

A vibrant garden scene featuring a central pond surrounded by lush greenery and colorful flowers. In the foreground, a large tree trunk is visible on the left. The background shows a dense forest with trees in various shades of green and autumnal colors. The overall atmosphere is bright and sunny.

Jan Drzymała

**Podstawy
mineralurgii**

Jan Drzymała

Podstawy mineralurgii

wydanie II zmienione



**Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2009**

Recenzenci

Stanisława Sanak-Rydlewska
Andrzej Łuszczkiewicz

Opracowanie redakcyjne

Alicja Kordas (wyd. I)
Marek J. Battek (wyd. II)

Projekt okładki

Danuta Szyszka

© Copyright by Jan Drzymała, Wrocław 2009

ISBN 978-83-7493-467-1

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Spis rzeczy

Wstęp	7
CZEŚĆ I. WPROWADZENIE DO MINERALURGII	11
1. Od <i>wielkiego wybuchu</i> do mineralurgii	12
1.1. Powstanie materii	12
1.2. Cząstki elementarne	14
1.3. Cząsteczki	16
1.4. Ciała stałe	17
1.5. Minerale	20
1.6. Złoża, górnictwo i mineralurgia	26
Literatura	27
CZEŚĆ II. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW MINERALURGICZNYCH	29
2. Analiza, ocena oraz opis procesów mineralurgicznych	30
2.1. Podstawy separacji	30
2.2. Analiza i ocena separacji	40
2.2.1. Rozdział nadawy na produkty	40
2.2.2. Wzbogacanie	42
2.2.2.1. Analiza ilościowa i jakościowa wzbogacania	42
2.2.2.2. Krzywe wzbogacania	47
2.2.2.2.1. Krzywa Henry'ego	50
2.2.2.2.2. Krzywa Mayera	53
2.2.2.2.3. Krzywa Della	57
2.2.2.2.4. Krzywa Halbicha	59
2.2.2.2.5. Alfa-nieczułe krzywe wzbogacania	60
2.2.2.2.5.1. Krzywa Fuerstenaua	61
2.2.2.2.5.2. Krzywa Mayera–Tysona–Drzymały–Wheelocka	64
2.2.2.2.5.3. Inne α -nieczułe krzywe wzbogacania	69
2.2.2.3. Wzbogalność	69
2.2.2.4. Wskaźniki wzbogacania oraz ocena separacji traktowanej jako wzbogacanie	74
2.2.2.5. Podsumowanie	79
2.2.3. Klasyfikacja	80
2.2.3.1. Analiza separacji jako klasyfikacja	80
2.2.3.2. Krzywe klasyfikacji	85
2.2.3.2.1. Krzywe częstości	85
2.2.3.2.2. Krzywe rozkładu	88

2.2.3.2.1. Krzywe częstości.....	85
2.2.3.2.2. Krzywe rozkładu	88
2.2.3.2.3. Krzywe rozdziału	91
2.2.3.2.4. Modyfikowane krzywe klasyfikacji	94
2.2.3.2.5. Inne krzywe klasyfikacji	96
2.2.3.3. Ocena procesu klasyfikacji	97
2.2.3.4. Klasyfikowalność i klasyfikacja idealna.....	100
2.2.3.4.1. Analiza sitowa.....	101
2.2.3.4.2. Analiza densymetryczna	104
2.2.3.5. Podsumowanie.....	105
2.2.4. Inne sposoby analizy wyników separacji.....	105
2.3. Opis separacji	106
2.3.1. Rola materiału i separatora	106
2.3.2. Porządkowanie.....	109
2.3.2.1. Mechanika porządkowania ziarn	109
2.3.2.2. Energetyka porządkowania ziarn	113
2.3.2.3. Prawdopodobieństwo porządkowania ziarn	114
2.3.3. Stratyfikacja.....	115
2.3.4. Podział	116
2.3.5. Pełny fizyczny opis separacji.....	119
2.3.6. Czasowe aspekty separacji.....	119
2.3.7. Podsumowanie	121
Literatura	122
CZEŚĆ III. PROCESY SEPARACJI	127
3. Rozdrabnianie	128
3.1. Podstawy procesu	128
3.2. Fizyko-mechaniczny opis mechanicznego rozdrabniania ziarn	133
3.3. Empiryczny opis rozdrabniania ziarn	137
3.4. Inne opisy rozdrabniania	145
3.5. Kinetyka rozdrabniania.....	145
3.6. Analiza procesu rozdrabniania	146
3.6.1. Rozdrabnianie jako proces klasyfikacji	148
3.6.2. Rozdrabnianie jako proces wzbogacania	152
3.7. Urządzenia stosowane do rozdrabniania.....	155
Literatura	158
4. Przesiewanie	161
4.1. Podstawy przesiewania.....	161
4.2. Rozmiar i kształt ziarn	162
4.3. Opis procesu przesiewania	165
4.3.1. Mechanika przesiewania.....	166
4.3.2. Fizyka przesiewania.....	167
4.3.3. Prawdopodobieństwo przesiania.....	170
4.3.4. Kinetyka przesiewania	173
4.3.5. Inne parametry procesu przesiewania.....	177
4.4. Analiza i ocena procesu przesiewania	179
Literatura	180
5. Klasyfikacja hydrauliczna i powietrzna	181

5.1. Podstawy procesu	181
5.2. Klasyfikacja sedymentacyjna	186
5.3. Klasyfikacja fluidyzacyjna	188
5.4. Klasyfikacja w poziomym strumieniu medium	189
5.5. Klasyfikacja w strumieniu pulsacyjnym	190
5.6. Hydrocyklony	191
Literatura	193
6. Separacja w cienkiej strudze cieczy	194
6.1. Wprowadzenie	194
6.2. Separatory strumieniowe	195
6.3. Stożki separujące Reicherta	196
6.4. Separatory strumieniowo-zwojowe	197
6.5. Stoły koncentracyjne	198
6.6. Inne separatory	200
Literatura	200
7. Separacja grawitacyjna w wodzie i cieczach ciężkich	202
7.1. Podstawy procesu	202
7.2. Analiza densymetryczna	208
7.3. Separacja grawitacyjna w cieczach magnetycznych	210
Literatura	211
8. Separacja magnetyczna	212
8.1. Właściwości magnetyczne substancji	212
8.2. Diamagnetyki	218
8.3. Paramagnetyki	220
8.3.1. Prawdziwe paramagnetyki	220
8.3.2. Antyferromagnetyki	221
8.3.3. Ferrimagnetyki	222
8.3.4. Ferromagnetyki	223
8.4. Separacja	225
Literatura	234
9. Separacja z wykorzystaniem prądów wirowych	235
Literatura	237
10. Separacja dielektryczna	238
Literatura	242
11. Separacja elektryczna	243
Literatura	250
12. Flotacja	251
12.1. Podstawy teoretyczne	251
12.2. Modyfikacja hydrofobowości	264
12.3. Zjawiska elektryczne na granicach fazowych	269
12.4. Opis flotacji	283
12.5. Odczynniki flotacyjne	292
12.5.1. Kolektory	292
12.5.2. Spieniacze	313
12.5.3. Aktywatory	317
12.5.4. Depresory	321
12.5.4.1. Depresory działające przez adsorpcję	322

12.5.4.2. Depresory redoks	330
12.5.4.3. Depresory rozkładające zaadsorbowany kolektor	335
12.6. Flotacja substancji mineralnych	336
12.6.1. Substancje naturalnie hydrofobowe	336
12.6.2. Metale rodzime i siarczki	343
12.6.3. Utlenione minerały metali nieżelaznych	351
12.6.4. Tlenki i wodorotlenki	352
12.6.5. Sole trudno rozpuszczalne	362
12.6.6. Sole rozpuszczalne	371
12.7. Urządzenia flotacyjne	374
Literatura	380
13. Koagulacja	392
13.1. Istota koagulacji	392
13.2. Adhezja ziarn	394
13.2.1. Oddziaływania molekularne	395
13.2.2. Oddziaływania elektrostatyczne	405
13.2.3. Oddziaływania strukturalne	412
13.2.4. Wskaźnik stabilności W	415
13.3. Stabilność koagul	419
13.4. Prawdopodobieństwo kolizji ziarn w procesie koagulacji	420
13.5. Kinetyka i hydrodynamika koagulacji	421
13.6. Czynniki wpływające na koagulację	428
13.7. Wpływ innych substancji na stabilność zawiesin	432
13.8. SelektYWna koagulacja	436
13.9. Struktura koagul	438
Literatura	440
14. Flokulacja	445
14.1. Wprowadzenie	445
14.2. Flokulanty	447
14.3. Flokulacja	451
14.4. Flokulacja selektywne	457
Literatura	458
15. Aglomeracja olejowa	460
15.1. Podstawy procesu	460
15.2. Termodynamika aglomeracji olejowej	461
15.3. Akwaolejofilność układów aglomeracyjnych	468
15.4. SelektYWna aglomeracja olejowa	472
15.5. Mechanizm aglomeracji olejowej	477
15.6. Powietrze w procesie aglomeracji olejowej węgla	485
15.7. Odmiany aglomeracji olejowej	490
Literatura	491
CZĘŚĆ IV. UZUPEŁNIENIE	497
16. Układ SI	498
Literatura	503

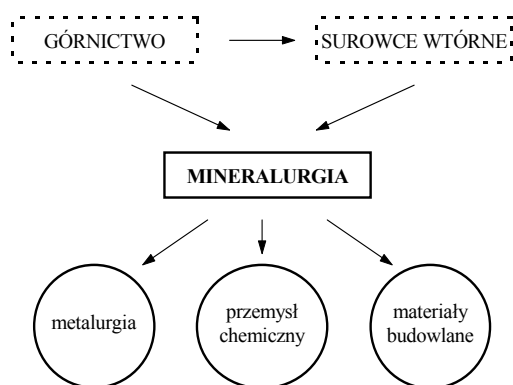
Wstęp

Mineralurgia jest dyscypliną nauki i techniki zajmującą się przetwarzaniem naturalnych i syntetycznych materiałów mineralnych, a także towarzyszącym im cieczom, roztworom i gazom, w celu nadania im żądanych właściwości. Jest częścią nauk technicznych, ale zawiera w sobie elementy z innych dziedzin, zwłaszcza przyrodniczych, polega przede wszystkim na prowadzeniu procesów separacji oraz ich opisie, analizie i ocenie.

Termin *mineralurgia* powstał przez połączenie słowa *minerał*, oznaczającego substancję powstałą wskutek procesów geologicznych, i greckiego słowa *lurgia* (dokładniej *lourgeion*), według Tokarskiego (*Słownik wyrazów obcych*, PWN, Warszawa, 1971) oznaczającego miejsce obróbki. Termin *mineralurgia* wprowadził do języka polskiego w roku 1977 J. Laskowski, nadając corocznemu seminarium *Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin* nazwę *Fizykochemiczne problemy mineralurgii*. W tym czasie termin ten był już używany w strefie języka hiszpańskiego i francuskiego oraz sporadycznie w Rosji. Obecnie w Polsce stosuje się zamiennie kilka terminów, w tym: przeróbka kopalin, mineralurgia oraz inżynieria mineralna. W języku angielskim odpowiednikiem mineralurgii jest *mineral processing*, a w języku niemieckim *die Aufbereitung*. Mimo że słowo mineralurgia zwięźle i precyzyjnie określa dyscyplinę, której dotyczy, to bardzo trudno toruje sobie drogę wśród teoretyków i praktyków zajmujących się tymi zagadnieniami. Kontynuowane do dzisiaj seminarium naukowe *Fizykochemiczne problemy mineralurgii* oraz wykłady i ćwiczenia z *Mineralurgii* na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej są przykładami stosowania tego terminu.

Historia mineralurgii jest tak stara, jak istnienie człowieka. Łupanie kamieni, ociosywanie krzemieni oraz sortowanie były jednymi z pierwszych procesów mineralurgicznych stosowanych przez człowieka. Znaczny rozwój mineralurgii, a szczególnie rozumienie jej podstaw fizykochemicznych, nastąpił w okresie ostatnich stu lat. Przeróbka kopalin stała się dyscypliną nauki i techniki, ściśle współpracującą z górnictwem i przemysłem chemicznym, a także innymi gałęziami przemysłu, gdyż dotyczy ona także wykorzystania odpadów przemysłowych i komunalnych. Produkty wytwa-

rzane przez mineralurgów są stosowane przez metalurgię, energetykę, przemysł chemiczny, przemysł materiałów budowlanych, a także w ochronie środowiska (rys. 1).



Rys. 1. Miejsce mineralurgii w nauce i technice

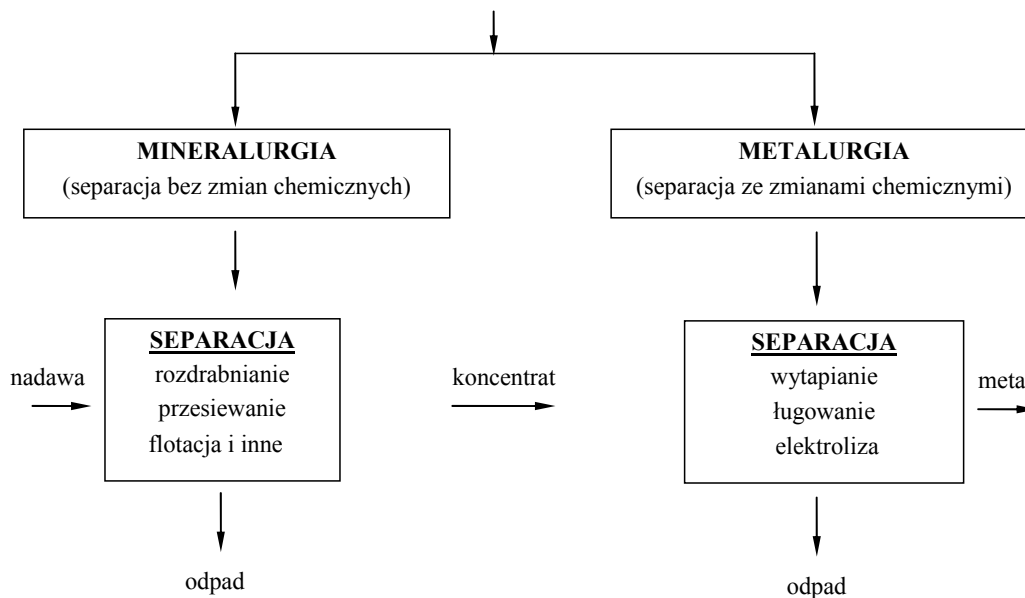
Mineralurgia jest częścią metalurgii ekstrakcyjnej (rys. 2). Jest ona szeroką dyscypliną, gdyż dotyczy wielu surowców i licznych metod separacji. Zwyczajowo mineralurgia jest dzielona na część mechaniczną oraz fizykochemiczną. Inny podział przeróbki odbywa się na linii przeróbka węgla i przeróbka surowców mineralnych. Podziały te mają swoje zalety, ale jeszcze więcej wad. Najbardziej szkodliwe jest wykształcenie się odrębnych języków. Przykładem zróżnicowania terminologii może być określenie ułamka masy danego składnika lub frakcji, która zostaje przeniesiona z nadawy do wybranego produktu. W zależności od działu mineralurgii może to być uzysk, liczba rozdziału, stopień uwolnienia, skuteczność, prawdopodobieństwo przejścia itd.

W tej monografii podjęto próbę potraktowania wszystkich procesów mineralurgicznych jako procesy separacji, a do opisu, analizy i oceny mineralurgicznych procesów separacji zastosowano tylko cztery podstawowe określenia: wychód, uzysk, zawartość oraz cecha materiału, według której nastąpiła separacja. W pracy podjęto także próbę zarysowania struktury procesów separacji, które mają te same elementy, czyli opis, analiza, ocena, z nadzieją, że będzie to krok w kierunku unifikacji mineralurgii oraz pełniejszego poznania struktury procesów separacji w niej stosowanych.

Postęp wiedzy mineralurgicznej jest opisywany w podręcznikach wydawanych w różnych krajach świata. Klasycznymi, dalej aktualnymi, są książki Taggarta (*Handbook of Mineral Dressing*, Wiley, 1945), Gaudina (*Flotacja*, tłumaczenie z ang., Wyd. Śląsk, 1963), Willsa (*Mineral processing technology*, Pergamon, 1979), Kelly'ego i Spottiswooda (*Introduction to mineral processing*, Wiley, 1982), Leji (*Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York, 1982), Tarjana (*Mineral Processing*, Akademiai Kiado, Budapest, 1986). Polacy mają także swój wkład w rozwój mineralurgii, o czym świadczą liczne podręczniki w języku polskim,

które są cytowane w poszczególnych rozdziałach tej książki, oraz prace i referaty konferencyjne, publikowane zarówno w kraju, jak i za granicą.

METALURGIA EKSTRAKCYJNA



Rys. 2. Mineralurgia jest częścią metalurgii ekstrakcyjnej

Znaczny postęp wiedzy mineralurgicznej w ostatnim okresie oraz brak nowych podręczników do mineralurgii, szczególnie w języku polskim, stwarzają pilną potrzebę ich napisania. Niniejsza książka ma za zadanie częściowe wypełnienie zaistniałej luki. Ponieważ nie jest możliwe napisanie przez jednego autora podręcznika opisującego szczegółowo wszystkie zagadnienia mineralurgiczne, książka ta zawiera wybrane podstawowe informacje dotyczące mineralurgii.

Pragnę podziękować moim drogim profesorom D.W. Fuerstenuowi, J.S. Laskowskiemu, R. Markuszewskiemu oraz T.D. Wheelockowi i J. Lekkiemu za uczenie mnie i ukazywanie piękna mineralurgii.

*

Część I

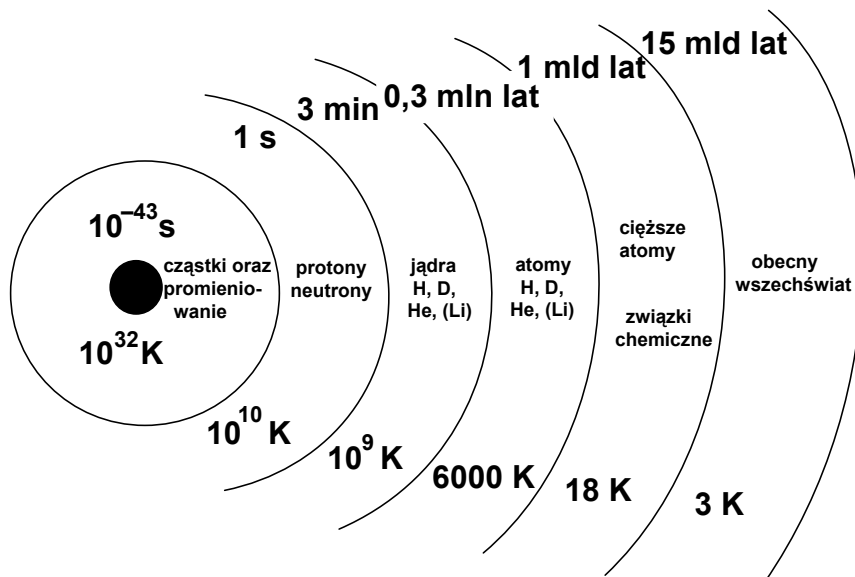
Wprowadzenie do mineralurgii

1. Od wielkiego wybuchu do mineralurgii

1.1. Powstanie materii

Według teorii *wielkiego wybuchu*, opartej na równaniu Einsteina dla jednorodnej i izotropowej czasoprzestrzeni, wszechświat powstał około 15 miliardów lat temu (Gribbin, 1998). Na początku wszystko było skupione w jednym punkcie, zwanym zarodkiem pierwotnym, o wymiarze 10^{-33} cm. Przypuszcza się, że kwantowy zarodek, z którego rozwinął się wszechświat, powstał jako fluktuacja. Wiek tej fluktuacji, czyli wszechświata, wynosił wtedy 10^{-43} sekundy, bo taka jest najmniejsza jednostka czasu, czyli kwant czasu. W tym małym zarodku istniała już grawitacja jako niezależne oddziaływanie. W normalnych warunkach fluktuacje pod wpływem grawitacji zanikają i tak powinno się było stać z zarodkiem wszechświata. Przyjmuje się, że w tym momencie nastąpiła jakaś reakcja, analogiczna do przemiany fazowej, która doprowadziła do uwolnienia energii. Energia ta zadziałała przeciwko grawitacji, powodując wybuch, czyli gwałtowne rozdymanie, zwane także inflacją. Inflacja wszechświata trwała około 10^{-34} s; w tym czasie zwiększył on swoje wymiary i osiągnął wielkość około 10 cm. Dalsze rozszerzanie się wszechświata postępowało już w sposób liniowy i było wywołane bezwładnością. Od tego czasu rozpoczęła się historia wszechświata, a takie parametry, jak czas czy też temperatura, nabrały swojego fizycznego znaczenia. *Wielki wybuch* uruchomił procesy, które doprowadziły do różnicowania i ewolucji prowadzącej do powstania nowych form materii i jej równoważników, jak pola czy fale, ich oddziaływania zaś do powstawania nowych form energii. Ewolucję wszechświata, opisywaną hipotezą *wielkiego wybuchu*, przedstawiono schematycznie na rysunku 1.1.

W chwili powstania wiek wszechświata wynosił 10^{-43} sekundy, a jego średnia temperatura 10^{32} kelwinów (K). Kiedy wszechświat miał 10^{-34} s, jego temperatura spadła do 10^{27} K i składał się on z mieszaniny materii i antymaterii. W miarę upływu czasu i obniżania się temperatury cząstki materii i antymaterii reagowały ze sobą, wytwarzając promieniowanie. Reakcje te zachodziły aż do zaniku antymaterii. Trwało to kilka sekund, temperatura spadła do około 10^{10} K.



Rys. 1.1. Ogólne informacje o wszechświecie od hipotetycznego momentu *wielkiego wybuchu* (na podstawie wykresu z Wiedzy i Życia, 10/1998)

Głównym składnikiem wszechświata stała się materia w postaci: protonów, neutronów i elektronów oraz fotonów. Dalsze rozszerzanie się wszechświata i jego stygnięcie spowodowało, że protony i neutrony zaczęły reagować ze sobą, tworząc jądra wodoru i deuteru. Wkrótce potem nastąpił okres reakcji jądrowych, prowadzących do powstania jąder helu i w niewielkim stopniu cięższych jąder litu. W okresie pierwszego miliona lat z jąder i elektronów zaczęły powstawać atomy wodoru, deuteru, helu i małych ilości atomów litu. Dalsze rozszerzanie się wszechświata spowodowało, że stał się on wielki i zimny, gdyż jego temperatura spadła do kilkudziesięciu kelwinów. Atomy wodoru, deuteru i helu, choć występowały w dużym rozrzedzeniu, miały tendencję do lokalnego skupiania; zjawisko to zachodzi we wszechświecie także obecnie. Gęstość skupionych atomów deuteru, w wyniku pojawienia się sił grawitacyjnych, rosła, choć temperatura otaczającego kosmosu ciągle spadała. Rosła także lokalna temperatura, aż do rozpoczęcia się reakcji jądrowej syntezy ciężkich pierwiastków. W takich warunkach zapalały się, czyli powstawały nowe gwiazdy. Gwiazda to ogromny „tygiel”, w których zachodzi synteza cięższych pierwiastków. Pod koniec życia gwiazdy wybuchają, uwalniając powstałe pierwiastki. Wydarzenia te torują drogę do powstania związków chemicznych, które razem z pierwiastkami tworzą planety i układy słoneczne. Z kolei gwiazdy z ewentualnymi planetami i księżycami tworzą galaktyki, takie jak nasza Droga Mleczna.

Materia, z jakiej jest zbudowana Ziemia, powstaje pod koniec życia gwiazd. Wtedy gwiazdy zawierają ogromną liczbę różnorodnych jąder, które w chwili śmierci

gwiazdy są wyrzucane w przestrzeń. Jądra pozyskują sobie elektrony, które tworzą atomy, a te przez reakcje między sobą tworzą cząsteczki, mogące reagować ze sobą i wchodzić w dalsze reakcje, tworząc trwałe związki. Do trwałych cząsteczek, ze względu na strukturę elektronową, zalicza się CO_2 , H_2O czy też SiO_2 . Obecny skład chemiczny wszechświata to 77% wodoru, 23% helu i śladowe ilości cięższych pierwiastków oraz ich związków (Polański, 1988).

Słońce wraz z Ziemią i innymi planetami powstało około 5 mld lat temu. Około miliard lat później, prawdopodobnie w wyniku reakcji chemicznych, powstało życie na Ziemi. Człowiek na Ziemi pojawił się około sto tysięcy lat temu.

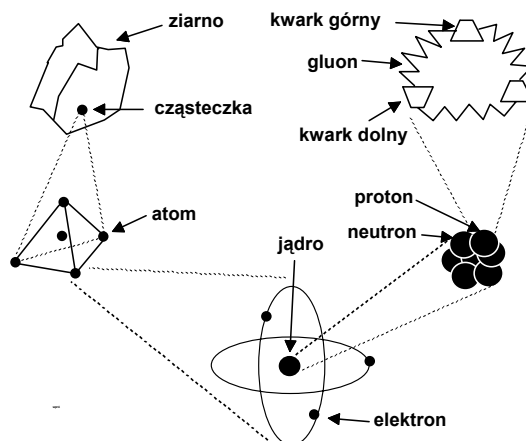
Ziemia składa się z substancji stałych, ciekłych oraz gazowych, które występują w postaci związków chemicznych zawierających atomy. Obecnie znanych jest około 110 pierwiastków chemicznych. Około 90 pierwiastków występuje na naszej planecie, a pozostałe można wytworzyć sztucznie, w wyniku odpowiednich reakcji jądrowych. Większość pierwiastków w normalnej temperaturze i ciśnieniu to ciała stałe. Cieczami są rtęć i brom.

