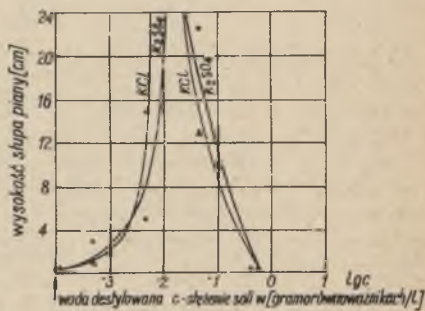
A.M. Koganowski i T.M. Rowińska [132] powołując się na badania Goarda i Rideala podają, że sole zwiększają adsorpcję fenoli z wodnych roztworów ponieważ wiążąc pewną ilość wody



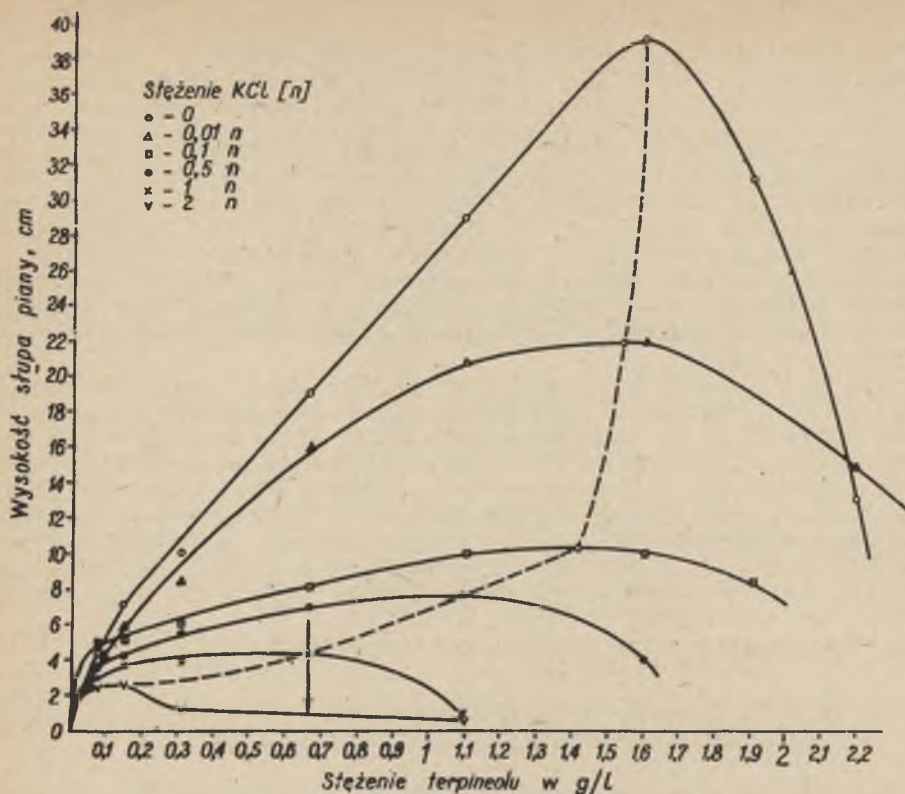
Rys. 44. Napięcie powierzchniowe roztworów $C_{12}H_{25}SO_4Na$ przy różnych stężeniach NaCl w 20°C [127]



Rys. 45. Wpływ stężenia elektrolitów na pianotwórczość roztworów p-dodecylo-benzeno-sulfonianu sodu o stężeniu 0,0023 g/l [109]



Rys. 46. Wpływ stężenia elektrolitów na własności pianotwórcze roztworu sulfipolu o stężeniu 0,0115 g/l [109]



Rys. 47. Wpływ KCl na pianotwórcze własności terpineolu [131]

zwiększają ich aktywność. Wprowadzenie poprawek na ilość związanej przez jony wody czyni izotermy adsorpcji niezależne od stężenia. W takim świetle wydają się być zrozumiałe wyniki doświadczeń flotacyjnych przedstawione na rysunkach 39 i 40. Zgodnie z cytowanymi pracami, zwiększenie stężenia NaCl powinno zwiększyć adsorpcję terpineolu a zatem również poprawiać flotację. Równocześnie w analogicznych warunkach powinno wzrastać pianotwórcze działanie terpineolu. Jak to jednak widać z rysunku 46 obserwuje się wtedy nawet zjawisko zupełnie odwrotne. Można by to próbować tłumaczyć teorią Dierlagina i Titijewskiej - w której stabilność pian tłumaczy się elektrostatycznym ciśnieniem rozpróczy [133].

Bardzo ciekawe mogą być przypadki, w których równocześnie w procesie flotacji stosuje się odczynniki apolarne, odczynniki powierzchniowo-czynne i elektrolity nieorganiczne. Wiadomo, że według Chesmana i Kinga [134] odpychanie pomiędzy kroplami oleju jest tym większe im grubsza jest warstwa dyfuzyjna i wię-

kszy potencjał powierzchniowy. Obie te wielkości ze wzrostem stężenia elektrolitu zmieniają się w przeciwnych kierunkach. Rozpuszczalność kationu w fazie olejowej jest zwykle mniejsza niż rozpuszczalność anionu. Zatem podwyższeniu stężenia elektrolitu w fazie wodnej towarzyszy wzrost potencjału powierzchni rozdziału faz. Z drugiej strony maleje jednak wtedy grubość warstwy podwójnej. Gdy obok związku apolarnego w roztworze występuje i elektrolit nieorganiczny zwiększenie jego stężenia powoduje dodatkowo obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy dwóch faz [135]. Łatwiejsze zatem staje się wtedy emulgowanie odczynnika apolarnego, a równocześnie zawężenie warstw podwójnych wokół kropelek emulsji sprzyja ich koagulacji. Podobne zjawisko można zauważyć przy emulgowaniu nafty w roztworach NaCl.

Rzeczywiście łatwiej zachodzi wtedy emulgowanie i emulsja jest mniej trwała - co przejawia się w jej szybkim rozwarstwianiu. Zatem jest to przypadek korzystny dla flotacji o ile tylko elektrolit nie hydrofilizuje powierzchni ziarn mineralnych. W związku jednak z elastycznością granicy dwu niemieszających się cieczy, jakkolwiek wpływ warstwy adsorpcyjnej w warunkach ciągłego mieszania wydaje się być w ogóle wątpliwy. Przede wszystkim należy wtedy uwzględnić wywołaną tarcie ruchliwość granicy faz co poważnie eliminuje wpływ budowy warstwy adsorpcyjnej na zachodzące procesy [136].