Atomy składają się z mniejszych jednostek: jąder atomowych i elektronów. Liczba naładowanych ujemnie elektronów w atomie jest taka sama, jak naładowanych dodatnio protonów w jądrze. Oprócz protonów w jądrze znajdują się neutrony, które są elektrycznie obojętne. Liczba neutronów w jądrze jest równa lub większa od liczby protonów. Pierwiastki, które mają w jądrze identyczną liczbę protonów, lecz różnią się liczbą neutronów, są nazywane izotopami. Poszczególne izotopy określa się słowem nuklid. Atomy mogą występować samodzielnie (argon), łączyć się w cząsteczki (tlen) lub tworzyć złożone struktury (ciała stałe). Właściwości pierwiastków ogólnie opisuje układ okresowy pierwiastków. Specyfikę układu okresowego, budowę atomu i właściwości pierwiastków są omawiane na kursach fizyki i chemii, dlatego nie będą tutaj powtarzane.

1.2. Cząstki elementarne

Obecnie znanych jest ponad 200 cząstek elementarnych, ale największe znaczenie mają te cząstki, które tworzą otaczającą nas materię, należą do nich kwarki dolny i górny oraz leptony elektronowe (elektron i neutrino elektronowe). Istnieją trzy rodzaje kwarków i leptonów. Wśród kwarków są to: kwark górny i dolny, powabny i dziwny oraz piękny i prawdziwy, a wśród leptonów: elektron i neutrino, mion i neutrino mionowe oraz cząstka tau i neutrino tau. Jak widać z podanego podziału, kwarki, podobnie jak leptony, występują parami. Wyższe kwarki i leptony występowały w początkowej fazie *wielkiego wybuchu*, a współcześnie są wytwarzane w specjalistycznych laboratoriach fizycznych.

Kwarki tworzą protony i neutrony, w których kwarki są spajane za pomocą gluonów (rys. 1.2). Kwarki mają niewielką masę, gluony zaś, o których bardzo mało wiemy, są cięższe od kwarków.



Rys. 1.2. Elementy składowe materii (na podstawie wykresu Kane'a, 1986)

Proton składa się z dwóch kwarków górnych i jednego dolnego. Ponieważ ładunek elektryczny kwarku górnego to $\frac{2}{3}$, a dolnego $-\frac{1}{3}$, ładunek elektryczny protonu ($2 \times \frac{2}{3} - \frac{1}{3}$) jest więc dodatni (+1) i równy elementarnemu ładunkowi elektronu. Z kolei neutron składa się z jednego kwarku górnego i dwóch dolnych. Łatwo obliczyć, że ładunek elektryczny neutronu wynosi zero ($\frac{2}{3} - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = 0$).

Cząstki elementarne, a także tworzone przez nich obiekty, zarówno małe jak i duże, oddziałują ze sobą. Obecnie wyróżnia się cztery rodzaje oddziaływań: grawitacyjne, elektromagnetyczne, silne oraz słabe.

Grawitacja to energia odpowiedzialna za przyciąganie gwiazd, galaktyk oraz innych obiektów materialnych. Energia grawitacyjna wszechświata jest w przybliżeniu równa energii równoważnej jego masie ($E = mc^2$), a zatem jest ujemna. Energia grawitacyjna zamienia się na ciepło, co szczególnie widać podczas powstawania gwiazd. W oddziaływaniu grawitacyjnym – według teorii Einsteina – uczestniczą grawitony (istnienie ich nie zostało jeszcze potwierdzone doświadczalnie), a w oddziaływaniu elektromagnetycznym (pole elektryczne, pole magnetyczne, pole elektromagnetyczne) – fotony. Oddziaływania silne (za pomocą gluonów) są odpowiedzialne za spójność jąder. Kwarki podlegają oddziaływaniom silnym, elektromagnetycznym i słabym, leptony (bez neutrin) natomiast oddziaływaniom elektromagnetycznym i słabym, a neutrina – oddziaływaniom słabym. Oddziaływania słabe (za pomocą bozonów) mają znaczenie dla radioaktywności.

Cząstki elementarne (proton, neutron, kwarki, leptony itd.) mają swoje antycząstki. Ich nazwę otrzymuje się przez dodanie przedrostka „anty”. I tak, mamy np. antyelektron (czyli pozyton), antyneutron, antyproton, antykwark, antyneutrina itd. Jedynie fotony i mezony nie mają swojego odpowiednika anty, gdyż są własnymi antycząstkami. Jeżeli cząstka ma ładunek, to jej antycząstka ma ładunek przeciwny. Jeżeli cząstka nie ma ładunku, to antycząstka ma odwrotny do niej spin. Spotkanie się cząstki z antycząstką

powoduje ich zanik (anihilację) i utworzenie nowych cząstek lub pola. W wyniku anihilacji elektronu i pozytonu powstają dwa fotony. Możliwa jest także reakcja odwrotna tworzenia się elektronu i pozytonu z dwóch fotonów (Pajdowski, 1993).

Każda cząstka ma swój czas istnienia. Wiele z nich ma bardzo krótki okres życia i dlatego nie mamy z nimi do czynienia na co dzień. Trwałe są: kwarki, protony, neutrony, elektrony, a także fotony, czyli cząstki tworzące materię.

1.3. Cząsteczki

Cząsteczki materii są tworzone w wyniku reakcji pierwiastków chemicznych lub reakcji między cząsteczkami. Pierwotnie cząsteczki pojawiały się w kosmosie w wyniku rozpadu gwiazd, w których przedtem powstawały jądra atomowe różnych pierwiastków. Utworzone w kosmosie cząsteczki są w zasadzie trwałe, z wyjątkiem promieniotwórczych. W sprzyjających warunkach cząsteczki ulegają przemianom, a warunki takie istnieją w wielu miejscach kosmosu, włączając w to planety, księżyce czy komety. Reakcje chemiczne przebiegają zgodnie z zasadą termodynamiczną, mówiącą, że w wyniku procesu musi nastąpić obniżenie swobodnej energii układu, co wiąże się ze zwiększeniem entropii tego układu. Również na Ziemi zachodzą nieustannie reakcje chemiczne prowadzące do powstawania związków chemicznych. Są to geologiczne procesy: magmowe, pomagmowe, wietrzeniowe, transportu, sedymentacji, diagenety, metamorfozy, anateksis czy palingenezy (Gruszczuk, 1972). Ponieważ obecnie dostępnych jest 90 pierwiastków, teoretyczna liczba możliwych cząsteczek dwuatomowych powstałych z różnych atomów wynosi więc $90!$ (symbol „!” oznacza funkcję matematyczną, zwaną silnią).

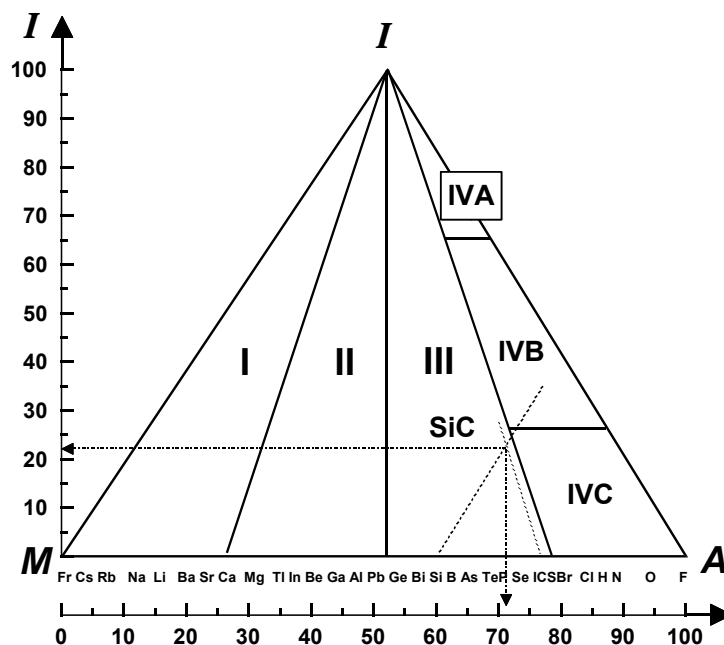
Jak już wspomniano, właściwości i budowę pierwiastków dobrze opisuje układ okresowy pierwiastków. Opis cząsteczek dwuatomowych można z kolei oprzeć na trójkącie Goerlicha (1965, 1977), który pokazano na rysunku 1.3. Z trójkąta Goerlicha wynika, że charakter tworzącego się związku dwóch atomów zależy od tzw. elektroujemności Paulinga (Pajdowski, 1993) atomów wchodzących w skład cząsteczki. Utworzona cząsteczka musi być charakteryzowana dwoma parametrami, tj. jonowością I oraz charakterem niemetaliczności A (lub metaliczności M). Według Goerlicha (1965) związki dwuatomowe można podzielić na cztery kategorie:

- I. metale alkaliczne i ich związki międzymetaliczne,
- II. metale amfoteryczne i ich związki oraz ich związki z metalami alkalicznymi,
- III. metaloidy (półmetale) i ich związki półprzewodnikowe,
- IV. niemetale i ich związki.

Grupa czwarta jest dzielona jeszcze na podgrupy:

- IVA – sole strukturalnie podobne do metali,
- IVB – związki strukturalnie podobne do metaloidów,
- IVC – związki strukturalnie podobne do niemetali.

Charakter jonowy I oraz niemetaliczny A danego związku odczytuje się w sposób podany dla węglika krzemu (SiC) liniami przerywanymi (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Trójkąt Goerlicha opisujący charakter wiązań w cząsteczkach dwuatomowych (według Goerlicha, 1965)

Trójkąt Goerlicha obejmuje i klasyfikuje tylko związki powstałe z dwóch różnych atomów w proporcji 1:1, a więc tylko nieznaczną liczbę związków, gdyż wiele z nich ma więcej niż dwa atomy, jak np. kwas siarkowy H_2SO_4 . Związki te formalnie można jednak, po odpowiednich zabiegach, zredukować do postaci typu AB.

Inne klasyfikacje proponuje Górecki (1994).

1.4. Ciała stałe


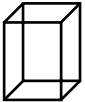
Cząsteczki najczęściej nie występują w postaci pojedynczych wyizolowanych indywidualów, lecz w postaci zbioru, wtedy tworzą one fazy – stałą, ciekłą lub gazową. Będąc w fazie stałej, dzięki oddziaływaniom zachodzącym pomiędzy molekułami, cząsteczki tworzą odpowiednie struktury krystaliczne. W zależności od struktury elektronowej, szczególnie ostatniej orbity, wyróżnia się cztery typy sieci krystalicznej: jonową, kowalencyjną, metaliczną oraz molekularną (Bielański, 1999). Wiązania kowalencyjne są najsilniejsze, w porównaniu z innymi rodzajami wiązań, dlatego krysz-

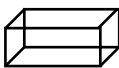



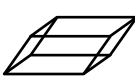
tały kowalencyjne charakteryzują się dużą twardością, bardzo wysokimi wartościami temperatury topnienia i są nierozpuszczalne. Wśród substancji, które tworzą sieć typu kowalencyjnego, można wymienić diament i – stosowany jako środek ścierny – węgiel krzemu. W kryształach jonowych poszczególne atomy są związane za pomocą wiązań jonowych. Wiele kryształów jonowych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych. W kryształach molekularnych sieć jest ułożona nie z poszczególnych atomów, lecz z odrębnych cząsteczek, które mają formę krystaliczną, dzięki dość słabym siłom dyspersyjnym, zwanym również siłami van der Waalsa. Strukturę taką tworzy np. jod krystaliczny czy też stały CO_2 . Jeżeli cząsteczki są niesymetryczne, jak na przykład H_2O w lodzie, wtedy dochodzą jeszcze wiązania dipolowe, które powodują, że związki molekularne mają trochę wyższą temperaturę topnienia niż podobne substancje ich nie posiadające. Sieć kryształów metalicznych jest zbudowana z dodatnich jonów metalu otoczonych tzw. gazem elektronowym, dzięki któremu metale mają wysokie przewodnictwo elektryczne i ciepłe oraz połysk metaliczny.

Wspomniane cztery podstawowe typy wiązań są przypadkami granicznymi. Większość pojedynczych cząsteczek łączy się za pomocą różnych sił w substancję stałą, tworząc struktury pośrednie.

Atomy lub cząsteczki tworzące kryształ są ułożone w odpowiedni sposób i powtarzają się w przestrzeni, tworząc sieć przestrzenną. Sieć taka jest reprezentowana przez komórkę elementarną, która jest podstawową cegiełką budowy kryształu. Komórki elementarne różnią się symetrią. Istnieje 7 komórek elementarnych, czyli układów krystalograficznych, i są to: układ regularny, tetragonalny, trygonalny, heksagonalny, rombowy, jednoskośny, trójskośny. Każdy kryształ może być przypisany do jednego z tych siedmiu układów krystalograficznych. Komórki elementarne i przykładowe minerały podane są w tabeli 1.1. Komórka elementarna jest częścią sieci przestrzennej wybraną tak, aby miała te same elementy symetrii co kryształ i była możliwie najmniejsza. Komórka elementarna minerału zawiera wszystkie jego składniki w stosunku stechiometrycznym i ilościach wynikających ze wzoru chemicznego minerału. Jednoznaczny opis komórki elementarnej jest dany przez długość krawędzi oraz kąty między krawędziami.

Tabela 1.1. Krystalograficzna klasyfikacja krystalicznych ciał stałych

Układ	Kształt komórki elementarnej	Minerały
1	2	3
1. Regularny (C) 	sześcian $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	halit (NaCl) galena (PbS) fluoryt (CaF_2) sfaleryt (ZnS)
2. Tetragonalny (Q) 	prostopadłościan o podstawie kwadratowej $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	rutyl (TiO_2) cyrkon (ZrSiO_4) hausmanit (Mn_3O_4) kasyteryt (SnO_2)

1	2	3
3. Rombowy (<i>O</i>) 	prostopadłościan o podstawie prostokątnej $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	siarka (S) baryt (BaSO_4) antymonit (Sb_2S_3) anhydryt (CaSO_4)
4. Heksagonalny (<i>H</i>) 	prostopadłościan o podstawie romboidalnej $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	grafit (C) wurcyt (ZnS) korund (Al_2O_3) covellin (CuS)
5. Trygonalny (<i>T</i>) (romboedryczny) 	romboedr $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	α -kwarc (SiO_2) kalcyt (CaCO_3) dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) hematyt (Fe_3O_4)
6. Jednoskośny (<i>M</i>) 	równoległoscian $a \neq b \neq c$ $\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha \neq 120^\circ$	arsenopiryty (FeSAs) gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kryolit (Na_3AlF_6) diopsyd ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)
7. Trójskośny (<i>A</i>) 	równoległoscian $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) mikroklin (KAlSi_3O_8) anortyt ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) kaolinit ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)

W komórce elementarnej, oprócz węzłów sieciowych, występują także węzły w centrum lub na ściankach komórek. Po uwzględnieniu ich wyróżnia się 14 sieci translacyjnych. Grupy sieci mają swoje symbole. *P* oznacza komórkę prymitywną, czyli bez dodatkowych węzłów. Sieć *C* jest centrowana na podstawie komórki elementarnej, sieć *I* jest centrowana przestrzennie, a sieć *F* – ściennie. Tylko nieliczne minerały mają prostą budowę wewnętrzną o jednej sieci elementarnej (jak miedź, tworząca sieć regularną *P*). Z reguły w minerałach przenikają się dwie lub więcej sieci. Na przykład NaCl (halit) jest siecią powstałą z przenikania się dwóch sieci regularnych, tj. sieci *F* jonów sodu i sieci jonów chloru. Sieci te są przesunięte są względem siebie o połowę długości krawędzi komórki elementarnej. Opisany system klasyfikacji nie jest dogodny, dlatego w opisie budowy wewnętrznej kryształów korzysta się z 7 układów krystalograficznych, zawierających 32 elementy symetrii w kombinacji z czternastoma sieciami translacyjnymi. Kombinacja 32 klas symetrii i 14 sieci translacyjnych daje 230 grup przestrzennych. Oznacza to, że dany kryształ, ze względu na sposób ułożenia w nim węzłów, musi należeć do jednej z 230 grup przestrzennych. Dla rozróżnienia grup przestrzennych używa się dwóch różnych symbolik, tj. międzynarodowej i Fiodora–Schoenfliesa. Na przykład w symbolice międzynarodowej sieć NaCl opisuje się jako $Fm\bar{3}m$, a w symbolice Fiodora–Schoenfliesa symbolem O_h^5 .

Symbol F w symbolice międzynarodowej oznacza sieć typu F , czyli ściennie centrowaną. Dokładny opis symboliki międzynarodowej można znaleźć w książkach do krystalografii (Penkala, 1977).

Inna klasyfikacja struktur krystalicznych jest oparta na wzorach chemicznych. Litera A określa struktury pierwiastków, symbol B – struktury związków dwuskładnikowych, C – struktury dwuskładnikowe AB_2 (np. CaF_2 i TiO_2), D – struktury związków A_nB_m (np. Al_2O_3). Dalsze litery obejmują jeszcze bardziej złożone struktury. W klasyfikacji tej często nazwa struktury wywodzi się od typowego jej przedstawiciela. Na przykład struktura A1 to typ miedzi, A2 – wolframu, A3 – magnezu, A4 – diamentu, B1 – chlorku sodu, B2 – chlorku cezu, B3 – blendy cynkowej, B4 – wircytu, C1 – fluorytu, a C4 – rutyłu (Barycka i Skudlarski, 1993).

Czasami krystalizacja ciał stałych nie zachodzi i wtedy mamy do czynienia z ciałami bezpostaciowymi lub szklistymi. W ciałach tych brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu. Przykładem może być sadza, która składa się z grafitowych lametek, ale nie są one ułożone całkowicie równolegle, jak w graficie. W szkłe kwarcowym tetraedry SiO_2 są ułożone bezładnie, zamiast być rozmieszczone symetrycznie, jak w kwarcu.

Najczęściej materiał krystaliczny składa się z wielu drobnych, przypadkowo zorientowanych kryształów, które tworzą strukturę polikrystaliczną. Wynika to z historii powstawania minerału, czyli warunków krystalizacji oraz składu chemicznego układu ulegającego krystalizacji. Do określenia możliwych postaci substancji krystalizujących z fazy ciekłej pomocne są diagramy fazowe, na których wyróżnia się czyste minerały, ich roztwory stałe oraz tzw. mieszaniny eutektyczne. Współkrystalizacja jest jednym z powodów tworzenia się zrostów ziarn mineralnych, co powoduje konieczność stosowania rozdrabniania, które jest jedną z ważniejszych operacji mineralurgicznych.

1.5. Minerały

Minerał można zdefiniować jako kawałek ciała stałego o ściśle określonej budowie wewnętrznej, składzie chemicznym i własnościach fizycznych oraz chemicznych, który powstał w wyniku procesów geologicznych lub kosmicznych. W sensie chemicznym minerał to zbiór cząsteczek tego samego związku chemicznego lub – rzadziej – mieszaniny związków. Te same substancje, ale powstałe w wyniku działalności człowieka, nazywamy związkami chemicznymi. Do minerałów nie zalicza się zatem substancji wyprodukowanych syntetycznie w laboratoriach i procesach przemysłowych. Czasami granica między minerałem i związkiem jest trudna do uchwycenia, szczególnie wtedy, gdy substancja powstaje w wyniku działalności człowieka i sił przyrody. Do minerałów nie zalicza się gazów i wody, ale można zaliczyć niektóre odmiany lodu obecne na biegunach Ziemi, które powstały w procesach geologicznych.

Istnieją różne klasyfikacje minerałów. Ich sposób klasyfikacji zależy od celu, w jakim klasyfikacji się dokonuje. Bolewski i Manecki w swojej książce *Mineralogia szczegółowa* (1993), najlepszym podręczniku do mineralogii w języku polskim, dzielą minerały ze względu na ich budowę chemiczną, wyróżniając:

- I. Pierwiastki rodzime, stopy i związki międzymetaliczne.
- II. Węglik, azotki, fosforki i krzemki.
- III. Siarczki i pokrewne kruszce.
- IV. Halogenki.
- V. Tlenki i wodorotlenki.
- VI. Sole kwasów tlenowych (azotany, jodany, węglany, seleniany, tellurany, borany, siarczany, chromiany, molibdeniany, wolframiany, fosforany, arseniany, antymoniany, wanadany, uranulany, germany, krzemiany i glinokrzemiany).
- VII. Minerały amonu.
- VIII. Związki organiczne i pokrewne.

Na Ziemi zachodzi ciągle przeobrażanie się minerałów, gdyż jest ona pod względem geologiczno-mineralogicznym tworem bardzo dynamicznym. Cykl rozwojowy skorupy ziemskiej, za Serkiesem (1970), pokazano na rysunku 1.4. W cyklu tym wyróżnia się procesy: magmowe, pomagmowe, wietrzenie, transport, sedymentację, diagenezę, metamorfozę, anateksis i palinogenezę.

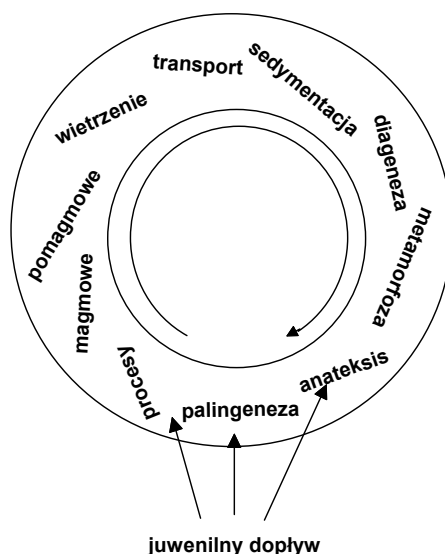
W *procesie magmowym* powstają siarczki i krzemiany. Skład mineralny krzemianów zależy od składu magmy wyjściowej i warunków wytrącania się poszczególnych krzemianów. Kolejno powstające z magmy minerały opisują tzw. szeregi Bowena. Część anortytowa zawiera: bytownit, labrador, andezyn, oligoklaz i skalenie alkaliczne, a część oliwinowa: piroksen, hornblendę, biotyt i skalenie. Krystalizacja minerałów opisanych szeregiem Bowena może być przerwana na każdym etapie szeregu lub osiągnąć końcowe stadium szeregów i utworzyć kwarc oraz muskowit.

Po okresie magmowym zachodzą skomplikowane procesy pomagmowe (pegmatytowy, pneumatologiczny i hydrotermalny).

W *procesach pegmatytowych* tworzą się: skalenie potasowo-sodowe, kwarc, monacyt, beryl oraz minerały takich pierwiastków, jak: Li, Ta, Nb, Be, Mn oraz minerały ziem rzadkich. W *procesach pneumatolitycznych* charakterystyczne jest powstawanie: kwarcu, muskowitu, molibdenitu, kasyterytu, wolframitu, bizmutynu oraz minerałów: F, B, Mo, W, Sn. W trakcie tworzenia się *minerałów hydrotermalnych* charakterystyczne jest występowanie: kwarcu, serycytu, albitu, chlorytu, kalcytu, dolomitu oraz związków Cu, S, As, Sb, Zn, Pb, Ag, Au, Hg, F, Ba.

Czynniki, które działają na powierzchni ziemi, tj. wolny tlen atmosferyczny, dwutlenek węgla, woda i świat organiczny, powodują wielorakie zmiany w masie mineralnej, które noszą nazwę wietrzenia. Zmiany te mogą prowadzić do wymywania i przeobrażania niektórych skał, zmniejszenia ich spoiwości, i w konsekwencji do ich rozkruszania.

Głównymi procesami wietrzenia są: rozpuszczanie, hydratacja, hydroliza, karbonatyzacja i utlenienie (oksydacja).



Rys. 1.4. Cykl rozwojowy skorupy ziemskiej
(na podstawie wykresu Serkiesa, 1970)

Rozpuszczanie jest procesem długotrwałym, lecz ma duże znaczenie, prowadzi bowiem do niszczenia skał oraz przemieszczania masy mineralnej.

Hydratacja jest procesem zmiany minerałów bezwodnych w uwodnione. Proces ten może powodować przeobrażenia masy mineralnej, ale nie prowadzi do jej destrukcji. Najlepszym przykładem hydratacji jest uwadnianie się anhydrytu do gipsu. Hydratacja towarzyszy innym procesom, o czym będzie mowa później.

Hydroliza jest procesem, który powoduje destrukcyjne przeobrażenie skał. Produkty rozpadu hydrolitycznego, w pewnej swej części rozpuszczalne, są usuwane, pozostały zaś osad przemieszcza się. Jednym z produktów hydrolizy jest związek nierozpuszczalny w wodzie, tak że proces hydrolizy prowadzi do powstania nowych wtórnych minerałów, przy czym zwykle część składników przechodzi do roztworu w postaci jonowej (np. Na^+). Proces taki prowadzi do rozkładu głównych składników skał pierwotnych, tzn. glinokrzemianów na krzemionkę i wodorotlenek glinu. W klimacie umiarkowanym hydroliza przebiega tylko częściowo, przy czym ostatecznym produktem jest kaolinit. W klimacie tropikalnym hydroliza skalenia może przebiegać całkowicie, prowadząc do powstania gibbsytu.

Karbonatyzacja jest procesem wypierania z masy mineralnej anionów krzemianowych przez CO_2 lub aniony węglanowe CO_3^{2-} i HCO_3^- (Polański, 1988). Proces ten prowadzi na przykład do dolomityzacji pierwotnych skał krzemianowych, towarzyszy mu często proces hydrolizy. Innym przykładem współdziałania wody i dwutlenku węgla w procesie wietrzenia jest przeobrażanie się siarczków miedzi w zasadowy węglan miedzi – malachit $\text{Cu}_2[(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$. Procesowi karbonatyzacji może

ulegać na przykład serpentyn, tworząc talk i magnezyt (Borkowska i Smulikowski, 1973).

Utlenianie (oksydacja) ma zasadnicze znaczenie dla procesów wietrzenia. Prowadzi w szerokim zakresie do przeobrażania związków trudno rozpuszczalnych w łatwo rozpuszczalne, na przykład siarczków w siarczany, jonów na niższych stopniach utlenienia w jony wyżej utlenione. Oksydacja, w połączeniu z procesem rozpuszczania, powoduje silną destrukcję i niszczenie skał pierwotnych. Utlenianiu łatwo ulegają siarczki. Mechanizm ich utleniania jest skomplikowany, ale można go, na przykładzie galeny, sprowadzić do sumarycznej reakcji przejścia galeny w anglezyt. W przypadku siarczków żelaza tworzący się w wyniku utleniania siarczan żelaza $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ulega hydrolizie i powstaje najbardziej trwała forma występowania utlenionego żelaza – limonit, będący mieszkanką mineralną, której głównym składnikiem jest goethyt. Limonit zawiera więcej wody niż goethyt, który ma wzór FeOOH (Bolewski, Maneki, 1993).

Czerwone, brunatne i żółte barwy utlenionych złóż żelaza wynikają z obecności w nich związków, w których żelazo występuje na różnym stopniu utlenienia i jest w różnym stopniu uwodnione. Oprócz żelaza utlenianiu mogą ulegać jony: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{6+}$, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ i $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$.

W *procesach wietrzeniowych* dużą rolę odgrywa biosfera, która jest przyczyną powstawania złóż węgli i bituminów. Biosfera powoduje również rozkład szczątków organicznych i może wywołać procesy redukcji prowadzące do powstania złóż łupków uranonośnych, miedzionośnych czy złóż siarki. Procesy: biodegradacji, hydratacji, uwodnienia, karbonatyzacji, utleniania i redukcji mogą zachodzić w różnych miejscach tego samego złoża, powodując jego różnicowanie. Wietrzenie może mieć charakter chemiczny, prowadząc do powstania osadów tworzących się z jonowych lub koloidalnych roztworów morskich (Serkies, 1970). Osadzanie się sedymentu zachodzi na całym obszarze zbiornika, a o rodzaju powstałych produktów decydują warunki fizykochemiczne środowiska, tzn.: zasolenie, pH i potencjał redox roztworu oraz jego temperatura i ciśnienie. Często życie organiczne, przy małej ruchliwości wód w zbiorniku, staje się przyczyną osadzania na dnie szczątków organicznych, które wskutek rozkładu wytwarzają w strefach przydennych takie warunki, w których pH i przeciętny potencjał redox ulegają zasadniczym zmianom. Prowadzi to do powstania osadów redukcyjnych.

Do *diagenezy* należy całokształt procesów zachodzących w gotowych już osadach. Procesy te prowadzą do dalszego przekształcania tych osadów. Diageneza polega zarówno na zmianach składu chemicznego, jak i zmianach struktury osadów. Zmiany składu chemicznego mogą być wywołane długotrwałymi oddziaływaniami roztworów pierwotnych i wystąpieniem tzw. reakcji następczych: przeobrażenia warunków fizykochemicznych w samym osadzie, np. obniżania pH i zmiany potencjału redoks, zmiany składu roztworu nad osadem, a wreszcie lokalnym zróżnicowaniem środowiska osadu. Długotrwałe oddziaływanie roztworu pierwotnego na

osad doprowadza do stanu równowagi wszystkie reakcje możliwe do zaistnienia w układzie roztwór–osad. Proces ten ma szczególne znaczenie dla tzw. dolomityzacji osadu. Pierwotnie strącony w morskim osadzie węglan wapnia, wskutek długotrwałego oddziaływania zawartych w wodzie morskiej jonów magnezu, ulega reakcji z utworzeniem dolomitu. Zjawisko to często prowadzi do całkowitej dolomityzacji osadu. W analogiczny sposób, na skutek długotrwałego oddziaływania jonów żelaza zawartych w wodzie morskiej na świeżo strącony siarczek miedzi (np. w facji siarkowodorowej), może dojść do powstania chalkopiryty. Podobnie może następować przeobrażenie osadu w wyniku dyfuzji jonów z wyższych warstw roztworu pierwotnego. Na przykład strącone siarczki cynku, ołowiu i miedzi w osadzie mogą przejść w siarczek miedzi, którego jony, dyfundując z wyższych warstw roztworu, oddziałują na osad.

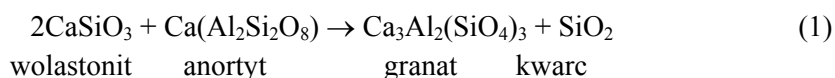
Zmiana warunków fizykochemicznych w osadzie może zachodzić w wyniku reakcji biochemicznych. Szczątki organiczne, zgromadzone wraz z innymi produktami sedimentacji, mogą w osadzie ulegać rozkładowi przy udziale bakterii. Wskutek tego następuje obniżanie pH środowiska i przesunięcie warunków redox w stronę redukcijną. W kwaśnym środowisku wszelkie węglany przechodzą wówczas w rozpuszczalne sole kwaśne. Proces taki, połączony z ewentualną redukcją, może doprowadzić do znacznego przeobrażenia składu osadów.

Zmiany składu roztworu nad osadem, wywołane dostarczaniem do basenu sedimentacyjnego obcych składników z bliższych lub dalszych środowisk geochemicznych, mogą również powodować zmiany w osadzie. Następuje bowiem wówczas np.: syderytyzacja osadu, tzn. wypieranie z węglanu wapnia jonów Ca^{2+} przez jony Fe^{2+} i powstanie syderytu, fosfatyizacja osadu, tzn. wypieranie węglanów przez fosforany, sylifikacja osadu, tzn. wypieranie węglanów przez krzemionkę, pirytyzacja osadu itp.

Zmiany struktury osadów są spowodowane przede wszystkim procesami *rekrystalizacji*. W miejsce drobnych kryształów osadu powstają zespoły kryształów większych, wiążące osad w litą skałę. Muł wapienny przeobraża się w wapień zbity. Odmiana węglanu wapnia, zwana aragonitem, przechodzi w trwalszą odmianę – kalcyt. Ciała koloidalne przechodzą w stan agregatów krystalicznych o grubszej strukturze. Następuje silne odwodnienie osadu i mocniejsze jego związanie, między innymi opał przechodzi w chalcedon i kwarc. W rezultacie pierwotny, luźny osad drobnokrystaliczny przechodzi w jednorodną, zwięzłą skałę grubokrystaliczną.

W *procesach metamorficznych* najważniejszą rolę odgrywają temperatura i ciśnienie. Duże znaczenie ma także skład mineralny (a zatem i chemiczny) skał pierwotnych. Istotnym czynnikiem jest także czas trwania procesu. Procesy metamorficzne przebiegają w temperaturze podwyższonej. Temperatura przyspiesza reakcje chemiczne pomiędzy składnikami skał ulegającymi metamorfizacji. W tych warunkach skały węglanowe reagują z krzemionką, dając diopsyd ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) i dwutlenek węgla. W procesach metamorficznych dużą rolę pełni ciśnienie takich gazów, jak: CO_2 i para wodna. Podwyższone ciśnienie prowadzi do tworzenia minerałów o większej gęstości.

Wynika to z reguły przekory Le Chatelier–Brauna. Zwiększone ciśnienie w skale metamorficznej sprzyja powstawaniu takich minerałów, których sumaryczna objętość molowa jest mniejsza od sumy objętości molowej minerałów pierwotnych. Przykładem może być reakcja (Bereś, 1992)



Objętość molowa, wynikająca z ilorazu ciężaru cząsteczkowego i ciężaru właściwego dla lewej strony równania wynosi 180,1, dla prawej zaś odpowiednio 150,5.

Opisane procesy prowadzą do powstawania w skorupie ziemskiej zarówno minerałów pierwiastków pospolitych (krzemu, glinu), jak i pierwiastków rzadkich, występujących w małych ilościach. Do tej pory stwierdzono występowanie i szczegółowo opisano około cztery tysiące minerałów (Bolewski, Manecki, 1993). Każdy minerał ma określony skład chemiczny i krystalograficzny.

Minerały mogą występować jako monokryształy, a także – najczęściej – jako zlepek, czyli zrosty ziarn monokrystalicznych. Kryształy mają swoją charakterystyczną budowę wewnętrzną i zewnętrzną. Forma zewnętrzna kryształów jest determinowana ich budową wewnętrzną, która powoduje, że w kryształach mogą wystąpić ściśle określone płaszczyzny, a ich kombinacje dają pokrój zewnętrzny kryształu.

Teoria krystaliczności ciał stałych jest oparta na teorii grup. Jest ona kompletna, została potwierdzona obserwacjami, przewiduje istnienie 48 form prostych, w tym formy proste otwarte (dwuścian, słupek, piramida) oraz formy proste zamknięte (romboedr, trapezoedr, skalenoedr, sześcian, ośmiościan, dwudziestoczterościan deltoidowy) (Bereś, 1992). Kryształy rzeczywiste, nawet o bardzo skomplikowanym pokroju, są kombinacją form prostych. Formy proste zamknięte mogą występować samodzielnie, a formy proste otwarte muszą istnieć w kombinacji z formami zamkniętymi, aby zamknąć przestrzeń.

Budowa wewnętrzna minerałów jest taka sama lub, gdy mają one domieszki innych pierwiastków, podobna do odpowiadającym im związkom chemicznym, a to omówiono w podrozdziale 1.4 o ciałach stałych.

Skład niektórych minerałów może się zmieniać w pewnych granicach składu chemicznego. Przykładem jest szereg od forsterytu (Mg_2SiO_4) do fajalitu (Fe_2SiO_4) z oliwinem (Mg, FeSiO_4), jako minerałem pośrednim. Tworzą one szereg izomorficzny.

Izomorfia (identyczność) jest zjawiskiem, w którym kryształy różnych minerałów mają identyczne sieci krystaliczne. Zdolność do izomorfii jest wynikiem podobieństw promieni jonowych pierwiastków tworzących minerały izomorficzne.

Podobieństwo krystalochemiczne pozwala także na współwystępowanie niektórych pierwiastków w minerałach. Zjawisko to nazywa się podstawianiem lub *diadochią*. Dzięki diadochii rubid występuje w minerałach z potasem, gal z glinem, hafn z cyrkonem, german z krzemem. Niezgodność krystalochemiczna pierwiastków od-

grywa także dużą rolę w tworzeniu się skupień minerałów. Wiele metali ciężkich, chociaż ich średnia zawartość (klark) w skorupie ziemskiej jest mała, występuje w postaci rodzimej. Dotyczy to srebra, rtęci, antymonu, bizmutu i miedzi.

1.6. Złóża, górnictwo i mineralurgia

Opisane poprzednio procesy zachodzące w skorupie ziemskiej prowadzą do powstawania w dużych ilościach tego samego minerału lub mieszaniny paru minerałów. Mamy wtedy do czynienia z surowcami mineralnymi. W zasadzie każde skupienie minerałów i skał w skorupie ziemskiej można uznać za surowce mineralne. O wartości złoża minerałów lub skał decydują jednak czynniki ekonomiczne i przyrodniczo-techniczne. Według Gruszczyka (1972) czynniki przyrodniczo-techniczne to geologiczno-środowiskowe warunki występowania złóż, rodzaj i jakość występującego surowca, jego własności fizyczne, mechaniczne oraz struktura. Czynniki ekonomiczne to warunki geograficzno-klimatyczne, zasobność złoża, dostępność górnicza, warunki wodne, cieplne, gazowe, geotechniczne, poziom techniki górniczej, przeróbki i technologii przetwarzania.

Ziemia składa się z atmosfery, hydrosfery, litosfery, strefy krzemianowej, strefy tlenkowo-siarczkowej oraz jądra metalicznego. Hydrosfera jest źródłem olbrzymiej ilości surowców typu soli rozpuszczalnych w wodzie, w tym halitu (soli kuchennej), kizerytu itd. Według Gruszczyka (1972) pod względem surowcowo-złożowym najbardziej interesująca jest litosfera, której zewnętrzna część (SiAl) jest zbudowana w 95% ze skał magmowych oraz metamorficznych.

Skały dzieli się najczęściej na trzy grupy: magmowe, osadowe i metamorficzne. Ze skałami tymi są związane złoża, dlatego złoża dzielimy na: magmowe, pomagmowe i osadowe.

Ze skałami magmowymi związane są *złoża magmowe*. Wśród skał magmowych występują złoża: siarczków miedzi i niklu, platyny rodzimej, chromitu, tytanomagnetytu, ilmenitu, magnetytu z apatytem, chromitu, diamentów, azbestu, talku, magnezytu, apatyty i korundu. Skały magmowe są stosowane jako materiały budowlane.

Ze złożami magmowymi związane są także *złoża skarnowe (metamorficzne)*, powstałe na kontakcie magmy z otaczającą skałą. Występują tu złoża: żelaza, miedzi, wolframu, cynku, ołowiu, grafitu, apatyty, azbestu, boru.

Związek z procesem magmowym tworzenia się skał mają także *złoża pneumatolityczne* i *złoża hydrotermalne*. Tak występują złoża: rud cyny, wolframu, molibdenu, miedzi złota, srebra, cynku, ołowiu, niklu, kobaltu, bizmutu, arsenu, antymonu, rtęci, żelaza, manganu, magnezu oraz barytu, fluorytu, topazu i kwarcu.

Złoża osadowe tworzyły się w procesach sedymentacyjnych. Tak powstały złoża: węgla kamiennych, piaskowców, zlepieńców, ilów, żwirów, ropy naftowej, gazu

ziemnego, wapieni, dolomitów, margli, rud żelaza, manganu, boksytu, fosforytów. Z utworami osadowymi wiąże się też występowanie złóż rud: miedzi, cynku, ołowiu, uranu, pirytu, siarki, glinki ceramicznej, gliny, pokłady soli.

Odrębną grupę stanowią *złoża wietrzeniowe*. Powstają one w wyniku rozpadania się złóż pod wpływem czynników atmosferycznych. Wśród złóż wietrzeniowych można wymienić złoża: platyny, złota, cyrkonu, szelitu, krzemianowych rud niklu, żelaza, manganu, wodorotlenków niklu i kaolinitu.

Złoże, jeżeli zostanie udokumentowane co do zasobów i zawartości przez geologów, staje się złożem udokumentowanym, a po przystąpieniu do jego eksploatacji – kopalnią. Kopaliny dzieli się na: minerały i skały przemysłowe oraz rudy i surowce energetyczne. Wśród minerałów przemysłowych można na przykład wymienić: fluoryt, baryt, sól kuchenną, kaolin, a wśród skał przemysłowych: granit, bazalt, wapień. Rudy to np. rudy: miedzi, ołowiu, cyny, żelaza, niklu, a surowce energetyczne to: ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel brunatny, węgiel kamienny, torf.

Kopaliny są przedmiotem zainteresowania górnictwa, a następnie mineralurgii.

Wyróżnia się kopalnie odkrywkowe i podziemne. W kopalniach podziemnych kopaliny wydobywa się do głębokości około 1000 metrów. Jeżeli temperatura na tej głębokości nie jest za wysoka, czyli tzw. stopień geotermiczny jest nie za wysoki (typowo wynosi około 3 °C na 100 m głębokości), możliwa jest eksploatacja na większych głębokościach. Znane są przykłady eksploatacji do 3 tys. metrów pod ziemią. Jako przykład wymienia się kopalnię złota Oragun w Indiach na głębokości 2835 m.

Wydobyty z ziemi urobek górniczy wymaga przetworzenia, aby mógł stać się produktem handlowym, dlatego jest kierowany do obróbki mineralurgicznej. Zabiegi mineralurgiczne są oparte na procesach separacji. Czasami jest to jeden proces separacji, polegający na przykład na usunięciu wilgoci, czyli suszeniu, czy też klasyfikacji według wielkości ziarna, czyli przesiewaniu. Zwykle przeobrażenie urobku górniczego w produkt handlowy wymaga wielu procesów separacji. Ruda miedzi na przykład musi podlegać rozdrabnianiu, przesiewaniu, klasyfikacji hydraulicznej, flotacji, filtracji oraz suszeniu, zanim otrzyma się produkt handlowy w postaci koncentratów miedzi, które są kierowane do hutnictwa, w celu otrzymania miedzi metalicznej.

Literatura

- Barycka I., Skudlarski K., 1993. *Podstawy chemii*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Bereś B., 1992. *Zarys mineralogii i petrografii*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Biełański A., 1999. *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, s. 218.
- Bolewski A., Manecki, 1993. *Mineralogia szczegółowa*, PAE, Warszawa.

- Borkowska M., Smulikowski K., 1973. *Minerały skalotwórcze*, PWN, Warszawa.
- Goerlich E., 1965. *An electrostatic model of chemical bonding*, Prace Komisji Nauk Technicznych PAN, Kraków, Ceramika, 4, 1–104.
- Goerlich E., 1977. *Stan szklisty*, w: *Chemia ciała stałego*, J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, rozdz. 6, PWN, Warszawa.
- Górecki A., 1994. *Klasyfikacja pierwiastków i związków nieorganicznych*, WNT, Warszawa.
- Gribbin J., 1998. *Kosmologia*, Prószyński, Warszawa.
- Gruszczyk H., 1972. *Nauka o złożach*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Kane G., 1986. *The particle garden*, Addison-Wesley, Reading (Massach., USA).
- Pajdowski L., 1993. *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa.
- Penkala T., 1977. *Zarys krytalografii*, PWN, Warszawa.
- Polański A., 1988. *Podstawy geochemii*, Wyd. Geol., Warszawa.
- Serkies J., 1970. *Mineralogia*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Wiedza i Życie, 1998, *Historia kosmosu*, nr 10.

Część II

**Charakterystyka
procesów mineralurgicznych**

2. Analiza, ocena oraz opis procesów mineralurgicznych

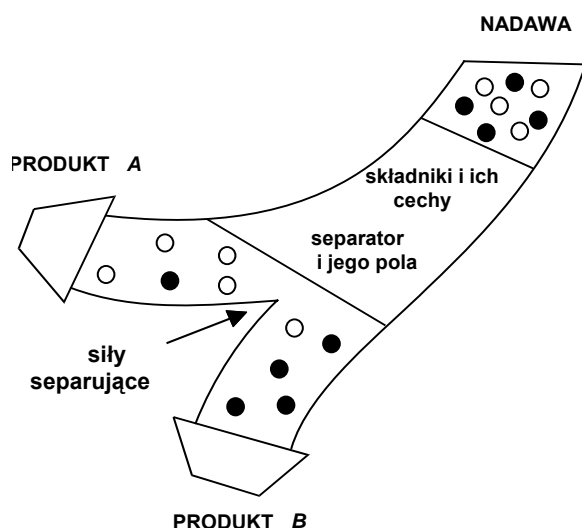
2.1. Podstawy separacji

Procesy *separacji* są powszechnie stosowane w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, a także zachodzą w przyrodzie. Ich obecność w różnych dziedzinach życia człowieka od niepamiętnych czasów sprawia, że do opisu, analizy i oceny separacji są stosowane różne pojęcia, wyrażenia i symbole. Dodatkowym czynnikiem, który spowodował różnicowanie terminologii, jest fakt, że procesy separacji można prowadzić i opisywać na wiele sposobów, w tym jako wzbogacanie (ilość produktu użytecznego = f (jego jakości)), jako klasyfikację (jakość produktu = f (wartości cechy składnika, dzięki której nastąpiła separacja)) lub jako proces rozdziału na produkty (ilość produktu = f (jego nazwy)). To wszystko powoduje, że język stosowany w danej dziedzinie może być niezrozumiały dla specjalistów z pokrewnych obszarów nauki i techniki. Dlatego w tym rozdziale podjęto próbę usystematyzowania wiedzy o procesach separacji i ich analizy oraz oceny na podstawie ujednoczonych pojęć i zależności.

Separacja polega na rozdziale materiału, zwanego *nadawą*, pod wpływem *sił separujących* na dwa lub więcej *produktów*, które różnią się od materiału wyjściowego ilościowo lub jakościowo pod względem co najmniej jednej cechy (rys. 2.1). Może to być dowolna *cecha*, np.: wielkość ziarna, jego gęstość, kształt, hydrofobowość, zdolność do adhezji, właściwości magnetyczne, cechy elektryczne, zdolność do adsorpcji substancji chemicznych.

Istnieją trzy zasadnicze elementy charakteryzowania procesów separacji: opis, analiza i ocena (rys. 2.2). Opis i analiza mogą mieć wspólne elementy, w tym przede wszystkim główną cechę, według której następuje separacja. Analiza i ocena opierają się na bilansach oraz wskaźnikach procesu separacji. Opis separacji polega na wyrażaniu związków fizycznych lub matematyczno-fizycznych pomiędzy parametrami procesu, ich cechami, polami, siłami, przestrzenią, czasem itd. (rys. 2.3). Analiza procesu separacji polega na określeniu: wychodu, zawartości i ewentualnie pochodnych

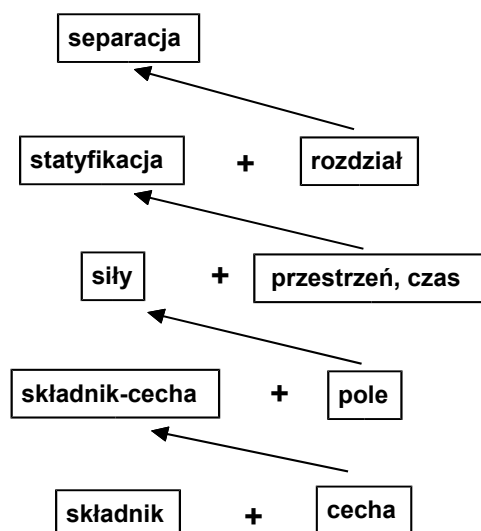
parametrów, jak na przykład uzysków, oraz sporządzeniu pełnego bilansu procesu. Z kolei ocena separacji polega na określeniu, jak dany proces przebiega w stosunku do separacji idealnej oraz jej braku. Zwykle ocena oparta jest na parametrach jakości i ilości lub ich kombinacjach zwanych indeksami, liczbami, wskaźnikami, ilorazami, ułankami, efektywnościami, itd.



Rys. 2.1. Istota procesu separacji

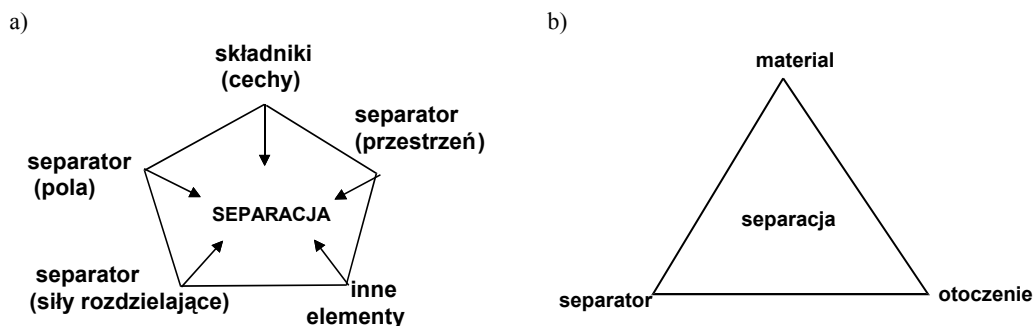


Rys. 2.2. Elementy charakteryzowania procesów separacji



Rys. 2.3. Struktura separacji

Należy zauważyć, że separacja jest możliwa, gdy składniki dostarczają odpowiednich cech do separacji, podczas gdy urządzenie dostarcza pól (grawitacyjnego i/lub elektromagnetycznego), przestrzeni, sił rozdzielających oraz innych elementów takich jak czas (rys. 2.2 i 2.4a). Zatem separacja jest układem interaktywnym składającym się ze składników, urządzenia i otoczenia (rys. 2.4b).



Rys. 2.4. Separacja jest wynikiem oddziaływań składników dostarczających cechy (właściwości materiału) oraz separatora dostarczającego pól, przestrzeni, sił rozdzielających i innych elementów (a). Separacja jest układem interaktywnym składającym się z materiału (składniki), urządzenia i otoczenia (b).

Istnieją różne składniki w układach separacji. Ich wybór jest często arbitralny i dlatego istnieje wiele możliwych składników. Typowe składniki to złoża, ruda, nadawa, produkt, podskładnik, frakcja, klasa, frakcja analityczna, minerał, grupa minerałów, pierwiastek, kwark, itd. (rys. 2.5). Przykładem pierwiastka chemicznego może być miedź, minerału rutil, grupy minerałów minerały koloru zielonego, frakcji ziarna o rozmiarze pomiędzy 1 a 2 mm, itd. Składnik musi być obecny w nadawie i przynajmniej w jednym produkcie separacji.

Składniki mogą być różnorodne co do ich rozmiaru i właściwości oraz etapu ciągu procesów separacji. Na przykład rozpatrując Układ Słoneczny jako materiał wyjściowy separacji Ziemia jest jego składnikiem, złoża mineralne jest składnikami Ziemi, ruda jest składnikiem złoża, minerał jest składnikiem rudy, itd. Najmniejszymi składnikami są tzw. cząstki elementarne takie jak kwarki, elektrony, neutrina etc. Dlatego wygodnie jest użyć dodatkowego określenia uściślającego składnik. Proponuje się stosowanie takich określeń jak składnik wyjściowy, główny, pierwotny, właściwy, elementarny (rys. 2.5).

Składniki mają różne cechy. Na przykład masę, objętość, rozmiar, temperaturę, podatność magnetyczną, etc. Można podzielić je na grupy. Najbardziej użyteczne dla mineralurgii wydają się być cztery: typ (nazwa, numer itd.), ilość (masa, objętość, liczność itd.), jakość (ilość podskładnika w składniku) oraz cecha główna separacji.