3. Wnioski wynikające z badań flotacji różnych minerałów w roztworach elektrolitów nieorganicznych

Reasumując można stwierdzić, że wpływ elektrolitów - szczególnie jonów jednowartościowych - również i w przypadku flotacji nie tylko hydrofobowych minerałów, wydaje się być korzystny dla procesu flotacji.

Wpływ depresujący - wyraźny przy wysokich stężeniach - powodowany jest najczęściej wysalaniem zmniejszającym rozpuszczalność danego odczynnika. Ta ostatnia uwaga odnosi się przede wszystkim do tych odczynników, które dając roztwory koloidalne są szczególnie czułe na zmianę siły jonowej roztworu.

W przypadku dwu- i wielowartościowych kationów ujemny wpływ elektrolitu może również wynikać i ze strącania nierozpuszczalnych soli odczynnika, jak to ma np. miejsce przy flotacji kwasem olejowym w niezmiękczonej wodzie. W takich przypadkach nie może być oczywiście mowy o analizowaniu zjawiska w oparciu o fizyczne teorie koagulacji Dieriągina.

VI. W N I O S K I

1. Wszystkie badane kopaliny o wysokiej naturalnej hydrofobowości: węgle kamienne, talk, siarka rodzima i grafit można flotować w roztworach soli nieorganicznych bez dodatku innych odczynników.

2. Niejednakowa flotowalność węgla o różnym stopniu uwęglenia wynika z różnej zwilżalności ich powierzchni uwarunkowanej "chemizmem" budowy. Dla określenia hydrofobowości powierzchni różnych węgla w roztworach elektrolitów wyprowadzono równanie

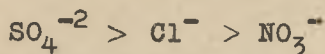
$$\frac{\tau_1}{\tau} = e^{KU/RT}$$

gdzie:

- τ_1 - czas, przez który cząsteczka wody pozostaje w jednym położeniu równowagowym w pobliżu powierzchni węgla,
- τ - czas, przez który cząsteczka wody pozostaje w jednym położeniu równowagowym w objętości,
- U - energia oddziaływania cząsteczki wody z drobinami powierzchni węgla,
- K - współczynnik proporcjonalności,
- R - stała gazowa,
- T - temperatura bezwzględna.

3. Bardzo ważna dla procesu solnej flotacji jest odpowiednia wartość pH ośrodka i przy odpowiednim doborze tego parametru wydaje się możliwa solna flotacja węgla gazowych (w roztworach kwaśnych).

4. Dla wszystkich badanych minerałów potwierdzono następującą zależność pomiędzy aktywnością poszczególnych elektrolitów w procesie solnej flotacji:



5. Zgodnie z teorią Grahame'a budowy elektrycznej warstwy podwójnej zależność taką należy tłumaczyć różną "zdolnością" wymienionych anionów do adsorbowania się w wewnętrznej strefie warstwy podwójnej (adsorpcja specyficzna).

6a. Hydrofobizujący wpływ elektrolitu - ogólnie mówiąc - wynika z obniżania hydrofobowej powierzchni z "nośnika" bariery energetycznej, którą jest atmosfera jonowa zbudowana z hydratowanych jonów. Sprzyja to szczególnie wydzielaniu się po-

wietrza rozpuszczonego w roztworze na hydrofobowych mikrocząstkach niejednorodnej powierzchni.

6b. W przypadku równoczesnego stosowania odczynników apolarnych (np. nafta, olej średni) prowadzi to do tzw. flotacji aeroflokulacyjnej, która ze względu na prędkość, selektywność, małą zawartość wody w produkcie pianowym i małą trwałość pian jest szczególnie korzystnym rodzajem procesu flotacyjnego. W takich warunkach z całkiem dobrymi wynikami można flotować klasę ziarnowe węgla 2-0 mm.

7. Dla procesu flotacji aeroflokulacyjnej korzystne jest stosowanie maszyn subaeracyjnych, (a nie pneumatycznych) jak również, korzystne jest dosycanie mętów powietrzem przed samym procesem flotacji.

8. Niejednokrotnie podobnie korzystny wpływ elektrolitów obserwuje się i przy flotacji innych minerałów różnymi odczynnikami. Każdy z tych przypadków - ze względu na możliwość specyficznych zjawisk chemisorpcji - należy rozpatrywać indywidualnie. Często nie wyklucza to jednak możliwości podejścia do tych zjawisk również analogicznie jak w fizycznej teorii koagulacji Dierlagina.

9. Różne wyniki flotowania poszczególnych minerałów w roztworach elektrolitów mogą wynikać z wpływu siły jonowej roztworu na własności związków powierzchniowo-czynnych. Wiadomo, że wpływ ten w zasadzie powinien być wyraźny tylko dla związków koloidalnych i jonowych. Wykazano, że sole nieorganiczne bardzo wyraźnie zmieniają np. własności pianotwórcze również i tych niejonowych związków powierzchniowo-czynnych, które dają roztwory rzeczywiste.

10. W przypadku soli szczególnie jednowartościowych jonów, prawie zawsze, przy flotacji bardzo wielu minerałów do pewnych stężeń obserwuje się korzystny wpływ elektrolitu na proces flotacji. Niekorzystny wpływ zbyt wysokich stężeń z reguły jest wynikiem wysalania prowadzącego do zmniejszenia stężenia odczynnika flotacyjnego w roztworze.

WNIOSKI PRAKTYCZNE

Wprowadzenie flotacji solnej do zakładów przemysłowych wydaje się być realne.

W przypadku węgla kamiennych szczególnie korzystną może być flotacja w roztworach około 0,2 n przy równoczesnym użyciu typowych kolektorów apolarnych. Przyjmując, że we wsadzie kokosowniczym koncentrat flotacyjny stanowi 10% i że zawiera on około 20% wody będącej wtedy 0,2 n roztworem NaCl (w przybliżeniu roztwór około 1,5%) to w całym wsadzie zawartość NaCl

wzrośnie o 0,03% (z wyliczenia). Jediną ujemną stroną w tym procesie jest więc pewna działalność korozyjna roztworu. Biorąc jednak pod uwagę możliwość znacznego zwiększenia wtedy wydajności maszyn flotacyjnych i podniesienia uzysku substancji użytecznej przy równocześnie zmniejszonym zużyciu kolektorów oraz usprawnienie pracy filtrów i osadników, a szczególnie możliwość flotacji ziarn do 2 mm - wydaje się, że celowym jest podjęcie prac nad zabezpieczeniem urządzeń przed korozją.

W roztworach zasolonych jest również możliwa flotacja talku. Ze względu jednak na jego zastosowanie, konieczne byłoby usunięcie z koncentratu pozostałej soli (odmycie). Uwzględniając wysoką cenę talku i duży uzysk koncentratu przy flotacji w roztworach soli, operacja taka wydaje się być opłacalną.

Podobnie realną wydaje się być flotacja siarki tarnobrzeskiej w roztworach zasolonych, która pozwoliłaby zmniejszyć zużycie kolektorów przy prawie całkowitym wyeliminowaniu związków pianotwórczych.

Z badań wynika, że dla flotacji w roztworach zasolonych należałoby stosować maszyny subaeracyjne - zresztą najbardziej dotychczas popularne.

Badania nad stosowaniem soli nieorganicznych prowadzone były w roztworach przygotowywanych w warunkach laboratoryjnych. Wiadomo, że w wielu kopalniach wody dołowe są stężonymi solankami. Wszystko przemawia za tym, że mogą one być doskonałym środkiem flotacji. Zaproponowane rozwiązania pozwalają więc znaleźć zastosowanie dla tych wód kopalnianych.

Doświadczenia przemawiają za celowością przejścia do prób w skali przemysłowej.

ФЛОТАЦИЯ ПРИРОДНО ГИДРОФОБНЫХ МИНЕРАЛОВ В РАСТВОРАХ С УВЕЛИЧЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ.

Резюме

Исследован вопрос о влиянии неорганических электролитов / $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$ и другие/ на флотацию природно-гидрофобных минералов /каменные угли, самородная сера, тальк, графит/. Изучалась так соляная флотация этих минералов, как и влияние неорганических электролитов на их флотацию с применением обычных собирателей.

Неодинаковая флотоактивность углей о различной степени метаморфизма обуславливается различной смачиваемостью их поверхности и это зависит от молекулярной природы поверхности. Предложено гипотезу, что в растворах электролитов, в условиях полного сжатия двойного слоя, гидрофобность поверхности различных углей можно выразить уравнением определяющим состояние слоев воды находящихся вблизи поверхности.

$$\frac{\bar{L}_i}{\bar{L}} = e^{KU/RT}$$

смотри уравнения /24/, /25/, /21/ и рис. 4.

В главе III по приведению рассуждений к зонам I и 3 /рис I/ обращено внимание на недостаток исследований влияния pH на соляную флотацию. Рассмотрение и этого параметра приводит к очень интересным результатам, что видно из рис.5-10. В этих опытах был флотирован малозольный газово-коксирующий уголь /1,2% золы, крупность 0,2 - 0,06 мм/ и тот же уголь после окисления его в $160^{\circ}C$ в продолжании 8 часов. До сих пор принималось, что флотация в электролитах происходит вследствие гидрофобизирующего их влияния на минеральную поверхность и повышения пенообразующей способности растворов. Из приведенных опытов следует, что второй параметр практически не имеет никакого значения. Пенообразование в флотационной машинке /трехфазные пены/ в этих условиях зависит только от состояния поверхности флотированных минералов.

Свойства поверхности природно-гидрофобных минералов, для которых в соответствии с Б.В.Дерягиным константа Гамакера $A > 0$ зависит от потенциала поверхности ψ_0 /"регулируемого" pH /,

от потенциала ψ_d определяемого концентрацией электролита нп. $NaCl$, как и от потенциала ψ_B связанного с специфической адсорпцией анионов /смотри рис. II/.

Действие электролита нейтрализует заряд поверхности и "обнажает" гидрофобную поверхность. Это может быть следствием адсорбции ионов, как и сжатия двойного слоя. Чем больше на поверхности ионных кислородных групп, значит чем больше потенциал ψ_0 тем нужна большая концентрация электролита для флотации. Но когда ψ_0 слишком большое, тогда даже при больших концентрациях электролитов флотация не происходит. Двойной слой имеет тогда кристаллоподобную структуру, поверхность есть гидрофильна.

Как видно из приведенных данных можно ожидать что в электролитах в кислых растворах должны хорошо флотировать тоже газовые угли. Рассуждения показывают, что различное влияние анионов SO_4^- , Cl^- и NO_3^- на соляную флотацию вытекает из их различной способности к специфической адсорпции.

Предложено гипотезу, что гидрофобизирующее влияние электролита, обнажение гидрофобных микроповерхностей, значит обнажение самых близких к поверхности слоев воды делает возможным выделение пузырьков воздуха на этой поверхности. Трансляционное движение молекул воды вблизи такой поверхности есть больше чем в объеме /уравнение 9/ и поэтому после нивелирования энергетического барьера возможно выделение пузырьков вследствие флуктуационных процессов.

Анализ показывает, что невозможно применить к соляной флотации уравнений Дерягина и Духина и критерия флотации Дерягина - Шукаидзе. Но это вполне понятно когда принимать во внимание, что эти уравнения выведены из работ Дебая и Гюкеля для малых концентраций электролитов.

В.И.Классен и В.А.Мокроусов анализируя в своей монографии на стр. 70-71 известную работу Фрумкина пришли к выводу, что при сжатии двойного слоя прибавлением электролита, увеличивается стабильность гидратного слоя. Кажется, что это не относится до природно-гидрофобных минералов. Гидратация этих минералов не является "собственной" гидратацией а есть гидратацией ионов

двойного слоя. Сжатие диффузного слоя в таком случае приводит к частичной дегидратации этих ионов и "обнажения" гидрофобных участков мозаичной поверхности.

При флотации гидрофобных минералов обычно применяются аполярные собиратели. Поэтому в главе IV исследуя влияние электролитов на флотацию этих минералов при использовании типичных коллекторов прежде всего рассмотрено влияние электролитов на действие аполярных реагентов.