Cechą główną materiału jest właściwość, która w obecności pól powoduje powstanie sił porządkujących. Na przykład dla separacji elektrycznej cechą główną jest

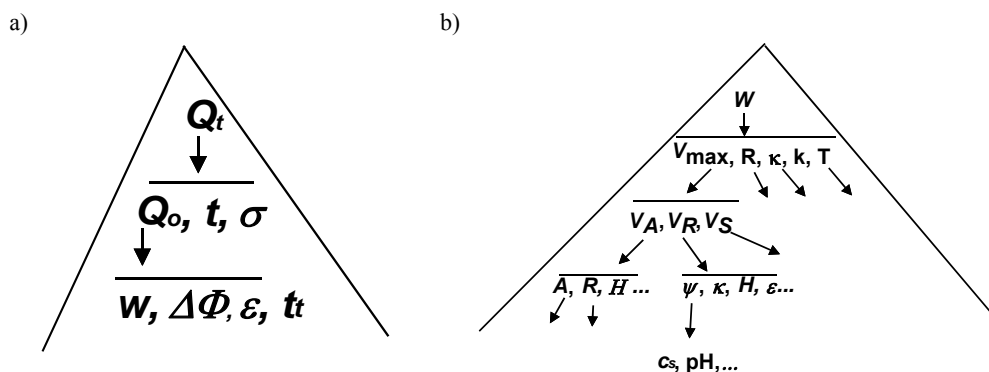
Z punktu widzenia separacji można wyróżnić:



Rys. 2.5. Możliwe składniki występujące w mineralurgicznych procesach separacji

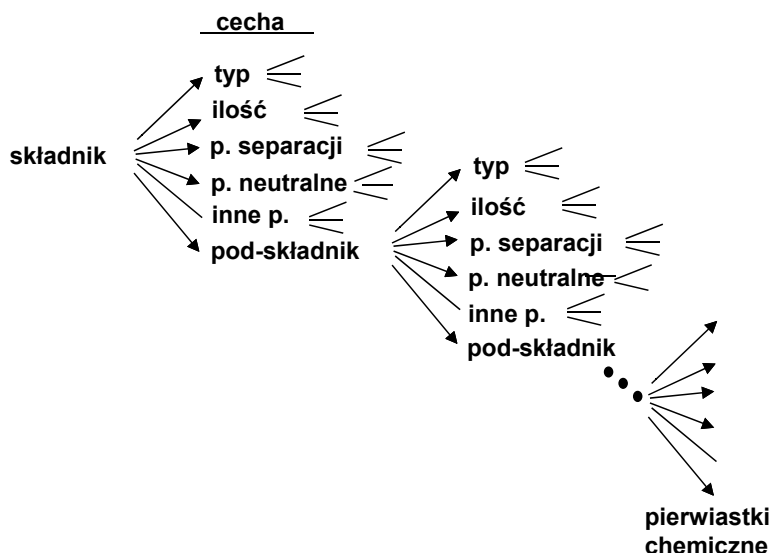
ładunek elektryczny ziarna (Q_t) w chwili zachodzenia separacji (rys. 2.6). Siła porządkująca w procesie separacji elektrycznej jest równa iloczynowi ładunku elektrycznego Q_t i pola elektrycznego E , czyli $F = Q_t E$.

Cecha główna zależy od wielu innych właściwości składnika. Parametry te tworzą piramidę, której cecha główna (główna stała materiałowa) jest na jej szczycie (rys. 2.6). Czasami podczas separacji występuje więcej niż dwie siły porządkujące. Na przykład na koagulację wpływają siły dyspersyjne, elektrostatyczne, hydrofobowe i strukturalne wynikające z takich cech jak stała Hamakera A , potencjał powierzchniowy ψ , kąt zwilżania θ itd. Dlatego dla koagulacji parametrem głównym jest cecha łącząca wspomniane siły w jeden finalny (główny) parametr, którym dla koagulacji jest tzw. wskaźnik stabilności W (rys. 2.6.b), który bezpośrednio wpływa na wyniki (wychody i zawartości) produktów separacji.



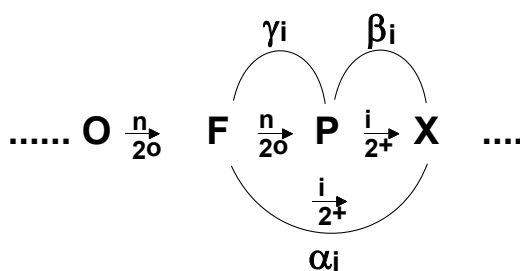
Rys. 2.6. Cecha główna separacji zależy od wielu innych parametrów układu. Parametry te tworzą piramidę: a) główna cecha materiałowa jest na jej szczycie (dla separacji elektrycznej jest to ładunek elektryczny w chwili separacji Q_t), b) dla koagulacji cechą główną jest współczynnik stabilności w (objaśnienia symboli w rozdziale 13.)

Składniki i ich cechy mają fraktalną strukturę, którą pokazano na rys. 2.7.



Rys. 2.7. Fraktalna struktura składników i ich cech. Skrót p. oznacza parametry

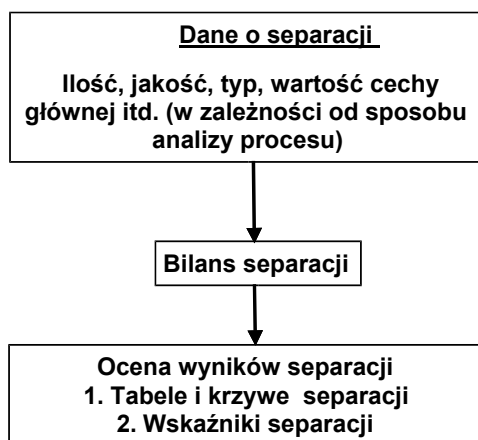
Dla uzyskania pełnej informacji o wynikach separacji potrzebne są dane dotyczące składników i ich cech. Pierwszy etap separacji to formowanie produktów, a następnie, w zależności od potrzeb, ustala się nazwę, ilość, jakość, cechę, a także inne parametry składników. Podczas typowej separacji (rys. 2.8) nadawa N jest wydzielana z rudy O i separowana na produkty P , na przykład koncentrat i odpad. Dla określenia ilości produktu (γ) należy ocenić analitycznie (precyzyjnie) ilość każdego produktu, a następnie, w zależności od potrzeb, przeprowadzić dodatkową analizę (rzeczywistą lub



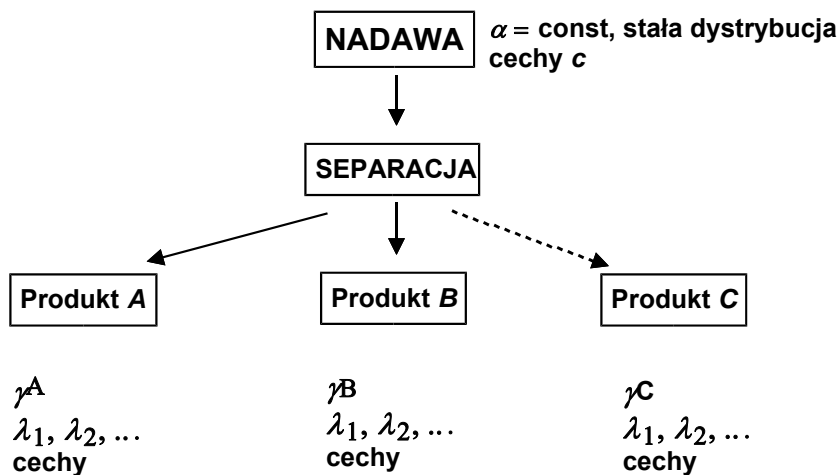
Rys. 2.8. Proces separacji. Separacja nadawy F pobranej z rudy O dostarcza produktu P . Produkt (P) oraz nadawa (F) zawierają poskładnik X . Ilość produktu (γ) określa się poprzez odpowiednią procedurę, podczas gdy określenie jakości (λ) wymaga dodatkowej analitycznej separacji dla określenia zawartości składników w produktach. W przypadku, gdy wymagana jest znajomość jakości nadawy α , musi być dokonana dodatkowa analiza nadawy. Pozostałe symbole: n – nieidealna separacja, i – idealna separacja, 2^0 – dwuproduktowa separacja, 2^+ – więcej niż dwuproduktowa separacja

wirtualną separację) dla określenia jakości produktu (λ) dla ustalenia ilości podskładników X w produkcie P . Dokonując identycznej separacji analitycznej dla nadawy w celu określenia zawartości podskładnika X w nadawie F otrzymujemy informacje o jakości nadawy α . Jeżeli jest to konieczne, określa się także liczbowe wartości cechy, która została wykorzystana do separacji.

Mając charakterystykę składników i ich cech, można przeprowadzić dalsze obliczenia dla sporządzenia bilansu separacji i wykreślenia krzywych separacji. Rysunki 2.9 oraz 2.10 pokazują graficznie procedurę analizy i oceny wyników separacji.



Rys. 2.9. Elementy analizy i oceny wyników separacji



Rys. 2.10. Ogólny schemat procesu separacji. Oznaczenia: α – zawartość składnika w nadawie, γ – wychód produktu, λ – zawartość składnika w produkcie. Litery A, B, C oznaczają (typ) nazwy produktu

Tabela 2.1. Cechy główne wybranych procesów separacji stosowanych w przeróbce kopalin oraz typowe sposoby ich analizy

Produkt technologiczny	Dominujący sposób opisu separacji	Procesy separacji	Główna cecha	
ruda ↓ nadawa	wzbogacanie (wirtualne)	rozdrabianie	energia powierzchniowa i moduł Younga	
	klasyfikacja	przesiewanie (klasyfikacja mechaniczna)	rozmiar ziarn	
	klasyfikacja	klasyfikacja w mediach (hydrauliczna i powietrzna)	prędkość opadania	
	wzbogacanie	separacja w cieczach ciężkich	gęstość ziarna	
	wzbogacanie	separacja w cienkiej strudze cieczy	stratyfikacja (gęstość, wielkość, tarcie ziarn)	
	wzbogacanie	flotacja	hydrofobowość i γ_c	
	wzbogacanie	flokulacja	adsorpcja	
	wzbogacanie	koagulacja	wskaźnik stabilności	
	wzbogacanie	aglomeracja olejowa	akwaolejofilność i γ_o	
	wzbogacanie	separacja magnetyczna	podatność magnetyczna	
	wzbogacanie	separacja dielektryczne	stała dielektryczna	
	wzbogacanie	separacja elektryczna	ładunek elektryczny	
	koncentrat ↓ produkt rynkowy	wzbogacanie	separacja w prądach wirowych	przewodnictwo elektryczne
		rozdziel	odwadnianie	przepływ wody w kapilarach
rozdziel		suszenie	lotność cieczy	

Miarą ilości produktu jest *wychód*. Wychód może być masowy, objętościowy czy też na przykład molowy. Najdogodniej jest go jednak wyrażać w formie względnej, w postaci stosunku masy (objętości, liczby moli itd.) danego produktu do tej samej wielkości, ale w nadawie. Wskazuje on, jaka część materiału wyjściowego znajduje się w danym produkcie wzbogacania. Wychód najczęściej przedstawia się w postaci procentów wagowych, można go także podawać w postaci strumienia, np. strumienia masy, przykładowo w kg/min.

Zawartość jest miarą jakości i określa ilość podskładnika w składniku. Jest ona zwykle wyrażana w postaci ułamka wagowego (wyrażonego w procentach). Zawartość składnika w nadawie jest wyrażana symbolem α , a w produktach symbolem λ . Gdy produkty mieszają się, ich wypadkową jakość określa się zwykle symbolem β , gdy sumowanie odbywa się w tzw. sposób ważony oraz jako $\Sigma\lambda$ lub A gdy dodawanie jest arytmetyczne.

Wychód, zawartość oraz wartość cechy głównej wystarczają do analizy większości procesów separacji. Jednakże w mineralurgii stosuje się wiele innych parametrów wynikających z kombinacji jakości i ilości. Jedną z rodzin stanowią parametry separacji, które mogą być generowane na podstawie ogólnego równania (Drzymala, 2001):

$$Z = \gamma^a \lambda^b \alpha^c \quad (2.1)$$

gdzie:

Z – generowany parametr charakteryzujący wyniki separacji

γ – wychód

λ – zawartość składnika w produkcie

α – zawartość składnika w nadawie

a, b, c – liczby całkowite (dodatnie i ujemne).

Najczęściej stosowane parametry generowane w oparciu o formułę $Z = \gamma^a \lambda^b \alpha^c$ to uzysk (ε) oraz współczynnik wzbogacenia (k).

Uzysk wskazuje jaka część danego składnika została w wyniku separacji przeniesiona z nadawy do danego produktu. Uzysk jest parametrem łączącym wychód γ z zawartością λ i jakością materiału (nadawy) poddanego separacji α poprzez zależność:

$$\varepsilon = \frac{\gamma \lambda}{\alpha}, \quad (2.2a)$$

powstałym z równania 2.1 przy $a = 1, b = 1, c = -1$.

Uzysk, na przykład metalu w produkcie, zdefiniowany jest jako:

$$\varepsilon_{\text{metal w produkcie}} = \gamma_{\text{produktu}} \lambda_{\text{metal w produkcie}} / \alpha_{\text{metal w nadawie}}, \quad (2.2b)$$

a dla minerału we frakcji

$$\varepsilon_{\text{minerału we frakcji}} = \gamma_{\text{frakcji}} \lambda_{\text{minerału we frakcji}} / \alpha_{\text{minerału w nadawie}}, \quad (2.2c)$$

podczas gdy dla frakcji w produkcie

$$\varepsilon_{\text{frakcji w produkcie}} = \gamma_{\text{produktu}} \lambda_{\text{frakcji w produkcie}} / \alpha_{\text{frakcji w nadawie}}. \quad (2.2d)$$

Uzysk wprowadzono do opisu procesów mineralurgicznych dlatego, gdyż jest atrakcyjny pojęciowo i łatwo go przedstawiać graficznie, a w bilansie sumuje się do 100%. Dlatego jest często stosowany do tworzenia bilansu masowego separacji i kreślenia krzywych. Jego najprostsza definicja ma postać:

$$\varepsilon_{\text{składnika w produkcie}} = \frac{\text{ilość składnika w produkcie}}{\text{ilość składnika w nadawie}} 100\% \quad (2.2e)$$

Z kolei współczynnik wzbogacenia k jest zdefiniowany jako iloraz zawartości składnika w produkcie λ do zawartości tego składnika w nadawie α . Współczynnik wzbogacenia k można wygenerować w oparciu o równanie 2.1 dla $a = 0, b = 1, c = -1$ i ma on postać

$$k = \frac{\lambda}{\alpha} \quad (2.3)$$

Tabela 2.2 pokazuje inne rodziny generowanych parametrów separacji. Barskij i Rubinstein (1970) zebrali wiele różnych parametrów separacji. Niektóre z nich będą wykorzystane w rozdziale dotyczącym krzywych separacji.

Tabela.2.2. Wybrane wskaźniki stosowane do charakteryzowania wyników separacji. Są one generowane przez mnożenie, dzielenie, dodawanie oraz odejmowanie innych parametrów

Generowany parametr	Użyty na przykład przez:
$Z = \gamma^a \lambda^b \alpha^c$	
ε (uzysk) ($a = 1, b = 1, c = -1$)	używany powszechnie
k (wzbogacenie) ($a = 0, b = 1, c = -1$)	używany powszechnie
γ/α (parametr Della) $a = 1, b = 0, c = -1$	Dell, 1953
$\lambda\gamma$ (parameter Mayera) $a = 1, b = 1, c = 0$)	Mayer, 1950
kombinacja uzysków	
$\frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ij}}$	$\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{12}}$, Ulewicz i współ., 2001
$\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}$	$\varepsilon_{11} \varepsilon_{12}$, Fomenko, 1957; Barskij i Rubinstein, 1970
$\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}$	$\varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}$, Schulz (1970), Barskij i Rubinstein (1970)**
$\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ij}$	$\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 100\%$, Sresty i Somasundaran, 1980; Gebhardt i Fuerstenau, 1986
$\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^*$	$\varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^*$ (równoważne z $\varepsilon_{11} - \gamma_1$ ponieważ $\varepsilon_{11}^* = \gamma_1$), indeks stosowany w przemyśle ceramicznym (Myjkowski, 1999)
kombinacja zawartości	
$\frac{\lambda_{ij}}{\lambda_{ij}}$	Taggart, 1948; Sztaba, 1993
$\lambda_{ij} \lambda_{ij}$	
$\lambda_{ij} - \lambda_{ij}$	Taggart, 1948; Sztaba, 1993
$\lambda_{ij} + \lambda_{ij}$	
inne kombinacje (wychód, zawartość, uzysk)	
$\gamma_{ij} \lambda_{ij} - \gamma_{ij} \lambda_{ij}$	$\gamma_1 \lambda_{11} - \gamma_1 \lambda_{12}$

* wartość parametru, gdy proces jest nieselektywny

**równoważny wskaźnikowi Hancocka

Parametry separacji są wykorzystywane do kreślenia krzywych separacji (klasyfikacji, wzbogacania, dystrybucji itd.). Podstawową krzywą separacji pod kątem wzbogacania jest krzywa wychód–zawartość. Jednakże nie jest ona zbyt użyteczna ze

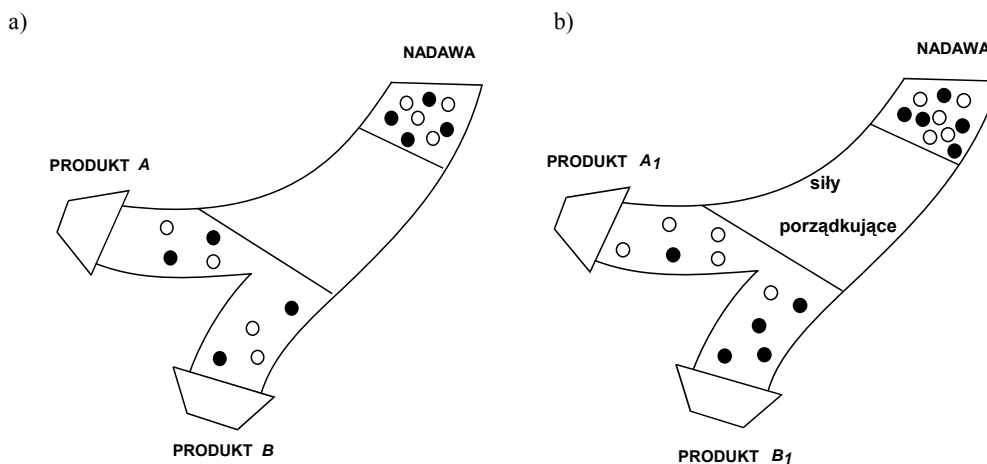
względu na małą atrakcyjność graficzną i trudności w matematycznym jej opisie, dlatego inne parametry określające ilość i jakość produktów separacji są stosowane do wykreślania krzywych wzbogacania. Ponieważ istnieje nieskończona liczba możliwych parametrów separacji, dlatego można stworzyć nieskończoną liczbę krzywych separacji.

Ostatnim etapem analizy technologicznej procesu separacji jest jego ocena, której celem jest określenie jak skuteczny był proces. Oceny separacji można dokonać przez użycie wartości pary wskaźników wyników separacji lub ich postaci graficznej. Zagadnienia te będą dyskutowane szczegółowo w rozdziałach o wzbogacaniu i klasyfikacji.

2.2. Analiza i ocena separacji

2.2.1. Rozdział nadawy na produkty (SP)

Jednym z efektów procesu separacji jest *rozdzielanie nadawy na produkty*. Nadawę można podzielić na wiele produktów, ale najmniejsza ich liczba może wynosić dwa. Separacja dostarcza podobne lub różne produkty co do ich jakości i ilości. Analiza wyników separacji jako rozdzielanie na produkty (SP) wymaga dwóch parametrów, tj.



Rys. 2.13. Separacja polegająca na rozdziale nadawy na produkty.

a) nieselektywna: identyczne produkty pod względem zawartości składników (brak sił porządkujących), b) selektywna: produkt A_1 jest różny od B_1 (siły separujące są obecne)

ilości (wychód, γ) oraz ich typu (zwykle nazwa) produktu. Nie ma potrzeby stosowania innych wskaźników separacji ponieważ, na przykład, uzysk tego produktu jest

liczbowo równy wychodowi, podczas gdy zawartość produktu w produkcie wynosi 100%.

Proces separacji, którego głównym zadaniem jest utworzenie produktów, nazwano tutaj rozdziałem na produkty, ale w niektórych przypadkach polega on na *rozdziale faz*, m.in. w procesach suszenia lub filtracji, czy też przy usuwaniu fazy stałej z wody metodą flotacji. Inny przykład rozdziału na produkty to pobieranie próbek oraz porcjowanie.

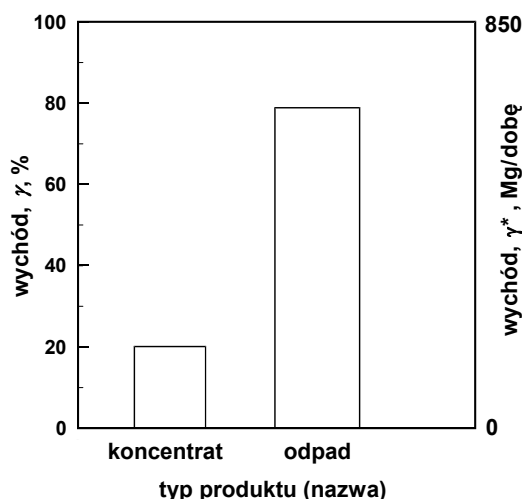
Przykład separacji traktowanej jako rozdział na produkty przedstawiono w tabeli 2.3 oraz na rys. 2.14.

Tabela 2.3. Bilans materiałowy separacji prowadzący do utworzenia koncentratu i odpadu

Produkt	wychód γ^* Mg/dzień	wychód γ %
Koncentrat <i>K</i>	172	20,14
Odpad <i>O</i>	682	79,86
Nadawa <i>N</i>	854	100,00

* oznacza wychód w jednostkach bezwzględnych (nie w procentach, Mg oznacza megagram)

Wiele procesów separacji dostarcza produktów różniących się zarówno ilością jak i jakością (rys. 2.13b). Proces taki może być charakteryzowany jako podział na produkty (ilość jako funkcja typu (nazwy) produktu) przez ignorowanie innych parametrów, takich jak zawartość składników lub wartości cechy stosowanych do separacji. Gdy weźmie się pod uwagę te parametry, wtedy ulega zmianie charakter analizy procesu separacji z rozdziału na produkty na wzbogacanie, klasyfikacja, sortowanie itd.



Rys. 2.14. Graficzny sposób przedstawiania wyników separacji jako rozdział na produkty (SP) (ilość produktu w zależności od jego typu (nazwy))

Wychód, który charakteryzuje rozdział materiału na produkty, może być wyrażony albo bezpośrednio w jednostkach masy (zwykle megagramach Mg, co jest równe starej jednostce zwanej toną) lub w jednostkach względnych jako procent w stosunku do masy nadawy. Wychód może być także wyrażony na jednostkę czasu i wtedy jest nazywany strumieniem lub przepływem, czy też wydajnością. Wychód może być także wyrażony na jednostkę powierzchni, czy objętości, czy też na jednostkę czasu i powierzchni itd.

Bilans masowy rozdziału materiału na produkty można wyrazić jako:

$$\sum \gamma_{\text{produktów}} = 100\% , \quad (2.4a)$$

i w przypadku dwóch produktów:

$$\gamma_{\text{produkt } A} + \gamma_{\text{produkt } B} = 100\% , \quad (2.4b)$$

gdzie γ oznacza wychód produktu wyrażony w procentach.

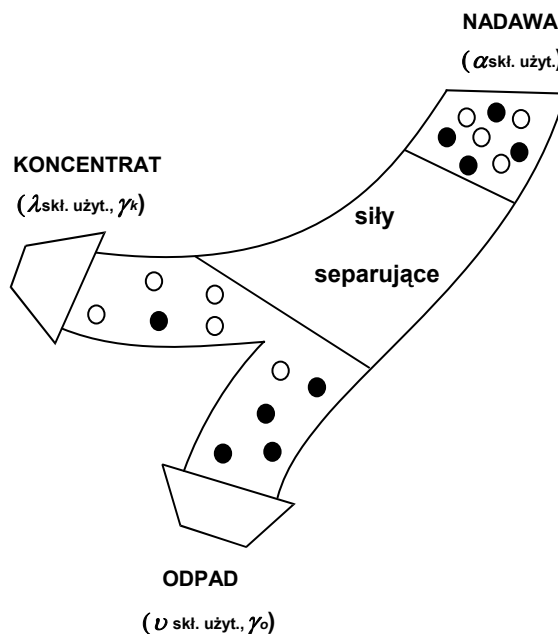
2.2.2. Wzbogacanie

2.2.2.1. Analiza ilościowa i jakościowa wzbogacania

W wyniku wzbogacania materiał wyjściowy, zwany *nadawą*, rozdziela się na *koncentrat* i *odpad* (rys. 2.15). Czasami powstają także inne produkty, nazywane półproduktami, produktami pośrednimi, koncentratami o gorszej jakości itp. Ilość produktów w procesach okresowych można wyrażać w jednostkach masy (gramy, kilogramy, megagramy) lub innych jednostkach, np. objętości. Ilość produktów w procesach ciągłych opisuje się w postaci strumienia (przepływu) w jednostkach masy lub innych jednostkach na jednostkę czasu, np. tys. Mg/rok, kg/min, m³/h.

Do analizy i oceny procesu wzbogacania niezbędne są także wyniki analiz określających zawartość składnika użytecznego, którymi mogą być: pierwiastek chemiczny, suma kilku pierwiastków, minerał lub suma minerałów w nadawie i w produktach wzbogacania. Zawartość analizuje się w odniesieniu do wybranego składnika nadawy, który najczęściej jest *składnikiem użytecznym* rudy lub wzbogacanego surowca. Może to również być *składnik nieużyteczny*, zwany także niechcianym, szkodliwym lub odpadowym. Na podstawie bilansu masowego i zawartości rozpatrywanego składnika można przystąpić do sporządzenia pełnego bilansu procesu wzbogacania. Jest to zazwyczaj bilans dla jednego wybranego składnika. Jeżeli interesuje nas inny składnik, jego bilans sporządzamy osobno.