До сих пор принималось, что это влияние, приводящее к увеличению скорости флотации вытекает с увеличения возможности прикрепления капелек эмульсии к поверхности минеральных частиц. Тогда это было бы очень похоже к теории медленной и быстрой коагуляции Смолуховского. Но как это показано при исследовании флотации коксирующих углей при использовании керосина в растворах $NaCl$ /табл. V, рис.30, табл. VIII/, увеличение концентрации электролита очень сильно увеличивает флотацию крупных частиц /+0,2 мм/. Это новый и неожиданный эффект. Раствор солей больше увеличивает флотацию крупных частиц, чем аполярный собиратель. Из этого можно бы думать, что в соответствии с условием флотационного равновесия П.А.Рибиндера тогда увеличивается сила прикрепления частиц к пузырьку. Однако наблюдения показывают, что этот эффект связан с совсем другим механизмом. Интенсификация флотации в растворах неорганических электролитов и лучшая флотация крупных частиц вытекает из выделения микропузырьков воздуха на поверхности, что активизирует действие аполярного собирателя. Показано, что флотация в таких условиях имеет характер аэрофлокулярный. Пенный продукт в таком случае имеет очень мало воды, пены очень неустойчивы. Флотация очень хорошо и селективно проходит в 0,2н растворах $NaCl$ и при небольшом количестве одновременно применяемого керосина или среднего масла. Увеличение зольности концентрата в этих случаях прежде всего связано с механическим выносом с аэрофлокулами частиц породы. В таких условиях тоже очень хорошо флотирует класс 2 - 0 мм коксирующего угля. Процесс лучше происходит в машинке субаэрационной, чем в пневмо-механической, что подтверждает гипотезу с аэрофлокулярной флотации /смотри рис.34 и 36/.

Для доказательства правильности предложенной гипотезы флотировался малозольный уголь /крупность 1,2 - 0,6 мм/. Этот уголь совсем не флотируется ни керосином ни в растворах $NaCl$ /0,4н/. Но он отлично флотировался когда применить одновременно оптимальное количество керосина и $NaCl$ /рис.35/. Из этого рисунка видно, что слишком большие количества аполярного реагента очень невыгодны в этом процессе. Оптимальными оказались определённые количества аполярного реагента и особенно большая концентрация раствора соли /0,2 - 0,4 н/.

Подобным образом происходит флотация самородной серы и руды талька.

В V главе рассмотрено тоже действие поверхностно-активных веществ в растворах неорганических электролитов и флотация в таких условиях различных минералов. Одновременное применение в этих условиях соединений аполярного типа /собиратели/ и поверхностно-активных реагентов может привести к очень интересным и разнообразным результатам. Увеличение концентрации электролита особенно в случае ионного поверхностно-активного вещества сопровождается снижением поверхностного натяжения на границы раствор - аполярный реагент, что с одной стороны облегчает эмульгирование, с другой стороны делает эмульсию менее устойчивой. В этой главе проанализировано некоторые выводы вытекающие из работ Daviesa.

THE FLOTATION OF NATURALLY HYDROPHOBIC MINERALS IN SOLUTIONS WITH A RAISED CONCENTRATION OF INORGANIC SALTS

S u m m a r y

In the paper the influence of inorganic electrolytes (e.g. NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, NaNO₃, etc) upon the flotation of minerals with a high natural hydrophobicity (hard coals, sulphur, talc, graphite) has been investigated. Both the salt flotation of these minerals and the influence of inorganic electrolytes on the flotation of these minerals by means of the typical collectors has been dealt with.

Different flotability of coals with various degrees of calcification follows from the different surface wettability and it is a consequence of the molecular structure of coal surface (it is "chemical" contribution to the surface property). A hypothesis has been put forward that in the electrolyte when the diffusion layer is in the state of the complete narrowing the hydrophobicity of surfaces of different coals may be described as an equation of the state of water layer nearest to the surface. This equation is:

$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{KU/RT}$$

see equations (24), (25), (21) and figure 4.

In the paragraph III after assigning motives that have directed discussions in the electrolyte solutions to the zones 1 and 3 (fig. 1), the attention has been turned to the fact that in many papers dealing with the salt flotation investigations, the influence of pH was often overlooked. Taking into account this parameter, too, gives very interesting results, what has been shown in figs. 5-10. In these experiments the coking coal with a low ash content (1,2%) has been floated. Its size fractions was -0,2+0,06 mm. The same coal was floated after oxidation for 8 hours at 160°C temp.

It was accepted as a rule up till now that the flotation in electrolytes takes place either as a result of their hydrophobic influence upon the surface of minerals, or as the raising of the solution frothability. The author's experiments have shown quite clearly that the second factor has practically no meaning at all. Frothing in the flotation machines (3-stage froth) in these conditions depends entirely upon the surface state of the floated minerals.

The surface state of hydrophobic minerals, that is those surfaces, for which in accordance with Derjaguin's assumption Hamaker's constant $A > 0$ depends on the surface potential ψ_0 ("controlled" by pH), on the potential ψ^d , determined by the concentration of an electrolyte e.g. NaCl as well as on the

potential ψ_p connected with the specific anion adsorption (fig. 11).

The activity of an electrolyte depends on the neutralisation of the surface electrical charge and "opening up" of the hydrophobic surface. This fact can occur either as a result of an anion adsorption, or in consequence of the narrowing of the double electrical layer. The more ionized oxygen groups appear on the surface and thus the greater value assumes potential ψ_0 , the more necessary becomes the concentration of an electrolyte to carry out the flotation. When, however, ψ_0 becomes too great, then even with great concentrations of the electrolyte, the flotation does not take place. The anti-ions which are then taken from the side of solution, near the surface, make the double layer similar in its structure to the ion crystals. The surface becomes hydrophilic and flotation does not take place.

It might be assumed from these experiments, that some bituminous coals should float well in acid solutions. The author's considerations prove that the causes of different influence of anions SO_4^{2-} , Cl^- , and NO_3^- on the flotation process should be looked for in the adsorption processes.

A hypothesis has been put forward that the hydrophobizing influence of electrolytes, connected with "opening up" of hydrophobic microspheres, and hence with opening up of water layer lying close to the surface of the solid, makes possible air emissions in the shape of micro-bubbles, on such a surface. The repeated movement of water corpuscles near such a surface is greater than in a volume (equation 9) and hence after levelling of the energetic barrier, the emission of air has been made possible, be it even as a result of fluctuating processes.

It has been proved that both the Derjaguin's and Dukhin's equation and the so called flotation criterion of Derjaguin and Shukakidze are not suitable for the description of the salt flotation phenomenon. It is evident, when taking into consideration, that they are based on the Debye's and Hückel's theory of diluted electrolytes.

Klassen and Mokrousov, making in their monography a critical analysis of the well-known Frumkin's paper, had come to the conclusion, that when narrowing an electrical double layer by the addition of electrolytes, the stability of the hydrated layer has been increased. It seems that this dependence does not concern minerals with a high natural hydrophobicity. The hydration of these minerals is not a proper hydration, but it is first of all hydration of the electrical ions of the double layer. The narrowing of the ion atmosphere leads in this case to the partial dehydration of these ions and to the "opening up" of the hydrophobic micro-surface.

There are usually non-polar collectors applied to the flotation of the hydrophobic minerals. In chapter IV of this paper, where the influence of electrolytes upon the flotation of these minerals with the use of typical collectors, was investigated, there has been discussed first of all the problem of the influence of electrolytes on the activity of the non-polar collectors.

It was accepted up till now that this influence which increases the rate of flotation depends on the "facilitation" of stocking together drops of emulsion with the mineral particles. It would seem to be then an effect similar to the Smoluchowski's theory of passing from the low to the fast coagulation. But, as it has been proved during the investigation of coking coals flotation with the use of kerosene in the solution of NaCl (Table V, Fig. 30, table VIII) the increase of the electrolyte concentration improves greatly the flotation of the largest particles (+ 0,2 mm). Consequently, it is a new and unexpected effect. The salt solution improves the flotation of big particles in a much higher degree, than it might be achieved by the increase of the quantity of a non-polar reagent.

It might follow from this assumption that in accordance with the flotation conditions of P.A. Rehbinder's ballance, the adherence force of a particle to the bubble would have been increased then. Observation, however, has shown that this effect depends upon an entirely different phenomenon.

A more intensive process of flotation in the solution with a higher electrolyte concentration and a better flotation of very big particles depends namely on the emission of the microbubbles of air upon the surface of particles. It makes the activity of a non-polar reagent rapidly active. It has been proved that the flotation in these conditions has a cles aerofloccular character. The froth is little hydrated and unstable. The course of flotation is good and selective solutions of about 0,2 n NaCl and with a certain amount of kerosene or carbolic oil. The increase of ash content in the concentrate follows namely from the mechanical floating of the burnt-out particles with the aerofloccules.

In such conditions the coking coal of the size fraction -2 + 0 mm flotates equally well. The process is carried out better in the subaeration machine than in the mechanical-pneumatic machine supercharged flotation. This fact confirms the hypothesis of the aerofloccular flotation (fig. 34 and 36).

To prove the author's hypothesis, coal with a low content of ash and particles -1,2 + 0,6 mm has been flotated. This coal almost does not flotata at all, either when kerosene alone, or when NaCl (0,4 n) has been used. But it flotates very well when some quantitees of kerosene and NaCl have been introduced simultaneously (fig. 35). In this figure we see that two large quantities of a non-polar reagent are disadvantageous in this process. Only certain amounts of the non-polar reagent and rather high concentrations of the salt solution are optimal (0,2-0,4 n).

The flotation of sulphur and talc ores have a similar course.

In the paper the activities of other compounds with a surface activity in inorganic electrolyte solutions and the flotation in these conditions of different minerals, have been discussed. A simultaneous use in these conditions of the non-polar reagents. (collectors) and the reagents with a surface activity, can give very different and interesting results in the solutions of inorganic salts. The increase of the electrolyte concentration is accompanied then by the decrease of sur-

face tension of the solution - non-polar reagent interface, especially in a case of an ionized compound with a surface activity. The increase enables in turn the emulsification of the non-polar reagent and simultaneously the stability of such an emulsion has been decreased.

At the end of the paper some conclusions drawn from the Davies' papers have been discussed.

LITERATURA

- [1] Laskowski J.: Mechanizm działania soli w procesie solnej flotacji węgla kamiennych. Praca doktorska, Gliwice 1963.
- [2] Rebinder P.A.: Fiziko-chimija flotacjonnych processiow, Metalurgizdat, Moskwa 1933.
Issliedowanija po fiziko-chimii tiechniczeskich suspenzij Onti-Goschimizdat, Moskwa 1933.
- [3] Frumkin A.: Z. Fiz. Chim., t. 12, Nr 4, 337 (1938).
- [4] Sven-Nilsson J.: Kolloid Z., 69, 230 (1934).
- [5] Ejgeles M.A.: Osnovy flotacji niesulfidnych minerałów, Izdat. "Niedra", Moskwa 1964.
- [6] Rebinder P.A.: Krajewyje ugły smacziwanija i ich rol wo flotacji, sbornik: Trudy II nauczno-tiechn. siesii Inst. Mechanobr, Metalurgizdat, Moskwa 1952.
sbornik: Obogaszczeniye niemetaliczeskich poliezných i-skopajemych metodom flotacji, Izd. AN SSSR 1952.
- [7] Kamiński B., Karczewski K.: Roczniki chemii, 14, 375, 383 394 (1934).
- [8] Gaudin A.M.: Flotacja, Wyd. Śląsk, Katowice 1964, (przekład z angielskiego).
- [9] Klassen W.I., Mokrousov W.A.: Wwiedienije w teoriju flotacji, II wyd., Moskwa 1959.
- [10] Glembocki W.A., Klassen W.I., Płaksin I.N.: Flotacja, Gosgortiechizdat 1961.
- [11] Dieriagin B.W.: Izw. An SSSR, ser. chim., No 5, str. 1153 (1937).
- [12] Dieriagin B.W., Landau L.: Z Teoret. i Eksp. Fizyki, 15, Nr 11, 663
Dieriagin B.W., Trans. Farad. Soc. 36, 730 (1940).
- [13] Dieriagin B.W.: Kollloidnyj Żurnał, 16, Nr 6, 425 (1954).
- [14] Verwey E.J., Overbeek J.Th.: Theory of the Stability of Liphobic Colloids, Elsevier, New York - Amsterdam 1948.
- [15] Glazman J.M., Barboj W.M., Dykman I.M.: Koll. Żurnał 18, 13 (1956); 20, 149 (1958) 22, 376, 381 (1951); 24, 382, (1962); DAN SSSR, 138, Nr 1, 139 (1961).