Jeżeli N megagramów (Mg) nadawy zostanie poddane procesowi wzbogacania i otrzymamy K Mg koncentratu i O Mg odpadu, bilans masowy możemy zapisać jako:



Rys. 2.15. Ogólny schemat procesu wzbogacania

N megagramów nadawy = K megagramów koncentratu + O megagramów odpadu

lub krótko

$$N = K + O. \quad (2.5a)$$

Aby wyrazić bilans masowy w procentach, dzielimy obie strony równania przez N i jednocześnie mnożymy przez 100%. Otrzymamy wtedy

$$\frac{N}{N}100\% = \frac{K}{N}100\% + \frac{O}{N}100\%. \quad (2.5b)$$

Wszystkie trzy człony równania są wychodami i oznacza się je zwykle grecką literą γ , czyli

$$\frac{N}{N}100\% = 100\%, \quad \frac{K}{N}100\% = \gamma_k, \quad \frac{O}{N}100\% = \gamma_o. \quad (2.5c)$$

Równania (2.5a-c), określające bilans masowy produktów wzbogacania, można zatem zapisać także jako sumę wychodów poszczególnych produktów wzbogacania. Suma wychodów wszystkich produktów wzbogacania daje nadawę, której wychód jest równy 100%, czyli

$$\gamma_k + \gamma_o = \gamma_N = 100\%. \quad (2.6)$$

Jeżeli produktów wzbogacania jest więcej, np. gdy powstają dwa koncentraty (K_1 oraz K_2), jeden półprodukt P oraz dwa odpady O_1 i O_2 , to wychód nadawy (100%) składa się z wychodów tych składników

$$\gamma_{K1} + \gamma_{K2} + \gamma_P + \gamma_{O1} + \gamma_{O2} = 100\%. \quad (2.7)$$

Drugim elementem niezbędnym do obliczenia bilansu wzbogacania jest określenie jakości otrzymanych produktów wzbogacania. Można to uczynić wieloma sposobami, np. za pomocą: analizy chemicznej, analizy mineralogicznej lub ewentualnie analizy cechy, która może być wprost proporcjonalnie związana z zawartością rozpatrywanego składnika nadawy. W wyniku tych analiz otrzymuje się zawartość rozpatrywanego składnika, najczęściej użytecznego, w produktach wzbogacania. Procentową zawartość rozpatrywanego składnika w produktach wzbogacania zapisuje się zwykle symbolem λ . Dla rozróżnienia, jakiego produktu dotyczy zawartość składnika, stosuje się następujące symbole:

- α – zawartość rozpatrywanego składnika w nadawie, %,
- λ – zawartość rozpatrywanego składnika w koncentracie, %,
- β – zawartość rozpatrywanego składnika w łączonych produktach, %,
- ϱ – zawartość rozpatrywanego składnika w odpadach, %.

Dotąd dyskutowano użycie wychodu i zawartości do analizy separacji z punktu widzenia wzbogacania. W poprzednim rozdziale pokazano, że te parametry mogą być połączone w nowe parametry, które z równym powodzeniem, a nawet czasem lepiej, mogą być użyte do charakteryzowania wzbogacania. Jednym z częściej stosowanych parametrów jakościowo-ilościowym jest uzysk $\varepsilon = \gamma \lambda / \alpha$ (równanie (2.2a)). Uzysk jest to ilość rozpatrywanego składnika, wyrażona w procentach w stosunku do nadawy, która znalazła się w danym produkcie procesu separacji. Uzysk składnika użytecznego w koncentracie oznacza się symbolem ε , w odpadzie η . Zarówno ε , jak i η są zwykle wyrażane w procentach.

Analogicznie do uzysku rozpatrywanego składnika ε w koncentracie zdefiniowany jest uzysk składnika w odpadach, zwany także *stratą*, oznaczaną symbolem η

$$\eta = \gamma_O \frac{\varrho}{\alpha} 100\%. \quad (2.8)$$

Oznacza to, że zachodzi również zależność

$$\varepsilon + \eta = 100\%. \quad (2.9)$$

Jeżeli produktów wzbogacania jest więcej, to suma uzysków rozpatrywanego składnika we wszystkich produktach wzbogacania wynosi 100%.

$$\sum \varepsilon_j + \sum \eta_j = 100\%, \quad (2.10)$$

gdzie j oznacza kolejny produkt, $j = 1, 2, 3, 4, \dots$

Inne zależności wynikające z podanych dotychczas równań to:

$$\gamma_K = \frac{\alpha - \mathcal{G}}{\beta - \mathcal{G}} 100\%, \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha - \mathcal{G}}{\beta - \mathcal{G}} \frac{\beta}{\alpha} 100\%, \quad (2.12)$$

$$\varepsilon = \frac{K\beta}{N\alpha} 100\%. \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = \gamma \frac{\lambda}{\alpha} \quad (2.14)$$

Dla łatwiejszego zrozumienia istoty bilansu wzbogacania rozpatrzmy przykład hipotetycznego zakładu wzbogacania, w którym przerabiano na godzinę 854 Mg rudy zawierającej około 15% składnika użytecznego. W wyniku wzbogacania w ciągu doby otrzymywano 172 Mg koncentratu, zawierającego około 60% składnika użytecznego, oraz odpad zawierający 4% tego składnika. Bilans wzbogacania rudy podano w tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Przykładowy bilans wzbogacania składnika użytecznego rudy, gdy w wyniku wzbogacania powstają tylko dwa produkty nazwane tutaj koncentratem i odpadem

Produkt	Wychód produktu γ Mg/dobę	Wychód produktu γ %	Zawartość składnika użytecznego λ %	Uzysk składnika użytecznego ε %
Koncentrat K	172	20,14	60,400 (= β)	79,0
Odpad O	682	79,86	4,045 (= \mathcal{G})	21,0
Nadawa N	854	100,00	15,395 (= α)	100,0

W tabeli 2.4 podano wszystkie dane dotyczące procesu, tzn. wychody i zawartości, a także obliczone uzyski. Bilans jest sporządzony dobrze, jeżeli suma uzysków wyniesie 100%. Do policzenia uzysku niezbędne było obliczenie zawartości składnika użytecznego w nadawie. Nadawę z bilansu oblicza się przez zsumowanie iloczynów $\gamma(\%) \cdot \lambda(\%)$ dla produktów i podzielenie tej sumy przez 100%. Pokazano to w tabeli 2.5, którą utworzono z tabeli 2.4, dodając kolumnę $\gamma(\%) \times \lambda(\%)$. Tabela 2.5 dodatkowo zawiera *współczynnik wzbogacenia* (k) (równanie 2.3).

Analiza procesu separacji staje się bardziej skomplikowana, gdy powstaje więcej niż dwa produkty. W tabeli 2.6 przedstawiono bilans wzbogacania rudy, w którym z rudy o zawartości 15,4% hipotetycznego związku siarczanu metalu (MeSO_4) uzyskano dwa koncentraty (lepszy i gorszy) i dwa półprodukty o niewielkiej zawartości składnika użytecznego MeSO_4 .

Tabela 2.5. Sposób obliczania zawartości składnika użytecznego w nadawie (α).
 Podano to w zaznaczonej podwójną linią kolumnie: $\alpha = \Sigma[\gamma(\%) \lambda(\%)]/100\%$.
 Następnie obliczono uzysk składnika użytecznego w produktach wzbogacania ε

Produkt	Wychód γ Mg/dobę	Wychód γ %	Zawartość λ %	$\gamma(\%) \times \lambda(\%)$	Współczynnik wzbogacenia $k = \lambda/\alpha$	Uzysk ε (%) $\gamma\lambda/\alpha$
Koncentrat K	172	20,14	60,40 (= β)	1216,456	3,92	79,0
Odpad O	682	79,86	4,045 (= ν)	323,034	0,26	21,0
Nadawa N	854	100,00	15,395 (= α)	1539,490 (1216,456+323,034)	1	100,0

Tabela 2.6. Przykładowy bilans wzbogacania dla procesu,
 w wyniku którego uzyskuje się więcej niż dwa produkty

Produkt	Wychód produktu γ (Mg)	Wychód produktu γ (%)	Wychód produktu $\Sigma\gamma$ (%)	Zawartość MeSO ₄ λ (%)	$\gamma\lambda$	$\Sigma(\gamma\lambda)$	$\beta =$ $\Sigma(\gamma\lambda)/\Sigma\gamma$ %	Współcz. wzbogac. $K = \beta/\alpha$	Uzysk MeSO ₄ $\varepsilon = \gamma\lambda/\alpha$, %	Uzysk MeSO ₄ $\Sigma\varepsilon$ $= K\Sigma\gamma$, %
Koncentrat K_1	103	12,06	12,06	81,7	985,30	985,30	81,70	5,305	64,00	64,00
Koncentrat K_2	69	8,08	20,14	28,6	231,09	1216,39	60,40	3,922	15,01	79,01
Półprodukt P_1	189	22,13	42,27	7,0	154,91	1371,30	32,44	2,106	10,06	89,07
Półprodukt P_2	238	27,87	70,14	5,48	152,73	1524,03	21,73	1,411	9,92	98,99
Odpad O	255	29,86	100,00	0,52	15,53	1539,56	15,40	1	1,01	100,00
Nadawa N (obliczona)	854	100,00	100,00	15,40 α					100,00	
Nadawa oznaczona: $\alpha = \text{np. } 15,65$										

Uwaga: Gruba kreska oznacza, że najpierw liczy się lewą stronę bilansu do tej kreski, a po obliczeniu α dokonuje się dalszych obliczeń. β oznacza zawartość MeSO₄ w produktach kumulowanych.

W trakcie sporządzania bilansu obliczano wartości w kolumnach do pionowej grubej kreski, aż do określenia jakości nadawy, czyli zawartości MeSO₄, a następnie obliczono uzyski MeSO₄ w poszczególnych produktach wzbogacania. Uzyski policzono zarówno dla poszczególnych produktów, jak i dla produktów skumulowanych, czyli traktowanych jako zmieszanych ze sobą. Uzyski dla połączonych produktów nazywają się *uzyskami kumulowanymi*. Oblicza się je przez dodawanie uzysków w poszczególnych produktach, np. uzysk skumulowany w dwóch pierwszych produk-

tach jest sumą uzysków w produkcji pierwszy i drugim. Uzysk skumulowany, oznaczany symbolem $\Sigma\varepsilon$, można również obliczyć ze wzoru

$$\Sigma\varepsilon = \frac{\beta}{\alpha} \Sigma\gamma, \quad (2.15)$$

czyli przez podzielenie zawartości rozpatrywanego składnika w połączonych produktach (β) przez zawartość tego składnika w nadawie α i pomnożenie wyniku przez skumulowany wychód połączonego produktu ($\Sigma\gamma$).

Kumulowanie oznacza się grecką literą Σ , a kumulowaną zawartość składnika użytecznego w powstałym przez łączenie innych produktów materiale literą β . Zaleca się stosowanie symbolu Σ dla kumulowania poprzez proste dodawanie, podczas gdy dla innych sposobów kumulowania proponuje się użycie dużej litery jak na przykład dla współczynnika wzbogacenia: k (niekumulowany) oraz K (kumulowany w sposób ważony, równanie 2.16). W przypadku zawartości λ , dla produktów sumowanych w sposób ważony byłoby lepiej stosować symbol Λ niż β , ale użycie β jest już powszechne.

Z matematycznego punktu widzenia dobrze obliczony bilans separacji wykazuje zgodność zarówno w kolumnach, jak i w wierszach. Z technologicznego punktu widzenia bilans jest poprawny, jeżeli obliczona z bilansu jakość nadawy, czyli zawartość rozpatrywanego składnika, jest bliska zawartości tego składnika w nadawie określonej bezpośrednio za pomocą analizy chemicznej.

Należy podkreślić, że bilans robi się dla jednego składnika. Jeżeli interesujących nas składników jest więcej. Gdyby oprócz MeSO_4 w rudzie występował jeszcze tlenek jakiegoś metalu (MeO), wtedy należy sporządzić osobny bilans dla drugiego składnika.

Współczynnik wzbogacenia można liczyć zarówno dla indywidualnych produktów, jak i produktów łączonych. Dla produktów łączonych współczynnik wzbogacenia wyraża się zależnością

$$K = \frac{\beta}{\alpha} \quad (2.16)$$

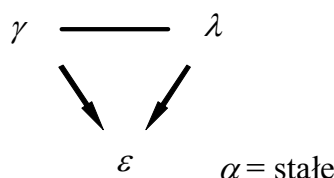
Wzór na obliczanie niekumulowanego współczynnika wzbogacenia podano w równaniu (2.3).

2.2.2.2. Krzywe wzbogacania

Bilanse służą do analizy oraz oceny procesów wzbogacania i są niezbędne do sporządzania krzywych wzbogacania. Dla procesów, w których powstają tylko dwa produkty, interpretacja wyników bilansowania jest prosta, gdyż podaje się wtedy najczęściej wychód oraz zawartość składnika użytecznego w koncentracji. W innych przypadkach dogodnie jest posługiwanie się wykresami opartymi na bilansie wzbogacania, które noszą nazwę krzywych wzbogacania.

Analiza dowolnej separacji z punktu widzenia wzbogacania musi brać pod uwagę trzy podstawowe parametry to jest wychód γ , jakość jednego z produktów wzbogacania (λ , β lub ϑ), a także jakość nadawy (α). W przypadku rozpatrywania tego samego materiału, a więc nadawy o stałym składzie (α), do opisu układu wystarczą już tylko dwie zmienne. Dlatego ocena procesu wzbogacania materiału o stałym składzie nadawy musi się opierać na analizie zmiany dwóch parametrów jednocześnie. Ponieważ wartości γ i β można wiązać w nieskończoną liczbę nowych parametrów (opartych na γ , λ oraz α), liczba możliwych krzywych wzbogacania jest nieskończona. Najprostszym generowanym w oparciu o γ , λ oraz α wskaźnikiem wzbogacania jest omawiany już uzysk $\varepsilon = \gamma \cdot \lambda / \alpha$.

Podstawowe parametry wzbogacania γ , λ , α oraz uzysk ε dostarczają (rys. 2.16) kilka najczęściej stosowanych krzywych wzbogacania. Wybrane z nich opisano w tabeli 2.7. i omówiono dalej w tekście. Jeszcze inne krzywe wzbogacania można znaleźć na przykład w Atlasie krzywych wzbogacania (Drzymała, 2006, 2007, 2008) (www.ig.pwr.wroc.pl/minproc).



Rys. 2.16. Najczęściej stosowane krzywe wzbogacania są oparte na λ , γ , α oraz ε

Jak wspomniano poprzednio, w procesach przemysłowych uzyskuje się zazwyczaj koncentrat oraz odpad. Wtedy nie ma konieczności wykreślenia krzywych wzbogacania, bo wykres taki miałby tylko jeden punkt pomiarowy. Gdy krzywa wzbogacania zawiera tylko jeden punkt, wtedy precyzyjne porównanie wyników wzbogacania, otrzymanych np. przy innym zestawie odczynnikowym lub zmianie schematu technologicznego, nie jest możliwe. Dla takich celów niezbędne jest posiadanie całej krzywej wzbogacania lub przynajmniej dużej jej części. W tym celu wzbogacaną rudę lub surowiec poddaje się bardziej szczegółowym badaniom, które – ze względów ekonomicznych – wykonuje się w mniejszej skali, np. laboratoryjnie. W wyniku tych badań można otrzymać pełną krzywą wzbogacania. W niektórych warunkach można także sporządzić krzywą wzbogacalności, która jest najlepszą krzywą wzbogacania, jaką można uzyskać dla danego materiału. W literaturze opisano procedury, które można zastosować do uzyskania krzywych wzbogacalności. Wśród nich najpopularniejsza jest metoda oparta na tzw. wielokrotnym frakcjonowaniu, polegającym na tym, że odbiera się kolejne produkty wzbogacania, w zależności od czasu prowadzenia procesu wzbogacania lub od innego parametru, np. natężenia pola magnetycznego czy elektrycznego. Określenie flotowalności na podstawie testów flotacyjnych opisano w jednym z następujących rozdziałów.

Dalej omówiono bardziej szczegółowo najważniejsze krzywe wzbogacania.

Tabela 2.7. Krzywe wzbogacania oparte na dwóch spośród trzech (λ , γ , ε) parametrów wzbogacania

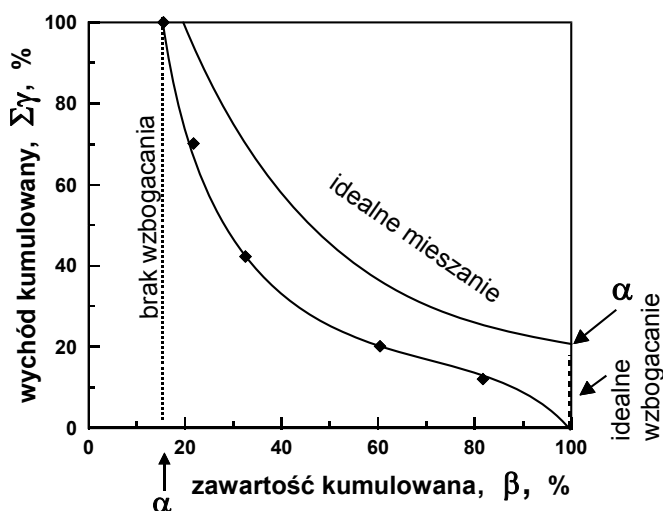
Krzywe wzbogacania			
zależność	nazwa krzywej	inne nazwy krzywej	źródło
krzywa podstawowe			
$\gamma = f(\beta, \beta^*, \lambda, \vartheta)$	Henry'ego	podstawowa krzywa wzbogacania, krzywa wychód–zawartość	Henry, 1905 Reinhardt, 1911
krzywe oparte na uzyskach			
ε lub $\eta = f(\gamma)$	Mayera**	krzywa uzysk–wychód zmodyfikowana krzywa średnich wartości	Budryk i Stępiński, 1954; Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989
ε lub $\eta = f(\beta$ lub $\vartheta)$	Halbicha	krzywa uzysk–zawartość krzywa zawartość–uzysk	Halbich, 1934
krzywe „lustrzane”			
$\varepsilon_{\text{składnika 1 w koncentracje}} = f(\varepsilon_{\text{składnika 2 w odpadzie}})$	Fuerstenaua		Fuerstenau, 1979 Mohanty, 1999
$\beta = f(\vartheta)$	Stępińskiego		Stępiński, 1955; 1958
modyfikowane krzywe podstawowe uwzględniające skład nadawy α			
$\varepsilon = f(\gamma/\alpha)$	Della	krzywa uwalniania	Dell, 1953, 1969
$\gamma = f(\beta/\alpha$ lub $\nu/\alpha)$	–	krzywa wychód–współczynnik wzbogacenia, $K = \beta/\alpha$	
$\beta = f(\gamma/\alpha)$	–	krzywe zawartość = $f(\gamma/\alpha)$	
$\varepsilon = f(\beta/\alpha)$	–	krzywa uzysk–współczynnik wzbogacenia, $K = \beta/\alpha$	
krzywe alfa-nieczułe (uniwersalne) ***			
	Halla		Hall, 1971
$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$	Łuszczkiewicza		Łuszczkiewicz, 2002
wskaźnik uzysku = $f(\text{wskaźnik wychodu})$	Mayera–Tysona–Drzymały–Wheelocka	modyfikowane krzywe Mayera	Drzymała et al., 2007

* oznacza sumowanie od najbogatszego produktu

oryginalna krzywa zaproponowana przez Mayer była w postaci $\gamma = f(\gamma/\beta)$ i nazwana krzywą M* linie braku i idealnego wzbogacania nie są czułe na zmianę α

2.2.2.2.1. Krzywa Henry'ego

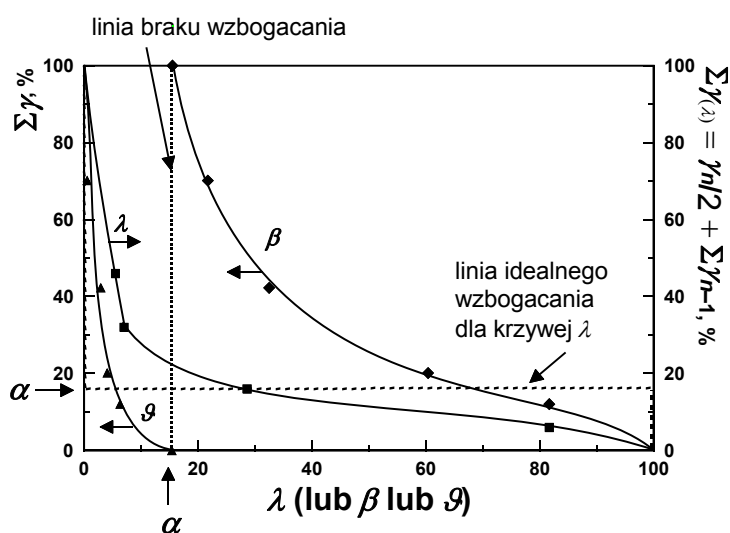
Krzywa Henry'ego jest podstawową krzywą wzbogacania. Przedstawia ona zależność pomiędzy wychodem i zawartością składnika użytecznego w produktach wzbogacania, czyli $\gamma = f(\lambda)$, ale może to być także zależność odwrotna $\lambda = f(\gamma)$. Została ona zaproponowana przez Henry'ego w 1905 roku (Czeczot, 1937, Rainhardt, 1911). Krzywą Henry'ego kreśli się na podstawie bilansu wzbogacania. Jeżeli bilans zawiera wiele produktów wzbogacania, to na wykres nanosi się kumulowane zawartości rozpatrywanego składnika w kolejnych produktach wzbogacania w funkcji skumulowanego wychodu tych produktów. Krzywą Henry'ego można również rysować na podstawie bilansu dla kilku osobno przeprowadzonych wzbogaceń, w których każdy proces prowadzi się tak, aby otrzymać tylko koncentrat i odpad, ale w każdym procesie wychód koncentratu musi być inny, co można regulować na przykład czasem prowadzonej separacji. Krzywą Henry'ego, dla bilansu masowego podanego w tabeli 2.6, w formie kumulowanej $\Sigma\gamma = f(\beta)$ pokazano na rys. 2.17. Na rysunku umieszczono również linię idealnej separacji, a także jej braku, oraz linię mieszania idealnie wydzielonego koncentratu z odpadem.



Rys. 2.17. Krzywa Henry'ego

Ponieważ zawartość składnika użytecznego można wyrazić zarówno w samych produktach wzbogacania, jak i w formie kumulowanej w produktach łączonych, zaczynając od najbogatszego koncentratu lub od najbiedniejszego odpadu, istnieje możliwość wykreślenia aż trzech krzywych. Krzywe te nazywają się zespołem krzywych wzbogacania Henry'go. Są to krzywe $\gamma = f(\lambda)$, $\gamma = f(\beta)$ oraz $\gamma = f(\vartheta)$. Krzywe te przedstawiono na rysunku 2.18. Należy zwrócić uwagę, że dane do wykreślenia krzywych $\gamma = f(\beta)$ oraz $\gamma = f(\vartheta)$ można zaczerpnąć wprost z bilansu wzbogacania, linię zależ-

ności $\gamma = f(\lambda)$ można natomiast nanieść na wykres dopiero po zabiegu, który umożliwia zamianę krzywej schodkowej na krzywą ciągłą. Istnieje kilka sposobów uczyńnięcia tego. Najprostsze sposoby to graficzny i uśredniania. Sposób graficzny polega na wykreśleniu na wykresie Henry'ego krzywej schodkowej (histogramu, czyli poziomych słupków), tzn. λ względem γ_n, γ_{n+1} (gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$ i oznacza kolejny produkt) i poprowadzeniu linii ciągłej przebiegającej przez średnie grubości słupków. Sposób uśredniania polega na naniesieniu punktów dotyczących wychodu w formie $\gamma = \gamma_{n/2} + \gamma_{n-1} = f(\lambda_n)$. Dla przejrzystości wykresu krzywą $\gamma = f(\lambda)$ na rysunku 2.18 sporządzono na podstawie uśredniania.



Rys. 2.18. Zespół krzywych wzbogacania Henry'ego

Dla wykreślenia zależności $\gamma = f(\eta)$ dobrze jest zmodyfikować nieco bilans wzbogacania, dodając kolumnę dotyczącą zawartości rozpatrywanego składnika w produktach łączonych od strony odpadu, co pokazano w tabeli 2.8.

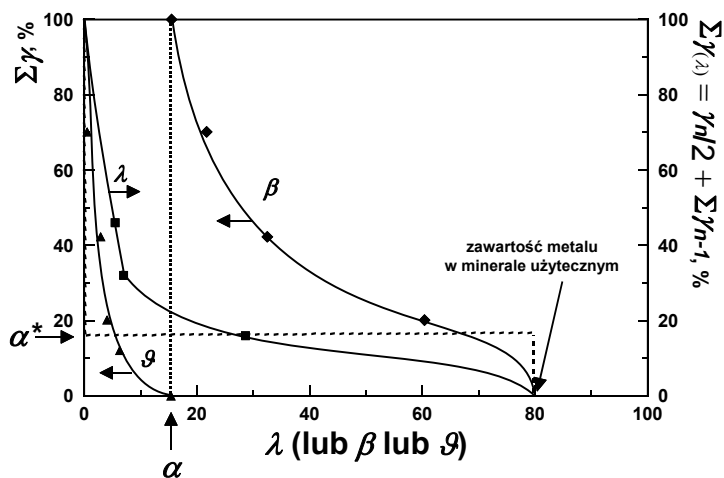
Idealne wzbogacanie na krzywej Henry'ego poznaje się po tym, że zależność pomiędzy wychodem a zawartością składnika użytecznego jest linią poziomą. Otrzymujemy wtedy koncentrat, który zawiera tylko czysty składnik użyteczny. Przy braku wzbogacania linia wzbogacania jest pionowa i pokazuje, że we wszystkich produktach, bez względu na ich wychód, zawartość składnika użytecznego jest stała i równa α .

Jeżeli bilans wzbogacania sporządza się nie dla minerału, lecz dla pierwiastka (np. metalu), to początek krzywych λ i β na osi λ nie jest w punkcie zawartości minerału w mineralu, czyli 100%, lecz w punkcie zawartości rozpatrywanego pierwiastka w mineralu, co pokazano przykładowo na rysunku 2.19 dla hipotetycznej substancji, w której zawartość metalu wynosiła 80%.