- [16] Kuhn A.: Chemia koloidów, PWN, Warszawa 1957.
- [17] Basiński A.: Zarys fizyko-chemii koloidów, WN, Warszawa 1957.
- [18] Minc S., Stolarczyk L.: Elementy fizyko-chemii koloidów, PWN, 1956.
- [19] Kruyt H.R.: Colloid Science, vol I, Elsevier, Amsterdam 1952.
- [20] Barboj W.M.: Koll. Žurn., 25, 282, 385 (1963).
- [21] Gaudin A.M., Sun S.C.: American Institute of Mining and Metall. Engineers - Technical Publication Nr 2005, Mining Technology, Publication Nr 2005, May 1946.
- [22] Dieriagin B.W., Szukakidze N.D.: DAN SSSR, 134, Nr 2 376 (1960).
- [23] Dieriagin B.W., Duchin S.S.: Bull. Inst. Min. Metall. No 651, str. 221 (1961).
- [24] Dieriagin B.W., Duchin S.S., Lisiczenko A.: Z. Fiz. Chim., 33, 2280 (1959); 34, 524 (1960)
- [25] Frumkin A.N.: Izv. AN SSSR, ser. chim., Nr 1, 223 (1945).
- [26] Lewicz W.G.: Z. Fiz. Chim., 21, 689 (1947).
- [27] Dieriagin B.W., Duchin S.S.: DAN SSSR, 129, Nr 6, 1328 (1959)
- [28] Dieriagin B.W., Kusakow M.: Izv. AN SSSR, ser. chim., No 5, 1170 (1937)
- [29] Lewicz W.G.: Fizyko-chimiczeskaja gidrodynamika, Goschimizdat, Moskwa 1961.
- [30] Duchin S.S.: Issliedowanija w oblasti powierchnostnych sil, tom I, Izd. AN SSSR 1961, str 38; Izdat. Nauka, Moskwa 1964, str. 47.
- [31] Dieriagin B.W., Samygin W.D.: Sbornik Naucznych Trudow, GINCWJETMETA, Nr 19, Metallurgizdat, Moskwa 1962, str 240.
- [32] Samygin W.D.: Izuczenije niekatorych miechanizmow izwliczenija mielkich czastic pri flotacji, Autoref. dysertacji, Moskwa 1964.
- [33] Samygin W.D., Dieriagin B.W., Duchin S.S.: Koll. Žurnał, 26, Nr 3, 493 (1964).
- [34] Meloy T.P.: The Treatment of Fine Particles During Flotation, Froth Flotation - 50th Anniversary Volume, Amer. Inst. Min. Metall., New York 1962.
- [35] Kamiński B.: Wiadomości chemiczne, 14, Nr 10, 619 (1960).
- [36] Rebinder P.A.: Chemiczeskaja Nauka i Promysl., 4, Nr 5, 554 (1959).
- [37] Laskowski J.: Fizyko-chemiczne podstawy i niektóre zagadnienia technologii procesu flotacji kopalini, Pol. Śląska, Gliwice 1964.

- [38] Mitrofanow S.I.: Selektownaja flotacja, Moskwa 1958.
- [39] Rebinder P.A.: Konspekt obszcziego kursa kołloidnoj chii, Izdat. Uniw. Moskiewskiego, Moskwa 1949.
- [40] Kapustinski A.F., Samojłow O.J.: Żurn. Fiz. Chim., 26, Nr 6, 918 (1952).
- [41] Samojłow O.J.: Struktura wodnych rastworow elektrolitow i gidratacija jonow, Izd. AN SSSR, Moskwa 1957.
- [42] Szafiejew R.S., Płaksin I.N.: K woprosu koncentracji organiczeskich wieszcziestw na granicy razdiela faz flotacjonnoj pulpy (Moskwa 1962 - rękopis).
- [43] Kryłow W.S., Lewicz W.G.: Ż. Fiz. Chim., 37, Nr 1, 106 (1963); 37, Nr 10, 2273 (1963).
- [44] Klassen W.I.: Woprosy tieorii aeracji i flotacji, Goschimizdat Moskwa 1949.
- [45] Sun S.C., Zimmerman R.E.: Mining Engineering, May 1950, Transactions AIME, vol 187.
- [46] Dieriaġin B.W., Gutop J.W.: Kołł. Żurnał, 24, Nr 4, 1962.
- [47] Dieriaġin B.W., Gutop J.W.: Tieorija fluktuacjonnoġo pro-rywa smacziwajuszczich plenok i jej primienienije k kinetike flotacjonnoġo prilipanija, sbornik: patrz pozycja 30, tom II, str 29.
- [48] Klassen W.I., Płaksin I.N.: Izw. AN SSSR, OTN, 3 62 (1954).
- [49] Charłamow W.S.: Biul. Inst. Mechanobr-Obogaszczeniye Rud, Nr 2/8, 1957.
- [50] Charłamow W.S.: Izw. WUZ-Gern. Żurnał, Nr 1, 138 (1960).
- [51] Klassen W.I., Kowaczew K.P.: DAN SSSR, 129, Nr 6, 1356 (1959).
- [52] Klass W.I.-Laskowski J.: DAN SSSR, 145, Nr 4, 857 (1962).
- [53] Laskowski J., Klassen W.I.: Izw. AN SSSR-Mietalł. i górn. dieło, Nr 3, 182 (1963).
- [54] Klassen W.I., Laskowski J.: Kołł. Żurnał, 25, 549 (1963).
- [55] Laskowski J.: Zeszyty Naukowe Pol. Ślaskiej - Górnictwo, Nr 5, str. 31 Gliwice 1963.
- [56] Laskowski J.: Rudy i Metale Nieżelazne, 8, Nr 11, 412 (1963).
- [57] Klassen W.I., Laskowski J.: Przemysł Chemiczny, 43, Nr 1, 12 (1964).
- [58] Laskowski J.: Chemia Stosowana, 10, Nr 1A, 65 (1966).
- [59] Laskowski T., Roga B.: Klasyfikacja naturalnych paliw stałych, Biul. GIG, Nr 60, Katowice 1949.