Tabela 2.8. Dane do wykreślenia zespołu krzywych Henry'ego

Produkty wzbogacania				Produkty kumulowane od K_1				Produkty kumulowane od odpadu O				
Produkt	γ %	$\Sigma\gamma$ %	λ %	$\gamma\lambda$	Produkt	$\Sigma\gamma\lambda$	$\beta, \%$ $\Sigma\gamma\lambda/\Sigma\gamma$	$\Sigma\varepsilon$ %	Produkt	$100 - \Sigma\gamma$ %	$100\alpha - \Sigma\gamma\lambda$	$\vartheta, \%$
K_1	12,06	12,06	81,7	985,30	K_1	985,30	81,70	64,00	$K_2+P_1+P_2+O$	87,94	554,7	6,31
K_2	8,08	20,14	28,6	231,09	K_1+K_2	1216,39	60,40	78,99	P_1+P_2+O	79,86	323,61	4,05
P_1	22,13	42,27	7,0	154,91	$K_1+K_2+P_1$	1371,30	32,44	89,05	P_2+O	57,73	168,7	2,92
P_2	27,87	70,14	5,48	152,73	$K_1+K_2+P_1+P_2$	1524,03	21,73	98,97	O	29,86	15,53	0,52
O	29,86	100,00	0,52	15,53	N	1539,56	$15,40 = \alpha$	~ 100	N	0	1540	15,4
N	100,00		15,4	1540								

$$\vartheta = 100\alpha - \gamma_i\lambda_i / 100 - \Sigma\gamma, \%$$



Rys. 2.19. Krzywe Henry'ego, gdy bilans wzbogacania sporządza się dla pierwiastka, a nie dla mineralu.

α^* oznacza wychód idealnie wzbogaconego koncentratu, obliczony z zawartości metalu w nadawie, z uwzględnieniem zawartości tego metalu w mineralu.

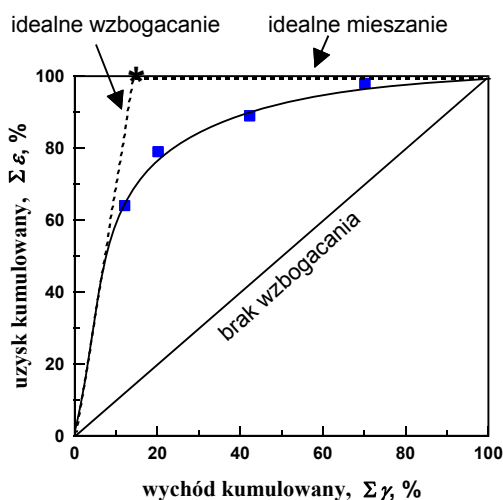
W tym punkcie $\gamma = \alpha^* = \alpha \times$ masa molowa cząsteczki mineralu/masa molowa metalu

Czasami na wykres Henry'ego, oprócz zespołu krzywych zawartości, nanosi się krzywą Mayera. Wtedy wykres Henry'go zawiera dwa razy te same informacje o wzbogacaniu, ale w różnych ujęciach, i staje się mało czytelny.

Krzywe wzbogacania Henry'ego rzadko spotyka się we współczesnej literaturze mineralurgicznej. Można je opisywać empirycznymi równaniami matematycznymi (Brożek, 1996).

2.2.2.2. Krzywa Mayera

Krzywa Mayera przedstawia zależność uzysku rozpatrywanego składnika w produkcie od wychodu tego produktu, czyli $\varepsilon = f(\gamma)$. Zaproponowana przez Mayera (1950, 1951, 1952) krzywa wzbogacania początkowo miała postać funkcji $\gamma\beta = f(\gamma)$ i nazywano ją krzywą średnich wartości lub krzywą *M*. Wkrótce po tym odkryto jednak (Budryk i Stepiński, 1954), że krzywa $\varepsilon = \gamma\beta/\alpha = f(\gamma)$, ze względu na stałość α , ma taki sam kształt, lecz jest wygodniejsza w użyciu. Krzywe Mayera mogą być także wykreślane jako zależność wychodu od uzysku. Nie ma to jednak żadnego znaczenia dla analizy i oceny procesów wzbogacania, gdyż rysunki te są w stosunku do siebie tylko odwrócone. Krzywą Mayera kreśli się na podstawie bilansu wzbogacania. Jeżeli bilans zawiera wiele produktów wzbogacania, to na wykres nanosi się skumulowane uzyski rozpatrywanego składnika w kolejnych produktach wzbogacania w funkcji skumulowanego wychodu tych produktów. Tak skonstruowaną krzywą Mayera pokazano na rysunku 2.20, a punkty do niej zaczerpnięto z bilansu podanego w tabeli 2.6. Krzywą Mayera można również narysować na podstawie bilansu dla kilku osobno przeprowadzonych wzbogaczeń, w których każdy proces prowadzi się tak, aby otrzymać tylko koncentrat i odpad, ale w każdym procesie wychód koncentratu musi być inny, co można regulować na przykład czasem prowadzonej separacji.

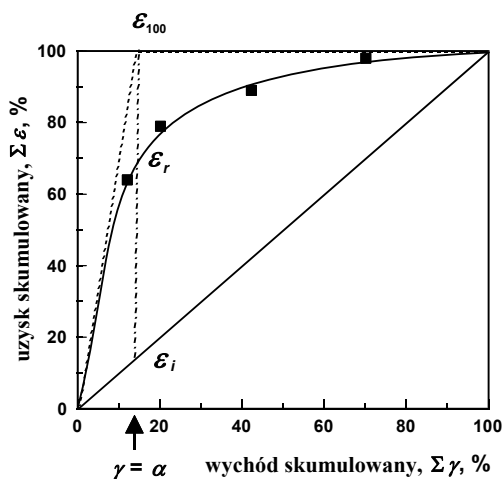


Rys. 2.20. Krzywa wzbogacania Mayera.
Wykres oparty na danych zamieszczonych w tabeli 2.6.
Gwiazdką zaznaczono punkt oparcia dla prostej idealnego wzbogacania, wynoszący $\Sigma\gamma = \alpha$

Największą zaletą krzywych Mayera jest to, że pozwalają one łatwo wizualnie ocenić, jak przebiega proces wzbogacania, w stosunku do hipotetycznych procesów idealnego wzbogacania i braku wzbogacania, wyrażonych w postaci linii prostych. Prosta braku wzbogacania jest zbiorem punktów, na którym uzysk jest równy wychodowi. Jest to równoznaczne z mechanicznym przenoszeniem nadawy do koncentratu bez żadnego wzbogacania się składników. Prosta idealnego wzbogacania zaczyna się punktem 0,0, a kończy punktem, w którym w wyniku separacji uzyskuje się wyłącznie czysty składnik użyteczny. Wtedy wychód koncentratu jest liczbowo równy zawartości minerału użytecznego, w naszym przykładzie MeSO_4 , w nadawie α , a uzysk wynosi wtedy 100%. Jeżeli bilans składnika użytecznego sporządza się dla pierwiastka, a w procesie wzbogacania wydzieleniu ulega minerał, wtedy końcowy punkt idealnego wzbogacania nie wynosi $\gamma = \alpha$, lecz należy go przeliczyć, uwzględniając stechiometrię tego minerału. Proces wzbogacania przebiega dobrze, gdy krzywa wzbogacania jak najbardziej zbliża się do idealnej prostej wzbogacania, źle, gdy przebiega w pobliżu linii braku wzbogacania. Idealne mieszanie reprezentuje prosta rozpoczynająca się punktem $\Sigma\varepsilon = 100\%$; $\Sigma\gamma = \alpha$ a kończy na punkcie $\Sigma\varepsilon = 100\%$; $\Sigma\gamma = 100\%$. Oznacza ona mieszanie się otrzymanego idealnie czystego koncentratu z odpadem tak długo, aż otrzyma się nadawę.

Możliwe jest także ilościowe określenie selektywności wzbogacania w danym punkcie wzbogacania. Sposobów jest wiele (Barskij i Rubinstein, 1970), a jeden z nich pokazano na rysunku 2.21. Pokazany tam współczynnik selektywności S jest zdefiniowany jako

$$S = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}{\varepsilon_{100} - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}} = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}{100 - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}. \quad (2.17)$$

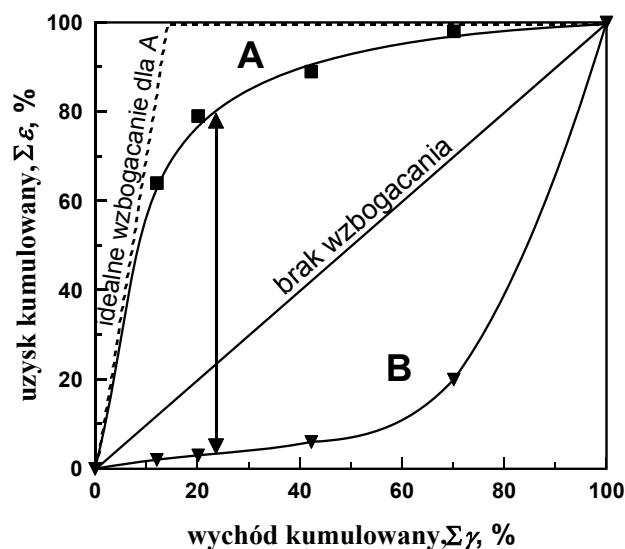


Rys. 2.21. Graficzne wyznaczenie współczynnika selektywności S (równanie (2.17)) z krzywej Mayera

Jeżeli procesowi wzbogacania poddaje się rudę, która zawiera więcej niż dwa interesujące nas składniki, krzywa Mayera pozwala, po sporządzeniu oddzielnych bilansów dla obu składników, porównać ich wzbogacanie (rys. 2.22). Rozdział składników jest tym lepszy, im większa jest różnica między krzywymi separacji. Najlepszy rozdział jest wtedy, gdy jeden ze składników ulega wzbogaceniu w koncentracji, a drugi ulega koncentracji w odpadzie (lub zubożeniu w koncentracji), wtedy krzywa dla składnika koncentrującego się w odpadzie przebiega pod prostą braku wzbogacania. Zilustrowano to na rysunku 2.22, na którym pokazano wcześniejsze (rys. 2.20) wyniki wzbogacania dla rudy zawierającej hipotetyczny minerał MeSO_4 oraz jakiś inny minerał, powiedzmy MeO , którego chcemy się pozbyć. Miarą selektywności rozdziału obu składników może być różnica uzysków obu składników, którą obliczano przy danym wychodzie koncentratu. Miara ta

$$S = \varepsilon_{A, \gamma} - \varepsilon_{B, \gamma} \quad (2.18)$$

opisana przez Schulza (1970), jest w istocie przeobrażoną formą wskaźnika Hancocka (Sztaba, 1993). Należy zauważyć, że wskaźnik ten nie jest stały, lecz zmienia się z wychodem. Pełnej charakterystyki selektywności procesu nie można zatem sprowadzić do opisu za pomocą jednej liczby, lecz musi nią być wielkość dwuparametrowa.



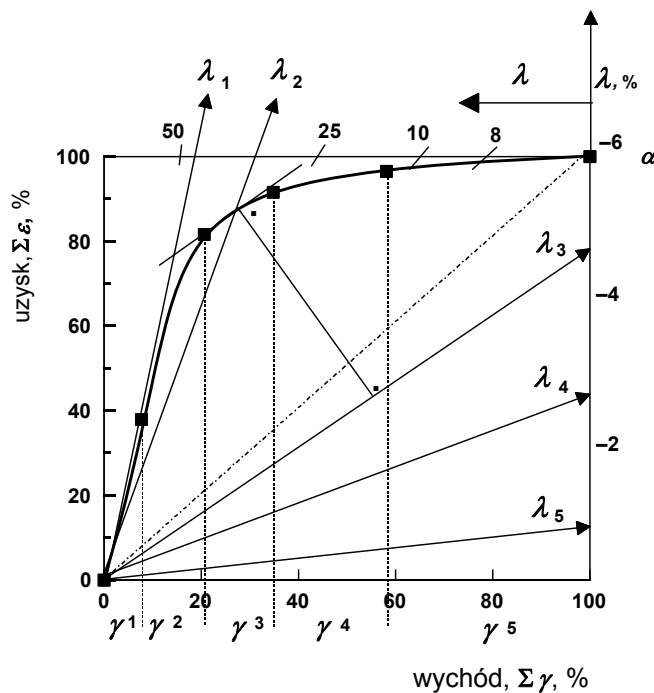
Rys. 2.22. Krzywa wzbogacania Mayera dla dwóch składników *A* i *B* zawartych we wzbogacanym materiale

Aby krzywa Mayera zawierała wszystkie informacje zawarte w bilansie wzbogacania, można ją uzupełnić o zawartość składnika użytecznego w produktach. W tym celu na oś uzysku nanosi się również zawartość rozpatrywanego składnika

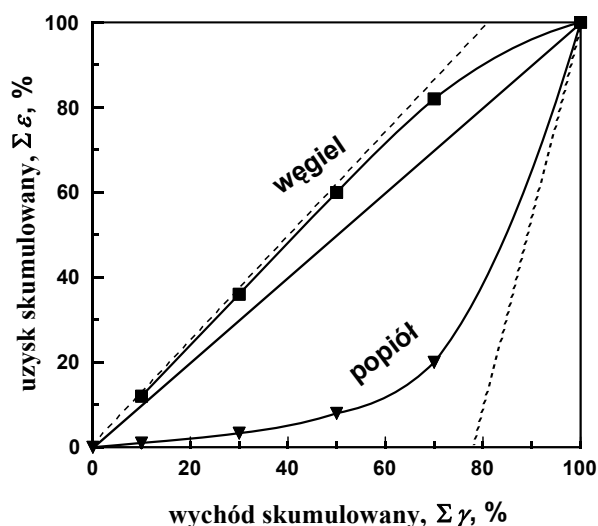
(rys. 2.23). Odpowiednie wyskalowanie osi zawartości (punkt α na wysokości $\varepsilon = 100\%$) umożliwia graficzne odczytywanie zawartości rozpatrywanego składnika w dowolnym punkcie krzywej wzbogacania, czyli dla dowolnego wychodu koncentratu lub uzysku.

Więcej szczegółów o korzystaniu z dodatkowych informacji zawartych na krzywych wzbogacania Mayera można znaleźć w wielu pracach, np. w monografii Laskowskiego i Łuszczkiewicza (1989).

Krzywe Mayera są bardzo użyteczne do analizy i oceny wzbogacania rud oraz surowców o niskiej zawartości składników użytecznych. Gdy zawartość składnika użytecznego jest duża, jak przy wzbogacaniu węgla, wtedy krzywe Mayera stają się bardzo płaskie, gdyż prosta braku wzbogacania i prosta idealnego wzbogacania leżą bardzo blisko siebie. W takim przypadku np. zamiast uzysku substancji palnej w węglu w funkcji wychodu koncentratu lepiej jest wykreślić krzywą Mayera w nieco inny sposób, a mianowicie w formie uzysku popiołu w koncentracji jako funkcji wychodu, jak to zrobiono na rysunku 2.24. Można też użyć innych krzywych wzbogacania.



Rys. 2.23. Sposób odczytu zawartości składnika z krzywej Mayera (lub krzywej średnich wartości uzupełnionej o skalę uzysku) w dowolnym punkcie krzywej (według Laskowskiego i Łuszczkiewicza, 1989)



Rys. 2.24. Krzywe Mayera nie nadają się do analizy wzbogacania, gdy zawartość składnika użytecznego w koncentracie jest duża, wtedy lepiej jest wykreślić uzysk nieużytecznego składnika od wychodu koncentratu

Krzywe Mayera mają kształt hiperboliczny i do ich opisu można stosować wielomiany drugiego stopnia oraz zależności potęgowe i wykładnicze (Brożek, 1996).

2.2.2.2.3. Krzywa Della

Krzywa Della jest modyfikacją krzywej Mayera, której skala wychodu została zastąpiona parametrem, będącym stosunkiem wychodu do zawartości składnika użytecznego w nadawie pomnożonego przez 100, czyli

$$w = \frac{\lambda}{\alpha} 100. \quad (2.19)$$

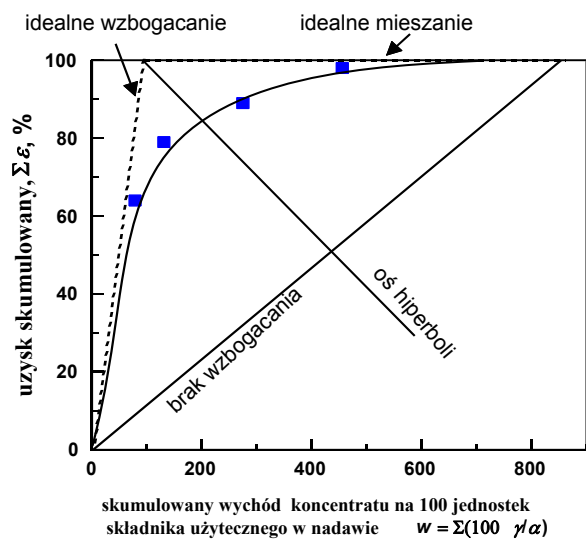
Druga oś, przedstawiająca uzysk składnika użytecznego, na krzywej Della jest taka sama jak na krzywej Mayera. Wielkość w jest wychodem koncentratu na 100 jednostek składnika użytecznego w nadawie. Zamiana wychodu γ na wielkość w powoduje, że krzywe wzbogacania otrzymują kształt krzywych stożkowych, najczęściej hiperbol, i można je opisywać równaniem drugiego stopnia typu $ax^2 + 2fy + by^2 + 2gx + 2hxy + c = 0$ (Jowett, 1969). W równaniu tym współczynniki a, b, c, f, g i h są stałymi równania krzywej i nie mają one sensu fizycznego, podczas gdy x i y są zmiennymi tego wyrażenia.

Możliwość matematycznego zapisu krzywych Della pozwala na komputerowe obliczenia i modelowanie procesu wzbogacania. Krzywe Della (rys. 2.25) kreśli się na podstawie bilansu wzbogacania, w którym dodatkowo umieszcza się kolumny $100\gamma/\alpha$ oraz $\Sigma(100\gamma/\alpha)$, które pokazano w tabeli 2.9. Bilans ten jest oparty na bilansie wykorzysta-

nym do kreślenia innych krzywych wzbogacania, podanym w tabeli 2.6. Na krzywej Della, podobnie jak na krzywej Mayera, można nanieść prostą braku wzbogacania o nachyleniu α oraz prostą idealnego wzbogacania, kończącą się w punkcie $w = 100$.

Tabela 2.9. Bilans wzbogacania hipotetycznej rudy przydatny do sporządzania krzywych wzbogacania Della

Produkt	Wychód produktu			w $100\gamma/\alpha$	Σw $\Sigma(100\gamma/\alpha)$	Zawartość MeSO ₄ λ %	$\gamma\lambda$	$\Sigma(\gamma\lambda)$	$\beta =$ $\Sigma(\gamma\lambda)/\Sigma\gamma$ %	Uzysk MeSO ₄ $\Sigma\varepsilon = K\Sigma\gamma$ %
	γ Mg	γ %	$\Sigma\gamma$ %							
Koncentrat K_1	103	12,06	12,06	78,31	78,31	81,7	985,30	985,30	81,70	64,00
Koncentrat K_2	69	8,08	20,14	52,46	130,77	28,6	231,09	1216,39	60,40	79,01
Półprodukt P_1	189	22,13	42,27	143,70	274,47	7,0	154,91	1371,30	32,44	89,07
Półprodukt P_2	238	27,87	70,14	180,98	455,45	5,48	152,73	1524,03	21,73	98,99
Odpad O	255	29,86	100,0	193,90	649,35	0,52	15,53	1539,56	15,40	100,00
Nadawa N (obliczona)	854	100,0 0		649,35		$\alpha = \beta = 15,40$	1540			



Rys. 2.25. Krzywa wzbogacania Della

Krzywe Della, podobnie jak krzywe Mayera, umożliwiają porównywanie wyników wzbogacania tej samej rudy w różnych warunkach. Porównanie kształtu krzy-

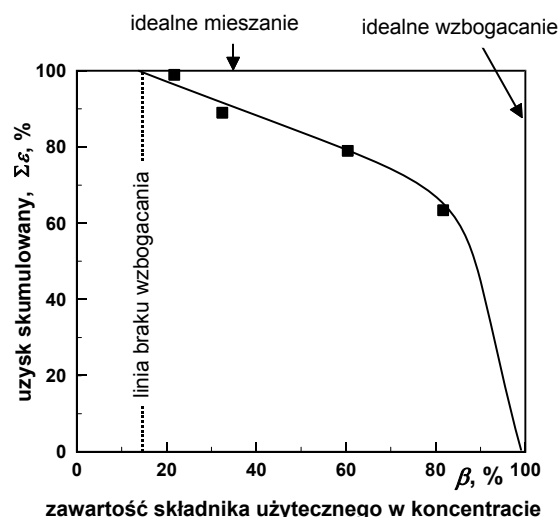
wych lub ich formuł matematycznych pozwala stwierdzić, który proces jest lepszy. Krzywe wzbogacania można również porównać przez wyznaczenie różnego rodzaju wskaźników. Może to być taki sam wskaźnik, jak to pokazano na rysunku 2.21 dla krzywych Mayera. Ważne jest, aby porównania dokonać przy tej samej wartości w , czyli dla stałego wychodu.

Zarówno krzywe Mayera, jak i krzywe Della nie nadają się do porównywania wyników wzbogacania dla tej samej rudy, ale o zmiennej zawartości rozpatrywanego składnika α oraz dla różnych rud.

Dokładne omówienie zasad konstrukcji i właściwości krzywych Della można znaleźć w oryginalnych pracach Della (1953, 1961, 1969, 1972), a w języku polskim w monografii Łuszczkiewicza i Laskowskiego (1989) oraz pracy Laskowskiego i Lupy (1970).

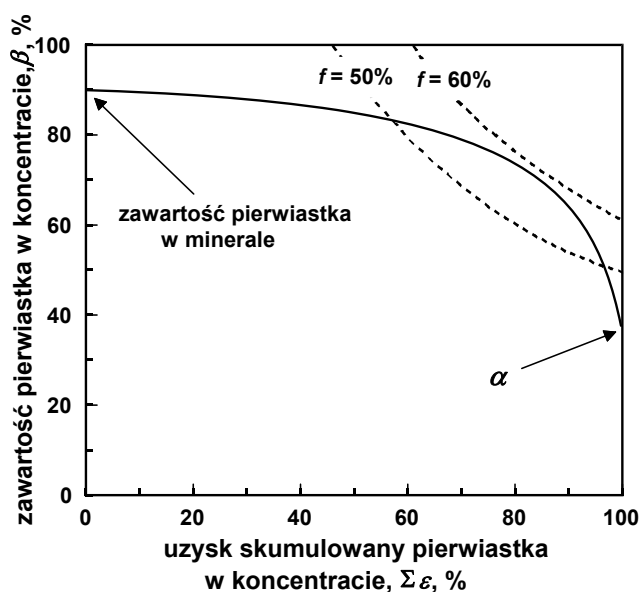
2.2.2.2.4. Krzywa Halbicha

Krzywą Halbicha (1934) otrzymuje się przez wykreślenie, na podstawie bilansu wzbogacania, zależności uzysku jako funkcji zawartości rozpatrywanego składnika w produktach wzbogacania. Krzywe te można również kreślić odwrotnie, tzn. jako zawartość w w zależności od uzysku. Najczęściej obie wielkości wykreśla się w formie skumulowanej. Krzywa Halbicha ma dwa charakterystyczne punkty, są nimi punkt końcowy i początkowy krzywej. Dla bilansu sporządzonego dla minerału jako składnika użytecznego punkt przy 100-procentowym uzysku odpowiada zawartości minerału w nadawie, a punkt przy zerowym uzysku odpowiada $\beta = 100\%$. Taki przypadek pokazano na rysunku 2.26, przedstawiającym krzywą Halbicha opartą na danych zamieszczonych w bilansie w tabelach 2.6 i 2.9.



Rys. 2.26. Krzywa wzbogacania Halbicha

Gdy bilans dotyczy składnika użytecznego w postaci pierwiastka chemicznego (metal), wtedy na krzywej Halbicha punkt 100% uzysku odpowiada zawartości pierwiastka w nadawie, a końcowy punkt dla $\varepsilon = 0\%$ oraz $\beta = 100\%$ odpowiada procentowej zawartości pierwiastka chemicznego w czystym mineralu (rys. 2.27). Należy zauważyć, że krzywe Halbicha, podobnie jak i inne krzywe wzbogacania, są rysowane zarówno w wersji $x = f(y)$, jak i $y = f(x)$. Według Kelly'ego i Spottiswooda (1982) dla znalezienia punktu najlepszego wzbogacania na wykres Halbicha nanosi się krzywe selektywności wzbogacania, zdefiniowane jako: wskaźnik selektywności $f = \varepsilon\beta/100\%$.



Rys. 2.27. Krzywa wzbogacania Halbicha z liniami wskaźnika selektywności f pozwalającymi wyznaczyć najlepszy punkt wzbogacania

Zwykle istnieje tylko jeden punkt, który ma najwyższy wskaźnik selektywności i jest to punkt, w którym proces wzbogacania zachodzi najlepiej. Należy jednak zauważyć, że nie oznacza to, że proces wzbogacania musi być prowadzony w tym punkcie, gdyż cena koncentratu może być optymalna w innym punkcie krzywej wzbogacania.

2.2.2.2.5. Alfa-nieczule krzywe wzbogacania

Krzywe Henry'ego, Mayera, Della, czy Halbicha są użyteczne dla oceny wzbogacania, gdy skład nadawy jest stały ($\alpha = \text{const}$). Jednak gdy jakość nadawy się zmienia, krzywe te przestają być użyteczne, gdyż ich linie odniesienia, czyli idealnego czy też braku wzbogacania, zmieniają swoją lokalizację. Dlatego porównywanie wyników wzbogacania dla dwóch różnych nadaw na jednym wykresie staje się niemożliwe.

W takim przypadku zachodzi potrzeba użycia specjalnych krzywych wzbogacania, które można nazwać alfa-nieczułymi lub krzywymi równego odniesienia (*equal basis*, Drzymała i inni, 2007). Ich linie odniesienia, czyli idealnego czy też braku wzbogacania, są nieczułe na zmienność α . Istnieje kilka takich krzywych, a niektóre z nich będą omówione bardziej szczegółowo.

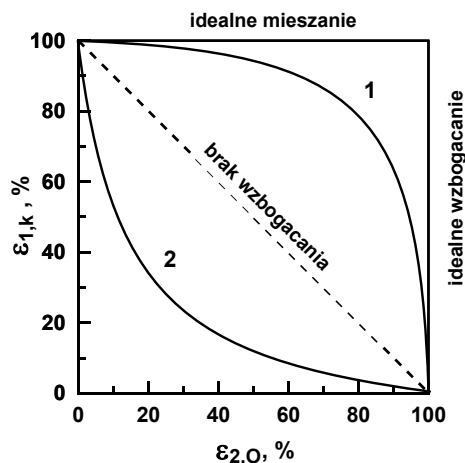
2.2.2.2.5.1. Krzywa Fuerstenaua

Ta krzywa wzbogacania wiąże ze sobą uzyski składnika (lub składników) w produktach (rys. 2.28). Zmiana jakości nadawy nie zmienia obszaru kreślenia wyników separacji. Krzywą tę zastosowali D.W. Fuerstenau i jego współpracownicy (1979) do oceny wzbogalności węgla. Do porównania selektywności rozdziału węgla od składników popiołotwórczych sporządza się bilanse dla obu składników osobno. Do zwykłego bilansu (tabela 2.6) należy dodać kolumnę, w której oblicza się uzysk każdego z rozpatrywanych składników w odpadach. Oblicza się go przez odjęcie od 100% uzysku składnika w koncentracji, ponieważ suma uzysków danego składnika w koncentracji i odpadzie wynosi 100%. Po sporządzeniu bilansów (tabela 2.10 i 2.11, ale tabela może też być jedna), kreśli się krzywą wzbogacania Fuerstenaua, w postaci zależności uzysku jednego ze składników w koncentracji od uzysku drugiego rozpatrywanego składnika w odpadzie. Ponieważ krzywa Fuerstenaua ma tendencję do symetrii w obszarze maksymalnego wygięcia, na krzywej tej można więc wyznaczyć punkt, który w przybliżeniu charakteryzuje całą separację. Miejsce to nazywane jest punktem F . Otrzymuje się go przez przecięcie krzywej wzbogacania z prostą łączącą punkty 0,0 oraz 100,100. Punkt F przyjmuje wartości od 0,0 do 100,100, a może to być punkt, jak pokazano na rysunku 2.29, $F = 89/89$.

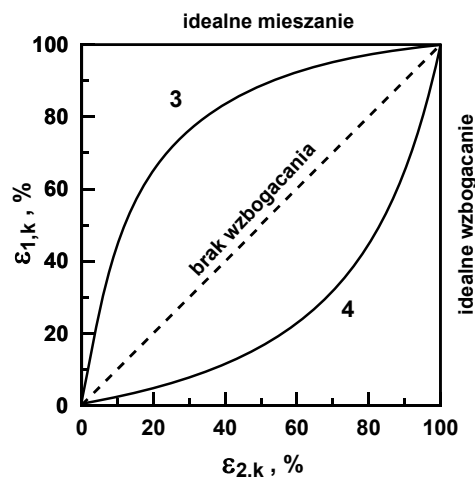
Tabela 2.10. Bilans substancji palnej w produktach wzbogacania węgla

Produkt	Wychód produktu γ , %	Wychód produktu $\Sigma\gamma$, %	Zawartość subst. palnej λ , %	$\gamma\lambda$	$\Sigma(\gamma\lambda)$	$\beta = \frac{\Sigma(\gamma\lambda)}{\Sigma\gamma}$ %	Uzysk subst. palnej w koncentracji $\Sigma\varepsilon$, %	Uzysk subst. palnej w odpadzie $100 - \Sigma\varepsilon$, %
Koncentrat K_1	52	52	98	5096	5096	98,0	64,1	35,9
Koncentrat K_2	19	71	96	1824	6920	97,5	87,1	12,9
Półprodukt P_1	8	79	93	744	7664	97,0	96,4	3,6
Półprodukt P_2	6	85	42	252	7916	93,1	99,6	0,4
Odpad O	15	100	2,2	33	7949	79,49	100	0
Nadawa N (obliczona)	100		$\alpha = 79,49$	7949				

a)



b)

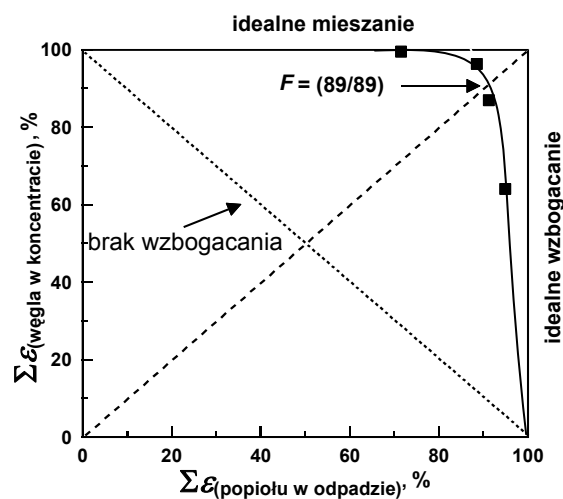


Rys. 2.28. Krzywe wzbogacania Fuerstenauga: a) zależność pomiędzy uzyskiem jednego składnika w koncentracie $\varepsilon_{1,k}$ i drugiego składnika (zwykle reszty) w odpadzie $\varepsilon_{2,o}$: 1 – uzysk składnika 1 w koncentracie jest większy niż uzysk składnika 2 w koncentracie, 2 – uzysk składnika 2 w koncentracie jest większy niż uzysk składnika 1 w koncentracie, b) zależność $\varepsilon_{1,k}$ jako funkcja $\varepsilon_{2,k}$: 3 – uzysk składnika 1 w koncentracie jest większy niż uzysk składnika 2 w koncentracie, 4 – uzysk składnika 1 jest mniejszy niż uzysk składnika 2 w tym samym koncentracie (Drzymała i Ahmed, 2005)

W zakresie od $F = 0,0$ do $50,50$ wskaźnik F informuje, że następuje wzbogacanie składnika A w koncentracie, a składnika B w odpadzie, natomiast pomiędzy $50,50$ a $100,100$ wzbogacanie składnika B w koncentracie oraz składnika A w odpadzie. Punkt $50/50$ wskazuje na brak wzbogacania. Ze względu na selektywność, punkt $70/70$ jest równy punktowi $30/30$, bo dla selektywności procesu wzbogacania nie jest ważne, czy składnik A znalazł się w koncentracie, a B w odpadzie, czy też odwrotnie.

Tabela 2.11. Bilans popiołu w produktach wzbogacania węgla

Produkt	Wychód produktu γ , %	Wychód produktu $\Sigma\gamma$, %	Zawartość popiołu λ , %	$\gamma\lambda$	$\Sigma(\gamma\lambda)$	$\beta = \frac{\Sigma(\gamma\lambda)}{\Sigma\gamma}$, %	Uzysk popiołu w koncentracie $\Sigma\varepsilon$, %	Uzysk popiołu w odpadzie $100 - \Sigma\varepsilon$, %
Koncentrat K_1	52	52	2,0	104	104	2,0	5,07	94,93
Koncentrat K_2	19	71	4,0	76	180	2,54	8,78	91,22
Półprodukt P_1	8	79	7,0	56	236	2,99	11,51	88,49
Półprodukt P_2	6	85	58,0	348	584	6,87	28,47	71,53
Odpad O	15	15	97,8	1467	2051	20,51	100	0
Nadawa N (obliczona)	100		$\alpha = 20,51$	2051				



Rys. 2.29. Krzywa wzbogacania Fuerstenaau

W tabeli 2.12 przedstawiono słowną ocenę stopnia selektywności rozdziału na podstawie wskaźnika F .

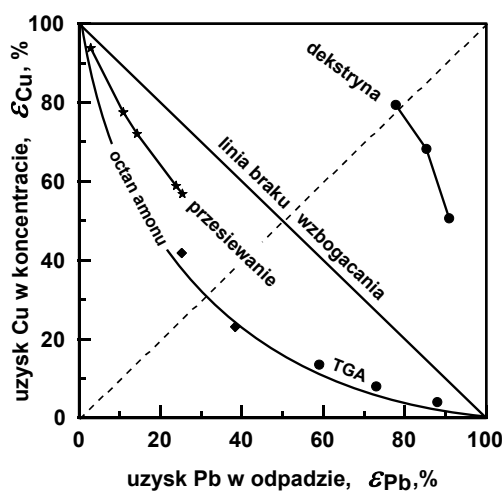
Tabela 2.12. Umowna skala selektywności rozdziału dwóch składników rudy oparta na krzywych wzbogacania Fuerstenaau. Wskaźnik selektywności jest odniesiony do punktu największej wypukłości krzywej i zawiera w sobie dwie liczby

Generacja rozdziału	Wskaźnik selektywności	Stopień rozdziału
wzbogacanie w koncentracji składnika A względem składnika B		
VI	0/0	rozdziel idealny
V	1/1–10/10	bardzo dobry rozdział
IV	10/10–20/20	dobry rozdział
III	20/20–30/30	średni rozdział
II	30/30–40/40	słaby rozdział
I	40/40–50/50	nikły rozdział
0	50/50	brak rozdziału
wzbogacanie w koncentracji składnika B względem składnika A		
I	50/50–60/60	nikły rozdział
II	60/60–70/70	słaby rozdział
III	70/70–80/80	średni rozdział
IV	80/80–90/90	dobry rozdział
V	90/90–99/99	bardzo dobry rozdział
VI	100/100	rozdziel idealny

Niewątpliwą zaletą krzywych Fuerstenaua jest możliwość porównywania wyników wzbogacania nie tylko materiałów o różnym składzie nadawy, ale także różnych materiałów wzbogaczanych różnymi metodami. Zilustrowano to dobrze na rysunku 2.30, gdzie zamieszczono laboratoryjne wyniki rozdziału minerałów miedzi i ołowiu z koncentratów przemysłowych metodą flotacji. Z rysunku tego wynika, że jedne odczynniki powodują depresję minerałów ołowiu, a inne depresują minerały miedzi, widać też, że zastosowanie niektórych odczynników daje wyniki lepsze niż wzbogacanie metodą przesiewania na klasy ziarnowe, co może wynikać z tendencji galeny do przemielania się podczas rozdrabniania.

Rys. 2.30. Zastosowanie krzywych Fuerstenaua do porównania selektywności usuwania minerałów ołowiu, z przemysłowych koncentratów miedziowych z KGHM, na drodze flotacji.

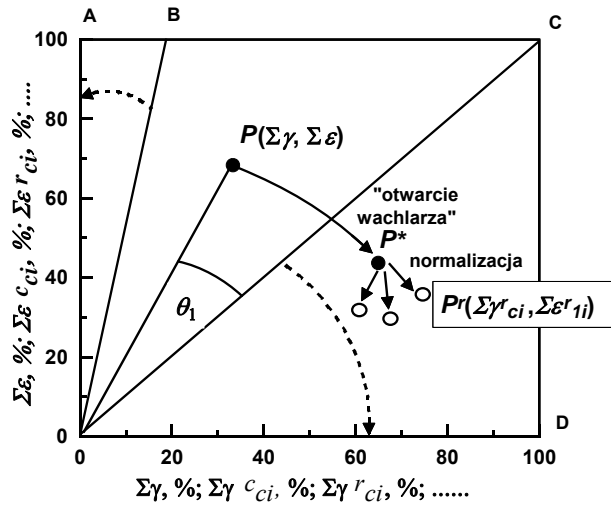
Źródło danych: octan amonu i przesiewanie – Sanak-Rydlewska i współ. (1999), TGA (Łuszczkiewicz i Drzymała, 1995/1996), dekstryna (Drzymała i współ., 2000)



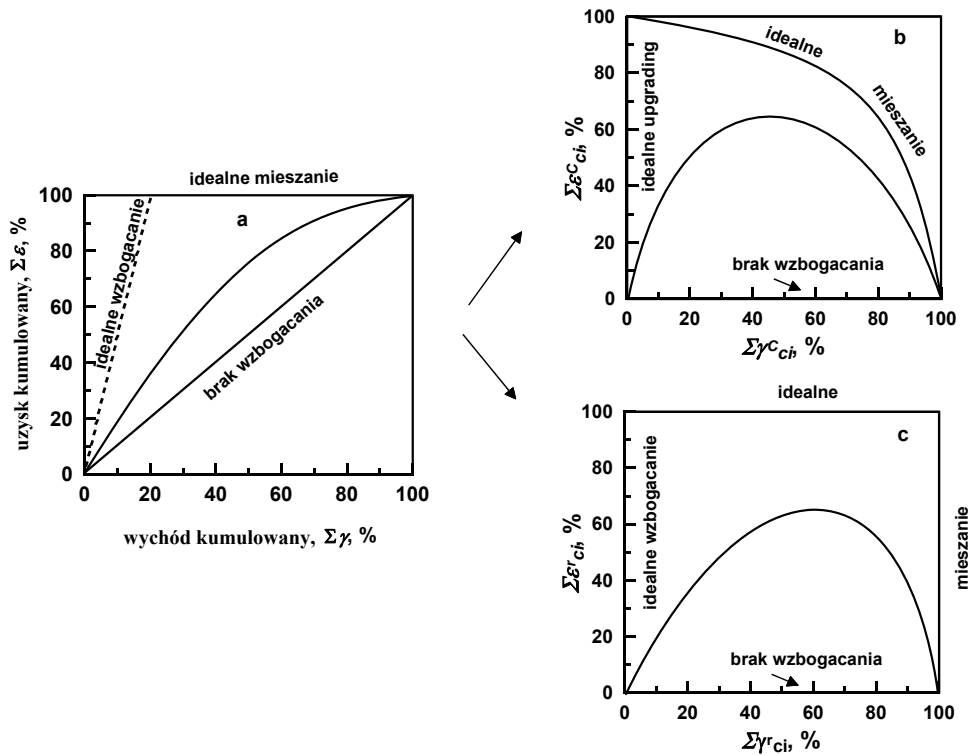
Krzywe Fuerstenaua, mimo pokazanych tutaj zalet, są raczej stosowane w literaturze mineralurgicznej sporadycznie (Mohanty i Honaker, (1999; Drzymała, 2005b; Drzymała i Achmed, 2005), ale z pewnością zasługują na rozpropagowanie.

2.2.2.2.5.2. Krzywa Mayera–Tysona–Drzymały–Wheelocka

Drzymała, Tyson oraz Wheelock (1990, 2006) zmodyfikowali krzywą Mayera tak, że stała się ona nieczuła na zmienność α , a także otrzymała większy niż krzywa Mayera, czy też Fuerstenaua, obszar do kreślenia. Krzywa Mayera–Drzymały–Tysona–Wheelocka będzie dalej w skrócie nazywana krzywą MDTW. Krzywa wzbogacania MDTW powstaje przez „otwarcie“, jak chińskiego wachlarza (rys. 2.31), wykresu Mayera i odpowiednią jego normalizację. Ponieważ normalizację można przeprowadzić na kilka sposobów, krzywych MDTW jest kilka. Trzy z nich będą dyskutowane i zaprezentowane na rys. 2.32 oraz 2.33.



Rys. 2.31. Sposób transformacji krzywej Mayera dla otrzymania krzywych MDTW. Obszar OBC ulega zamianie na obszar OACD. Punkt $P(\Sigma\epsilon, \Sigma\gamma)$ jest najpierw transformowany na punkt P^* , a potem normalizowany dla utrzymania skal obu osi w zakresie od 0 do 100



Rys. 2.32. Możliwe transformacje krzywych wzbogacania Mayera (a) na kołowy wykres MDTW (b), na kwadratowy wykres MDTW (c). Trzeci typ wykresu MDTW jest pokazany na rys. 2.33.

Po „otwarcu” krzywej Mayera i normalizacji punkty pomiarowe zmieniają swoje położenie. Nowe wartości punktów pomiarowych nie reprezentują już wprost wychodu i uzysku, ale pewne wskaźniki wychodu i uzysku. Przykładowe obliczenia obu tych wskaźników dla kołowej i kwadratowej normalizacji przedstawiono w tabelach 2.13a-b. Kołowa krzywa wzbogacania MDTW pozwala na rysowanie wyników separacji na więcej niż połowie powierzchni wykresu, podczas gdy kwadratowa daje cały kwadrat.

Tabela 2.13a. Kolejność obliczeń danych do sporządzania krzywych MDTW (Drzymala i współ., 2007).
Niezbędne do obliczeń równania podano w tabeli 2.13b. $\sum \gamma_{ci}$ oznacza wychód kumulowany, $\sum \varepsilon_{li}$ uzysk kumulowany składnika 1 w koncentracie

1. Użyj równanie 10 do obliczenia θ_0 dla każdej serii pomiarowej.
2. Użyj $\tan \theta_i = \sum \varepsilon_{li} / \sum \gamma_{ci}$ do obliczenia θ_i dla każdego punktu pomiarowego.
3. Użyj równanie 9 do obliczenia θ_i^T dla każdego punktu pomiarowego.
4. Użyj równań 6 oraz 7 do obliczeń odpowiednio $\sum \gamma_{ci}^T$ oraz $\sum \varepsilon_{li}^T$.
5. Wiedząc że $\sum \varepsilon_{li}^e = 100$ oblicz $\sum \varepsilon_{li}^{eT}$ za pomocą równania 16.
6. Oblicz $\sum \gamma_{ci}^{eT}$ za pomocą kombinacji równań 11, 13 oraz 15.
7. $\sum \gamma_{ci}^{eT} = 100 \cos \theta_i^T / \sin \theta_i$
8. Dla kołowej normalizacji użyj równania 22 oraz 23 dla określenia $\sum \varepsilon_{li}^c$ oraz $\sum \gamma_{ci}^c$.
9. Dla normalizacji kwadratowej i $\theta_i^T > 45^\circ$ użyj równania 26 oraz 27 dla wyznaczenia $\sum \varepsilon_{li}^c$ oraz $\sum \gamma_{ci}^c$.
10. Dla normalizacji kwadratowej i $\theta_i^T < 45^\circ$, użyj równania 28 oraz 29 dla wyznaczenia $\sum \gamma_{ci}^c$ oraz $\sum \varepsilon_{li}^c$.

Jak wspomniano krzywe MDTW posiadają stałe położenie linii idealnego i braku wzbogacania, bez względu na jakość nadawy, i dlatego są przydatne dla analizy wzbogacania różnych rud. Biorą one pod uwagę zmiany α w specyficzny dla nich sposób. Mogą być one stosowane, gdy inne alfa-nieczułe krzywe wzbogacania okażą się nieprzydatne. Dalsze szczegóły dotyczące krzywych MDTW można znaleźć w oryginalnej pracy (Drzymala, et al., 2007).

Tabela 2.13b. Równania potrzebne do obliczania parametrów krzywych wzbogacania MDTW

$$\sum \gamma_{ci}^T = \sum \gamma_{ci} \frac{\cos \theta_i^T}{\cos \theta_i} \qquad \sum \varepsilon_{li}^T = \sum \varepsilon_{li} \frac{\sin \theta_i^T}{\sin \theta_i} \qquad (6,7)$$

$$\theta_i^T = \frac{90^\circ(\theta_i - 45^\circ)}{\theta_o} \qquad (9)$$

$$\tan(\theta_o + 45^\circ) = \frac{100}{\alpha_1} \qquad (10)$$

$$\sum \gamma_{ci}^e = R_i^e \cos \theta_i \qquad \sum \varepsilon_{li}^e = R_i^e \sin \theta_i \qquad (11, 12)$$

$$R_i^e = \sum \varepsilon_{li}^e / \sin \theta_i = 100 / \sin \theta_i \qquad (13)$$

$$\sum \gamma_{ci}^{eT} = \frac{\sum \gamma_{ci}^e \cos \theta_i^T}{\cos \theta_i} \qquad \sum \varepsilon_{li}^{eT} = \frac{\sum \varepsilon_{li}^e \sin \theta_i^T}{\sin \theta_i} \qquad (15, 16)$$

$$\sum \varepsilon_{li}^c = \frac{R_i^c \sin \theta_i^T \sum \varepsilon_{li}^T}{\sum \varepsilon_{li}^{eT}} = \frac{100 \sin \theta_i^T \sum \varepsilon_{li}^T}{\sum \varepsilon_{li}^{eT}} \qquad (22)$$

$$\sum \gamma_{ci}^c = \frac{R_i^c \cos \theta_i^T \sum \gamma_{ci}^T}{\sum \gamma_{ci}^{eT}} = \frac{100 \cos \theta_i^T \sum \gamma_{ci}^T}{\sum \gamma_{ci}^{eT}} \qquad (23)$$

$$\sum \varepsilon_{li}^r = \sum \varepsilon_{li}^{er} \frac{\sum \varepsilon_{li}^T}{\sum \varepsilon_{li}^{eT}} = 100 \frac{\sum \varepsilon_{li}^T}{\sum \varepsilon_{li}^{eT}} \qquad (26)$$

$$\sum \gamma_{ci}^r = \frac{\sum \varepsilon_{li}^{er} (\sum \gamma_{ci}^T)^2}{\sum \varepsilon_{li}^T (\sum \gamma_{ci}^{eT})} = \frac{100 (\sum \gamma_{ci}^T)^2}{\sum \varepsilon_{li}^T (\sum \gamma_{ci}^{eT})} \qquad (27)$$

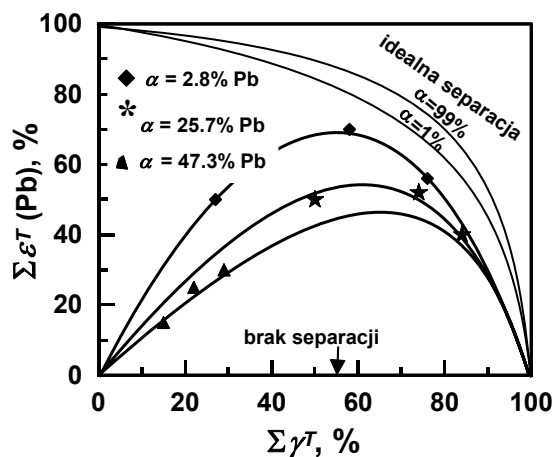
$$\sum \gamma_{ci}^r = \sum \gamma_{ci}^{er} \frac{\sum \gamma_{ci}^T}{\sum \gamma_{ci}^{eT}} = 100 \frac{\sum \gamma_{ci}^T}{\sum \gamma_{ci}^{eT}} \qquad (28)$$

$$\sum \varepsilon_{li}^r = \frac{\sum \gamma_{ci}^{er} (\sum \varepsilon_{li}^T)^2}{\sum \gamma_{ci}^T (\sum \varepsilon_{li}^{eT})} = \frac{100 (\sum \varepsilon_{li}^T)^2}{\sum \gamma_{ci}^T (\sum \varepsilon_{li}^{eT})} \qquad (29)$$

Tabela 2.14. Sposób przeliczania uzysku i wychodu na wskaźniki ε^T oraz γ^T potrzebne do wykreślenia pseudokołowej krzywej wzbogacania MDTW. Strzałki pokazują wielkości które wykorzystuje się do wykreślenia krzywej. Obliczenia dla $\alpha=50\%$

Wyrażenie	Punkty kalibracyjne		Przykładowe punkty rzeczywiste	
$\rightarrow\varepsilon$	100%	100%	70,7	63,3
$\rightarrow\gamma$	50%	100%	69,7	39,6
ε/γ	2	1	1,014	1,5985
$\text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma)$	63,43°	45°	45,408°	57,97°
$\theta_1 = \text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma) - 45^\circ$	18,43°	0°	0,408°	12,97°
$k \theta_1$ (for $\alpha=50\%$ $k=4.8833$) ($k = 90^\circ/[\text{tg}^{-1}(100/\alpha)-45^\circ]$)	90°	0°	1,992°	63,336°
$\sin k \theta_1$	1	0	0,0348	0,8936
$\sin \text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma)$	0,8944	0,707	0,71212	0,8477
$A = \sin(k\theta_1)/\sin \text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma)$	1,118	0	0,04886	1,10541
$A\varepsilon$	111,8	0	3,45	66,726
$\rightarrow\varepsilon^T = A\varepsilon/z$ ($z = \sin k \theta_1 / [\sin \text{tg}^{-1}(100/\alpha)]$)	100	0	3,09	59,68
$\cos k \theta_1$	0	1	0,9994	0,44875
$\cos \text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma)$	0,4472	0,707	0,70205	0,53036
$B = \cos k \theta_1 / \cos \text{tg}^{-1}(\varepsilon/\gamma)$	0	1,4142	1,42235	0,84613
$B\gamma$	0	141,42	99,22	33,507
$\rightarrow\gamma^T = B\gamma/n$ ($n=1,4142=\text{const}$)	0%	100%	70,16	23,69

Trzecia krzywa wzbogacania (pseudokołowa) MDTW (rys. 2.33, tabela 2.14) nie jest tak uniwersalna jak poprzednie, ponieważ jest czuła na zmiany składu nadawy, w przeciwieństwie do tego, co napisano o niej poprzednio (Drzymala, 2001).