- [60] Szymański J.: Badania własności powierzchniowych polskich węgla kamiennych metodą kalorymetryczną, Praca doktorska, Pol. Śląska Gliwice 1964.
- [61] Putilowa I.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii koloidów, PWN, Warszawa 1955.
- [62] Sun S.C.: Mining Engineering, 6, Nr 4, 396 (1954).
- [63] Grahame D.S.: Z. Elektrochemie, 62, Nr 3 264 (1958).
- [64] Stillinger F.H., Kirkwood J.G.: J.Chem.Phys., 33, Nr 5, 1282 (1960).
- [65] Matijevic E., Pethica B.A.: Trans. Faraday Soc. 54 1382 (1958)
- [66] Frumkin A., Gorodetzkaia A.: Acta Phisicochimica URSS, 9, 327 (1938).
- [67] Esin A.A., Szichow B.M.: Ż. Fiz. Chim., 17, 736 (1943), według: B. Jakuszewski, Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej, PWN, Warszawa 1962, str. 224.
- [68] Martynow G.A.: Statyczeskaja teorija dwójnego elektryczkowo słoja, zbornik - poz. 30, tom II, str. 79.
- [69] Rebinder P.A.: Znaczenije flokulacji i pienioobrazowania w prociessach flotacjonno obogaszczenija, zbornik: Rol gazow i reagentow w processach flotacji. Izd. AN SSSR 1950.
- [70] Bischoff E.: Zeit. Phys. Chem., 213 5/6, s. 265 (1960).
- [71] Laskowski J.: Przegląd Górniczy, 18, Nr 1 s. 60 (1962)
- [72] Klassen W.I.: O niekotorych detalach miechanizma wlijani-ja raztworiennych gazow na flotaciju, zbornik: Rol gazow i reagentow w prociessach flotacji, Izd. AN SSSR, Moskwa-Leningrad 1950.
- [73] Klassen W.I.: Osnowy teoriji flotacji kamiennych uglej, zbornik: Flotacija uglej, Ugletiechizdat, Moskwa 1954, s. 45
- [74] Klassen W.I.: Flotacija uglej, Geogortiechizdat, Moskwa 1963.
- [75] Horsley R.M., Smith H.G.: Fuel, 30, 54 (1951).
- [76] Ihnatowicz A.: Badania nad grupami tlenowymi w węglu kamiennym, Biuletyn GIG, Komunikat nr 125, Katowice 1952.
- [77] Laskowski J.: Archiwum Górnictwa, 7, Nr 4, s. 467 (1962).
- [78] Pace E.L.: The theoretical calculation of the heat of adsorption for gases physically adsorbed on carbon surfaces, Proc. Fourth Carbon Conf., Pergamon Press 1960, s. 35.
- [79] De Boer J.H.: Atomic forces and adsorption, Advances in Colloid Science, Inter. Publ. INC., New York - London 1950, vol III, s. 1.
- [80] Wolkensztejn M.W.: Strojenije i fiziczeskije swojstwa molekulu, Izd. AN SSSR, Moskwa-Leningrad 1955.

- [81] van Krevelen D.W., Schuyer J.: Węgiel - chemia węgla i jego struktura, PWN, Warszawa 1959.
- [82] Brown D.J.: Coal flotation, Froth Flotation - 50 th Anniversary Volume, Publ. Amer. Inst. Mining. Metall., New York 1962, s. 518.
- [83] Klar J., Laskowski J.: Zeszyty Nauk. Pol. Śląskiej - Górnictwo, Nr 9, s. 21 (1964).
- [84] Dąbrowska L., Laskowski J., Sułkowski J.: Przemysł Chemiczny, 44, Nr 10, 569 (1965).
- [85] Spangenberg K.: Heidelb. Beitr. Mineral. und Petrogr. Nr 1, s. 529 (1948)
- [86] Chmura K., Sułkowski J.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. - Górn. Nr 12 123 (1964).
- [87] Barboj W.M., Głazman J.M., Dykman I.M.: Koll. Żurnal, 23 376, 381 (1961); DAN SSSR, 138, Nr 1, (1961).
- [88] Taubman A.B. Janowa L.P.: Koll. Żurnal, 24, 185 (1962).
- [89] Praca zbiorowa: Fizyko-chemiczne osnovy diejstwija apolarnych sobirateliej pri flotacii rud i uglej, Izd Nauk, Moskwa 1965.
- [90] Laskowski J.: Rudy i Metale Nieżelazne, 10 Nr 1, s. 11 (1965)
- [91] Klassen W.I.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. - Górn., Nr 11 s. 13 1964.
- [92] Laskowski J.: ibid. s. 103.
- [93] Eliaszewicz M.G.: Koks i Chimija, Nr 7, s. 12 (1956).
- [94] Laskowski J., Mielecki J.: Przegląd Górniczy, Nr 3, s. 113 (1964).
- [95] Laskowski J., Weber F.: Przegląd Górniczy, Nr 6, s. 396 (1965).
- [96] Klassen W.I., Tichonow S.A.: Cwietnyje Mietalły, Nr 9, s.4 (1964)
- [97] Berger G.S.: Cwietnyje Mietalły, Nr 2, s.9 (1964)
- [98] Berger G.S., Bukatowa J.W.: Dobycza i obogaszczeniye rud cwietnych mietalłow, Nr 3 (44), s. 28 (1964)
- [99] Berger G.S., Klassen W.I.: K woprosu aeroflokularnoj flotacii minieralów, sbornik trudow Inst. Gornogo Dieła, Moskwa 1964, s. 19.
- [100] Berger G.S., Lewin I.N.: Cwietnyje Mietalły, Nr 1, s 8 (1965).
- [101] Klassen W.I., Płaksin I.N.: DAN SSSR, 95, Nr 4, s. 853 (1954).
- [102] Klassen W.I.: Flotacija uglej, Gosgortiechizdat, Moskwa 1963.

- [103] Laskowski J.: *Colliery Guardian*, 211, Nr 5448. s. 361 (September 17, 1965)
- [104] Burkin A.R., Bramley J.V.: *Journal Appl. Chem (London)*, 11, 300 (1961); 13, 417 (1963)
- [105] Dieriagin B.W., Samygin W.D., Liwszyc A.K.: *Kołodnyj Żurnał*, 26, s. 179 (1964).
- [106] Tomlison H.S., Fleming M.G.: Flotation rate studies, Mineral Processing Conference, Cannes, May 1963.
- [107] Barcicki J.: *Przemysł Chemiczny*, 42, 373, 442 (1963).
- [108] Barcicki J.: *Przemysł Chemiczny*, 43, s. 39 (1964).
- [109] Iskra J., Laskowski J.: *Zesz. Nauk. Pol.Śl. - Górń.*, Nr 11, 73, 93 (1964)
- [110] Krochir S.I.: O raziękaniu apoliarnych reagentow po triechfaznomu perimetru smacziwanija, *sbornik: patrz poz. 89, s. 59.*
- [111] Melik-Gajkazjan W.I.: Issliedowanije miechanizma diejstwija apolarnych reagentow pri flotacii czastic s gidrofobnymi i gidrofizirowannymi powierchnostjami, *ibid.* s. 22
- [112] Bortel R.: *Prace nieopublikowane. Patrz również: E. Kałuża, Porównanie flotowalności minerałów sztucznych z minerałami naturalnymi, Praca dyplomowa, Kat. Przeróbki Mechanicznej Kopalń, Gliwice 1963.*
- [113] Onoda G.Y., Fuerstenau D.W.: Amine flotation of quartz in the presence of inorganic electrolytes, 7th Internat. Mineral. Process. Congr., New York 1964.
- [114] Strelcyn G.S.: Gidrofobizacija powierchnosti kwarca elektrolitami w otsutswije powierchnostno-aktywnych wieszcziestw, V Wsiesojuznaja Konfierencija Po Kołodnoj Chimii, Odessa 1962.
- [115] Mikai Sigeru, Wakamacu Takahide, J. *Mining and Metall. Inst. Japan.*, 80, Nr 914, s. 675 (1964); według *Refieratywnyj Żurnał - Górńictwo*, Nr 2, 1965 - poz. 2D 148.
- [116] Kamiński B., Benis L.: *Roczniki Chemii*, 16, 81 (1936); 17, 89 (1937)
- [117] Kamiński B., Pomianowski A.: *Bull. Acad. Polon. Sci.*, C1 III, vol II, Nr 2 (1954).
- [118] Kogan D.I., Jasiukiewicz S.M.: *Cwietn. Mietalł. - Izw. WUZ*, Nr 4, s. 47 (1958); Jasiukiewicz G.M., Tichonow S.A. *Cwietnyje Mietalły*, Nr 6, s. 21 (1957)
- [119] Płaksin I.N., Sołowiewa L.P.: *Naucznyje Soobszcz. Inst. Gornogo Dieła im. A. Skoczyńskiego*, Nr 13, Moskwa 1962.

- [120] Ahmed S.M., van Cleave A.B.: Canadian Journ. Chem. Eng., 43, 23, 27 (1965)
- [121] Charłanow W.S.: Naucznyje trudy Kriworżskogo Gornorudno-go Inst., 1964; według Refleratywnyj Żurnał - Górnictwo, Nr 1, 1965 - poz. 1D 121; Sorokin M.M. Rauchwargier J.L. Gornyj Żurnał, Nr 12, s. 51 (1964)
- [122] Koaganowski A.M., Rowińska T.M.: Kół. Żurnał, 23, 712 (1961); 24, s. 67, s. 215 (1962); 25, s. 447 (1963)
- [123] Clayton V.: Emulsji - ich teorija i tiechniczeskije primienienija. Izdat. Inostr. Lit., Moskwa 1950.
- [124] Davies J.T.: Proc. Roy. Soc. (London), A208, 224 (1951).
- [125] Davies J.T.: Journal Coll. Sci., 11, 377 (1956)
- [126] Davies J.T.: Proc. Roy. Soc. (London), A245, 417 429 (1958).
- [127] Matijewicz E., Pethica B.A.: Trans. Faraday Soc., 54, 1382. 1390 (1958).
- [128] Zwierzykowski W.: Chemia Stosowana, 9, Nr 1A, s. 91 1965.
- [129] De Bruyn P.L., Agan G.E.: Surface Chemistry of Flotation, Froth Flotation - 50th Anniversary Volume, Publ. Inst. Min. and Metall., New York 1962, s. 91.
- [130] Mysels E.K., Mysels K.J.: Journ. Coll. Sci., 20, s. 315 (1965).
- [131] Iskra J.: prace w przygotowaniu do druku.
- [132] Koganowski A.M., Rowińska T.M.: Kół. Żurnał, 23, 712 (1961).
- [133] Dieriaġin B.W., Titijewska A.S.: Kół. Żurnał, 15, 416 (1953).
- [134] Cheesman D.F., King A.: Trans. Farada Soc., 36, 241 (1940)
- [135] Van Tempel M.: Rec. Trav. Chim., 72, 419 (1953); według: A.W. Adamson, Chemia Fiz. Powierzchni, PWN, Warszawa 1963, s. 346-347.
- [136] Wojucki S.S.: Kurs kółloidnoj chemii, Izdat. ""Chimija", Moskwa 1964, s. 232.



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
serii G:

- Górnictwo z. 1, 1956 r., s. 134, zł 20,—
- Górnictwo z. 2, 1959 r., s. 96, zł 17,10
- Górnictwo z. 3, 1961 r., s. 130, zł 21,—
- Górnictwo z. 4, 1962 r., s. 134, zł 10,95
- Górnictwo z. 5, 1963 r., s. 158, zł 11,90
- Górnictwo z. 6, 1963 r., s. 154, zł 8,50
- Górnictwo z. 7, 1963 r., s. 129, zł 6,80
- Górnictwo z. 8, 1964 r., s. 175, zł 10,20
- Górnictwo z. 9, 1964 r., s. 133, zł 10,50
- Górnictwo z. 10, 1964 r., s. 157, zł 8,75
- Górnictwo z. 11, 1964 r., s. 221, zł 13,10
- Górnictwo z. 12, 1964 r., s. 304, zł 15,20
- Górnictwo z. 13, 1965 r., s. 145, zł 8,40
- Górnictwo z. 14, 1965 r., s. 78, zł 5,—
- Górnictwo z. 15, 1966 r., s. 80, zł 5,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3351/66