Rys. 2.33. Pseudokołowa krzywa wzbogacania MTDW dla układu flotacyjnego rozważanego przez Bigosińskiego (1989)

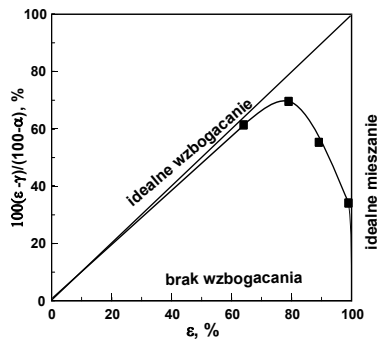
Przykład zastosowania pseudokołowej krzywej wzbogacania MTDW przedstawiono na rys. 2.33. Górna linia na rys. 2.33 przedstawia wyniki laboratoryjnej flotacji końcowych koncentratów przemysłowych w postaci zależności wskaźnika uzysku ołowiu od wskaźnika wychodu koncentratu, podczas gdy pozostałe krzywe obrazują wyniki flotacji po dodaniu do nadawy pewnej ilości galeny. Z krzywych tych wynika, że wzrastająca ilość dodanej do nawy galeny polepsza odzysk ołowiu w koncentracie.

2.2.2.2.5.3. Inne α -nieczułe krzywe wzbogacania

Istnieje więcej krzywych wzbogacania, których linie braku i idealnej separacji są nieczułe na zmienność składu nadawy. Są to, obok omówionych już krzywych Fuerstenaue oraz MTDW, takie krzywe jak Halla, Łuszczkiewicza, Stępińskiego czy Correa. Ich wykresy zaprezentowano na rys. 2.34. Dalsze opisano w Atlasie krzywych wzbogacania (Drzymała, 2006, 2007, 2008, www.ig.pwr.wroc.pl/minproc).

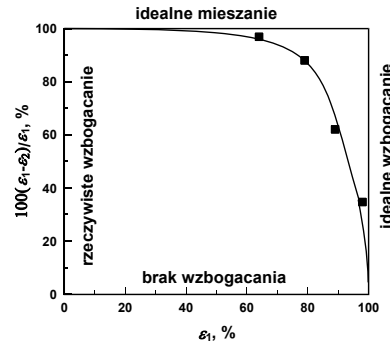
2.2.2.3. Wzbogalność

Wyniki wzbogacania zależą od właściwości nadawy, pracy urządzenia wzbogającego oraz innych przyczyn, w tym czynnika ludzkiego, czyli sposobu nadzorowania i prowadzenia procesu (rys. 2.28). Czasami jednak zachodzi potrzeba określenia, jak zachodzi wzbogacanie bez zakłóceń pochodzących od niedoskonałości separatora i jego obsługi. Mówimy wtedy o wzbogalności.

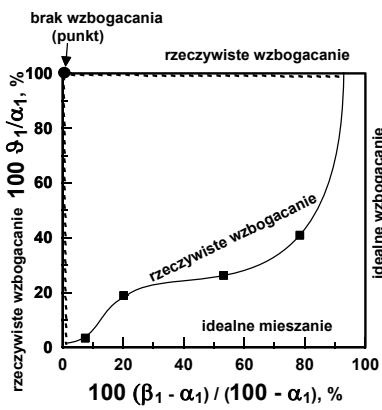


krzywa Łuszczkiewicza (2002)

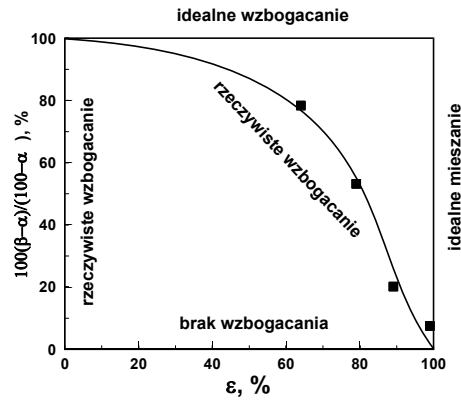
E vs. ε ($E = \varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{1,2} = 100(\varepsilon_{1,1} - \gamma)/(100 - \alpha) = \dots$)



krzywa Correa, 2007
(niepublikowana)

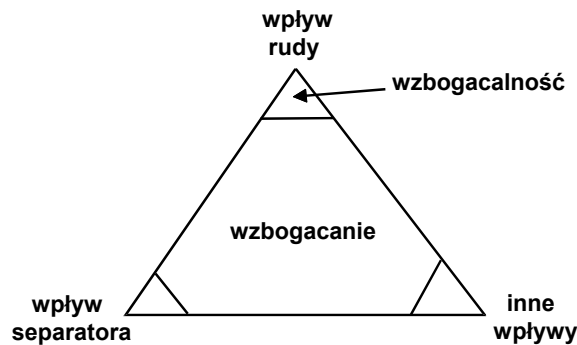


krzywa Stepińskiego (V)
(Drzymała, 2005, 2006)



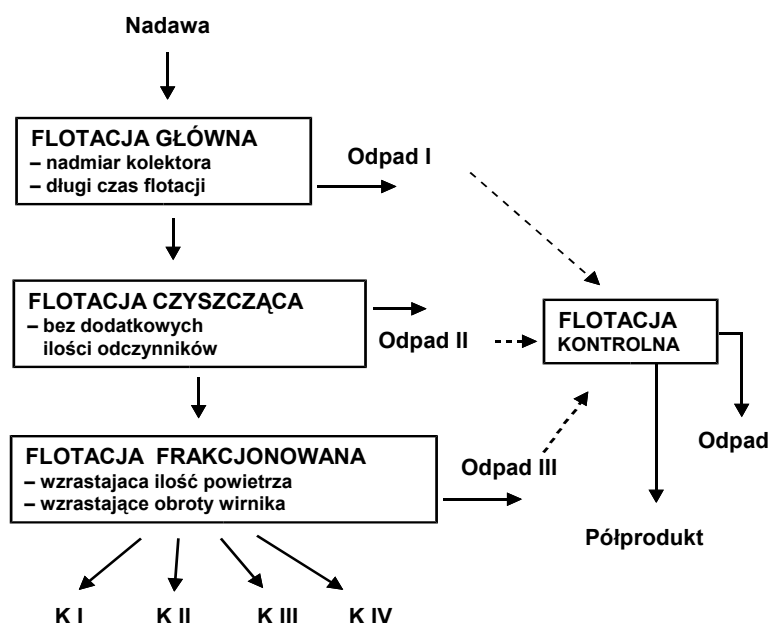
krzywa Halla (1971)
(podobny kształt otrzymuje się dla zależności $100(100-\beta)/(100-\alpha)$ vs. ε)

Rys. 2.34. Dodatkowe alfa-nieczułe krzywe wzbogacania



Rys. 2.35. Różnice między wzbogacaniem a wzbogalnością

Nie ma dotychczas unormowanych i powszechnie przyjętych procedur postępowania do określania wzbogacalności. Opisane w literaturze sposoby są zwykle specyficzne dla danej metody separacji. We flotacji rud najczęściej stosuje się metody zaproponowane przez Della (1972). Jedna z nich opiera się na flotacjach frakcjonowanych nadawy, a druga na wielokrotnym flotacyjnym czyszczeniu produktów wzbogacania. Sposób wielokrotnego czyszczenia jest stosowany najczęściej, gdyż jest prosty oraz pozwala na liczne modyfikacje prowadzenia testów. Metodę tę schematycznie przedstawiono na rysunku 2.36.

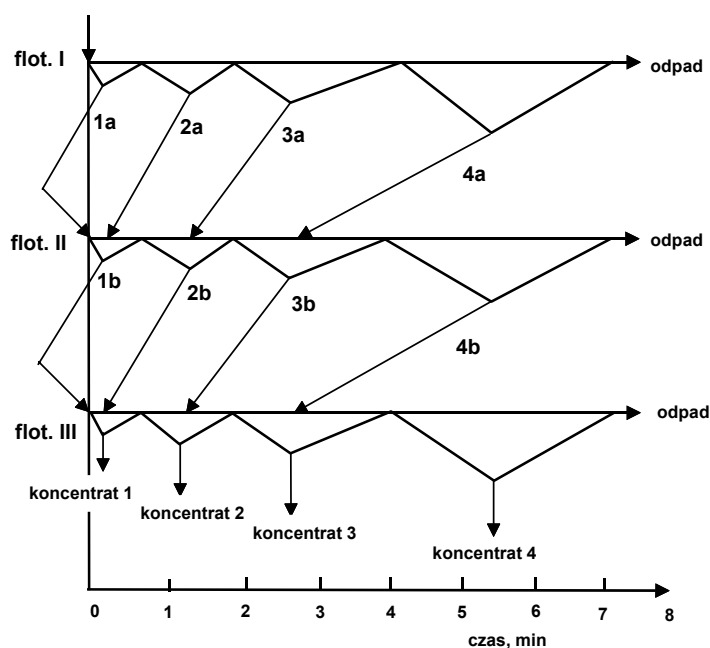


Rys. 2.36. Schemat prowadzenia testów flotacyjnych do określenia flotowalności wzbogacanego materiału

Metoda wielokrotnego czyszczenia, stosowana do wyznaczania flotowalności rud, polega na poddaniu rudy flotacji głównej z nadmiarem kolektora oraz prowadzeniu flotacji dopóty, dopóki wszystko, co może wyflotować, nie pojawi się w produkcie pianowym. Otrzymany koncentrat poddaje się flotacji czyszczącej bez dodatku odczynników i otrzymuje odpad II, a otrzymany koncentrat poddaje się flotacji frakcjonowanej. Przez różnicowanie warunków flotacji, polegające na stopniowym zwiększaniu ilości powietrza oraz liczby obrotów wirnika, otrzymuje się kolejne koncentraty. Odpady I, II i III można dodatkowo, po ich zmieszaniu, poddać flotacji kontrolnej, w wyniku której otrzymuje się końcowe odpady oraz półprodukt. Uzyskane produkty waży się w celu określenia wychodów, oraz analizuje w celu określenia zawartości składnika użytecznego. Na podstawie tych danych sporządza się bilans wzbogacania, a następnie odpowiednie krzywe wzbogacania, co pozwala na

ocenę wzbogalności nadawy. Należy zwrócić uwagę, że w opisanej metodzie stosuje się wszystkie odmiany flotacji, tj. flotację główną, czyszczącą, frakcjonowaną i kontrolną.

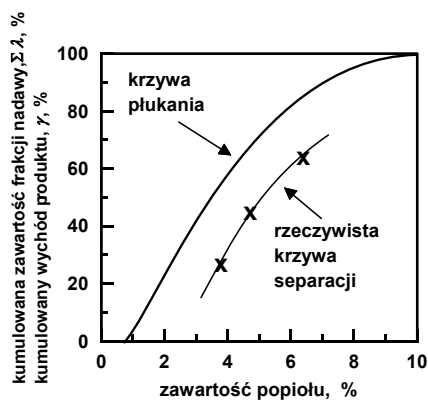
Druga metoda określania flotowalności nadawy opiera się wyłącznie na frakcjonowanej flotacji, w trakcie której dodaje się koncentraty z poprzedniej flotacji. Metoda ta została dokładniej opisana w monografii Laskowskiego i Łuszczkiewicza (1989), a jej schemat przedstawiono na rysunku 2.37.



Rys. 2.37. Schemat frakcjonowanej metody wyznaczania wzbogalności flotacyjnej (według Laskowskiego i Łuszczkiewicza, 1989)

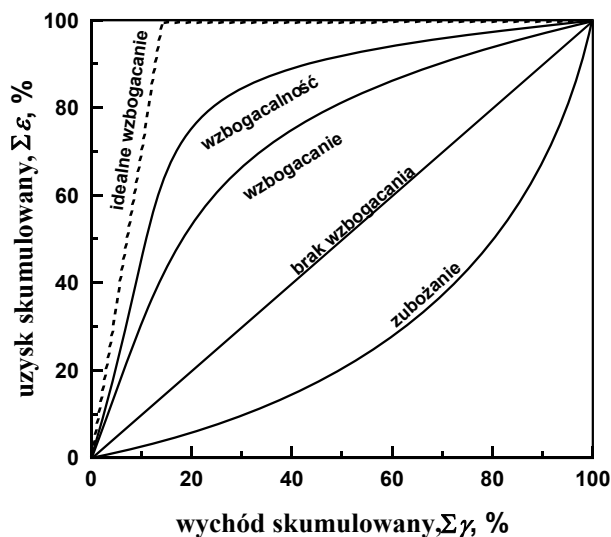
Inna metoda określania wzbogalności polega na separacji nadawy na produkty metodą opartej nie na cesze głównej, ale na innym parametrze zależnym (proporcjonalnym) od cechy głównej. Dobrym przykładem jest tzw. krzywa płukania będąca w istocie krzywą Henry'ego. Dla określania flotowalności węgla próbkę nadawy poddaje się separacji na produkty za pomocą analitycznej separacji grawitacyjnej w cieczach ciężkich o zmiennej gęstości. Frakcje gęstościowe (produkty) poddawane są analizie chemicznej dla określenia zawartości popiołu i następnie sporządza się krzywą płukania wiążącą wychód produktów (frakcje gęstościowe) od zawartości w nich popiołu (rys. 2.38). Ponieważ dla danej nadawy węglowej hydrofobowość ziarn jest proporcjonalna do ich gęstości, krzywe płukania (wzbogalności) można porównać z krzywą wzbogacania Henry'ego otrzymaną metodą flotacji. Ponieważ krzywa płukania jest wyznaczana metodą analityczną (densymetryczną) wskazuje ona jednocze-

śnie flotowalność (wzbogacalność). Porównanie wzbogacalności w postaci krzywej płukania z wynikami flotacji w postaci krzywej wzbogacania Henry'go wskazuje, jak daleko wyniki flotacji są gorsze od potencjalnie najlepszych dla badanego węgla. Istnieją jeszcze inne typy krzywych płukania (Jacobsen et al., 1990).



Rys. 2.38. Porównanie krzywej płukania (*washability curve*) z wynikami flotacji węgla.

Uzyskane wyniki wzbogacania oraz wzbogacalność można nanieść na dowolną krzywą wzbogacania. Na rysunku 2.39 pokazano różnego rodzaju krzywe, z jakimi można się spotkać przy opisie procesu wzbogacania. Krzywą idealnego wzbogacania otrzymuje się, gdy ziarna są całkowicie uwolnione, a proces wzbogacania zachodzi



Rys. 2.39. Porównanie różnych rodzajów krzywych wzbogacania na wykresie Mayera

idealnie. Krzywą wzbogalności opisuje się proces, który zachodzi idealnie, ale ziarna zawierają zrosty (brak uwolnienia). Rzeczywista krzywa wzbogacania odzwierciedla istnienie zarówno zrostów, jak i to, że wzbogalnik nie pracuje idealnie. Krzywe te można porównać z krzywymi braku wzbogacania oraz krzywymi zubożenia. Te ostatnie wskazują, że składnik użyteczny zamiast zwiększać swoją zawartość w produkcie, który nazwano koncentratem, w istocie zmniejsza w nim swoją zawartość.

2.2.2.4. Wskaźniki wzbogacania oraz ocena separacji traktowanej jako wzbogacanie

Ocena wzbogacania polega na porównywaniu wyników procesu ze wzbogacaniem idealnym, brakiem wzbogacania, wzbogacaniem innego materiału lub tego samego materiału wzbogacanego w innych warunkach, podziału tego samego składnika w różnych produktach lub zachowania się dwóch składników w jednym produkcie.

Ocena wyników separacji traktowana jako wzbogacanie wymaga dwóch parametrów; jeden reprezentujący ilość, a drugi jakość (lub ich kombinacje). Wynika to z podstaw teoretycznych procesu, w którym materiał wyjściowy (nadawa), dzielony jest dwa produkty. Kiedy powstaje więcej produktów separacji, układ dalej może być traktowany jako dwu-produktowy, gdyż koncentrat można uznać za pierwszy produkt, a wszystkie pozostałe produkty jako drugi produkt. Podstawowym równaniem separacji rozpatrywanej jako wzbogacanie jest bilans masowy separacji dla wybranego składnika w nadawie i w produktach (1). Ma on postać:

$$100\% \alpha_1 = \gamma_1 \beta_1 + \gamma_2 \beta_1. \quad (2.20a)$$

Dla układu separacyjnego obowiązują także następujące równania:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 100\% \quad (2.20b)$$

$$\beta_1 + \beta_2 = 100\% \quad (2.20c)$$

$$\beta_1 + \beta_2 = 100\% \quad (2.20d)$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 = 100\% \quad (2.20e)$$

gdzie symbol 2 oznacza drugi składnik, to jest wszystko, oprócz składnika 1. Z kolei przy symbolu γ liczba 1 oznacza produkt 1, a liczba 2 oznacza produkt 2. Równania 2.20a–e, po połączeniu, dają równanie 2.20f, które jest podobne do równania (2.20a), i stanowi ono bilans dla składnika 2

$$100\% \alpha_2 = \gamma_1 \beta_2 + \gamma_2 \beta_2. \quad (2.20f)$$

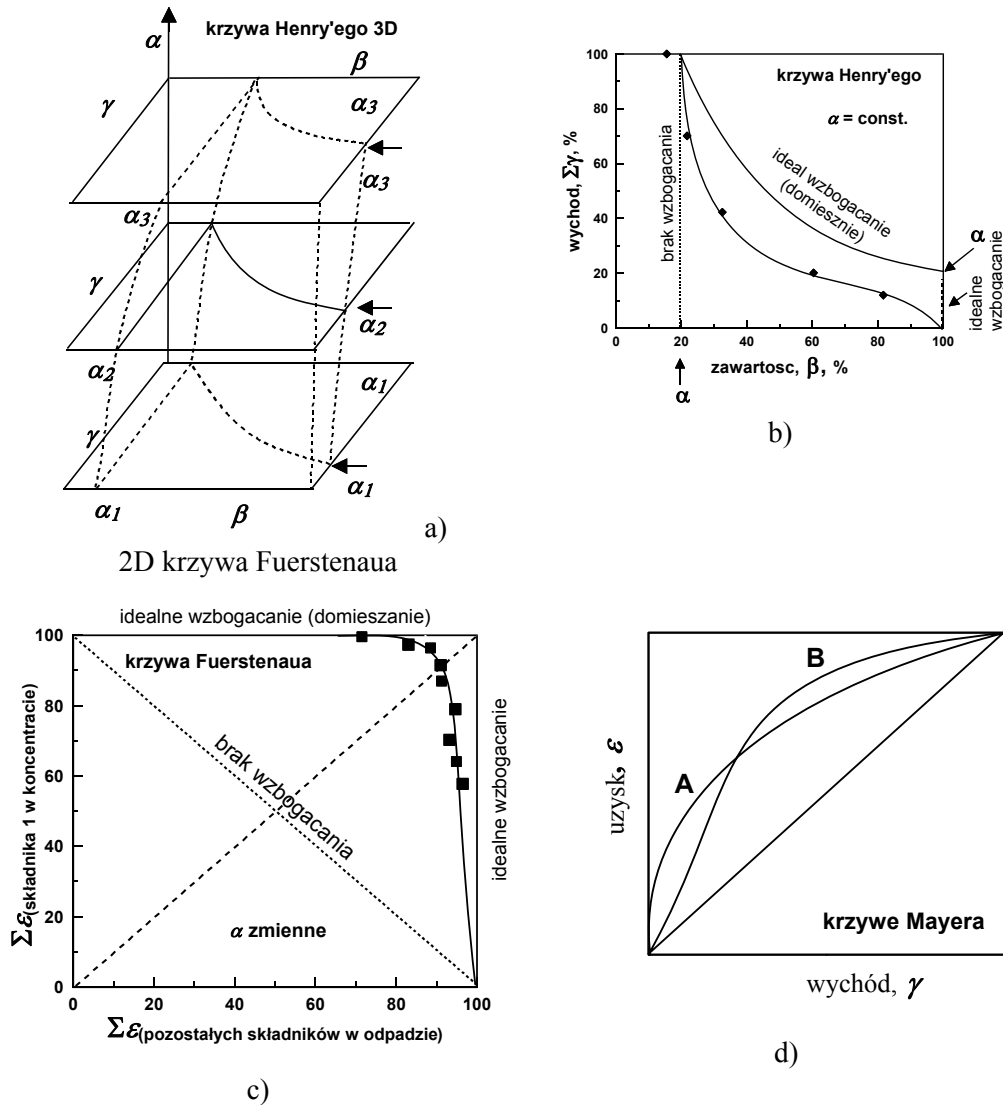
W równaniach 2.20a–e symbole greckie α , β , β oznaczają, odpowiednio, zawartość składnika w nadawie, koncentracie lub odpadzie, podczas gdy γ_1 oznacza wychód koncentratu, a γ_2 oznacza wychód odpadu.

Zatem w rozpatrywanym układzie mamy do czynienia z 8. niewiadomymi i 5. równaniami. Dlatego dla całkowitego rozwiązania bilansu separacji potrzebne są jeszcze trzy elementy. Brakujące elementy mogą być pozyskane z danych eksperymentalnych, na przykład mogą to być wartości takich parametrów jak α_1 , β_1 oraz \mathcal{G}_1 lub γ_1 , β_2 oraz \mathcal{G}_2 , a także inne kombinacje.

W przypadku, kiedy wszystkie trzy wybrane parametry ulegają zmianie, wtedy dla pełnego zobrazowania wyników separacji niezbędny staje się wykres trójwymiarowy (trójparametrowy). Przykładowy trójwymiarowy (3D) wykres (krzywą Henry'ego) pokazano na rysunku 2.40a. Jednakże, gdy jedna zmienna nie ulega zmianie, na przykład zawartość składnika użytecznego w nadawie jest stała ($\alpha_1 = \text{const}$), wtedy rysunek 3D nie jest już potrzebny, a wyniki wzbogacania możemy zobrazować za pomocą dowolnej krzywej wzbogacania. Na rysunku 2.40b pokazano krzywą Henry'ego wiążącą wychód koncentratu od zawartości składnika użytecznego w koncentracie. Jest to 2D wersja krzywej 3D pokazanej na rys. 2.40b dla $\alpha_1 = \text{const}$. Jeżeli jednak zmieniają się wszystkie trzy parametry ($\alpha_1 \neq \text{const}$), wtedy albo należy sporządzić wykres 3D, lub można próbować użyć jakąś 2D krzywą wzbogacania. Jednakże w większości przypadków, zwłaszcza przy nanoszeniu wielu danych dla tej samej nadawy, otrzymuje się znaczny rozrzut punktów. Istnieją jednak omówione już alfanieczułe krzywe wzbogacania, posiadających niezmiennie położenie linii braku i idealnego wzbogacania, które w specyficzny dla siebie sposób kompensują zmienność zawartości składnika użytecznego (α_1). Może zdarzyć się, że niektóre z nich będą zdolne do skupiania, na innych krzywych rozproszonych, wyników separacji w linii proste lub krzywe. Krzywe te, wraz punktami pomiarowymi, dostarczają zależności, które można traktowane jako prawo, które rządzi rozpatrywaną separacją, czyli dostarczą brakującego równania, pozwalającego opisywać wyniki separacji na wykresie 2D w postaci zależności tylko dwóch zmiennych. Na rys. 2.40c pokazano krzywą Fuerstenauga, która mimo, że jest krzywą typu 2D, to jednak dla wielu układów, charakteryzujących się zmiennością jakości nadawy, pozwala na graficzne przedstawienie wyników separacji z trzema zmiennymi.

Znaczenie stosowania do oceny wzbogacania dwóch parametrów jednocześnie pokazano na rys. 2.40d. Dla tego przypadku wyniki separacji do pewnych wartości pary parametrów wychodu i uzysk w procesie A są lepsze, podczas gdy dalej, wzbogacanie w procesie B jest lepsze. Gdyby porównania dokonywać w oparciu o jeden parametr separacji, wynik porównania z pewnością byłby nieprawdziwy.

Lista parametrów, które mogą być użyte do oceny i porównania separacji wyników jest nieskończona. Są one nazywane wskaźnikami, parametrami, liczbami, indeksami, wydajnościami, efektywnościami (jakościowymi E, ilościowymi E^o, generalnymi E*, Sztaba, 1993), itd. Niektóre z nich pokazano w tabeli 2.15. Należy jednak podkreślić jeszcze raz, że poprawna ocena wyników separacji traktowanej jako wzbogacanie wymaga dwóch parametrów jednocześnie.



Rys. 2.40. a)–c). Krzywe wzbogacania: a) trójwymiarowy wykres dla krzywej Henry'ego przy $\alpha = \text{zmienne}$, b) krzywa Henry'ego dla $\alpha = \text{const.}$, c) krzywa Fuerstenau dla $\alpha = \text{zmienne}$, d) przykład wzbogacania, gdy jego efektywność zależy od wychodu. Procedura wzbogacania A przy niskich wychodach jest lepsza niż procedura B

Jest bardzo ważne, aby pamiętać, że do porównania wyników wzbogacania niezbędne jest posiadanie pary wskaźników wzbogacania.

Tabela 2.15. Wybrane parametry wzbogacania, oparte na parametrach podstawowych γ , λ (lub β), α

Parametr	Formuła	Źródło
k , współczynnik wzbogacenia	$\frac{\lambda}{\alpha}$	
$\gamma\lambda$, wychód cząstkowy	$\gamma\lambda$	
ε , uzysk	$\frac{\gamma\lambda}{\alpha}$	
w , parametr Della	$\frac{\gamma}{\alpha}$	
parametr Hancocka	$E_1^S = 10000 \frac{(\alpha - \mathcal{G})(\lambda - \alpha)}{\alpha(\lambda - \mathcal{G})(100 - \alpha)}$	
S , selektywność	$S = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}{\varepsilon_{100} - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}} = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}{100 - \varepsilon_{i(\gamma=\alpha)}}$	zobacz rys. 2.21
indeks Schulza = parameter Hancocka	$E = \varepsilon - \varepsilon_2 = 100 \frac{\varepsilon - \gamma}{100 - \alpha}$	
f , indeks optimum	$f = \frac{\varepsilon\beta}{100\%}$	Kelly i Spottiswood, 1982
H , parametr Halla	$H_1 = 100 \frac{100 - \beta}{100 - \alpha}$ $H_2 = 100 \frac{\beta - \alpha}{100 - \alpha}$ $\beta - \alpha$	Hall, 1971 Wieniewski, 1988; 1990
Parametr Stępińskiego	$\frac{\lambda}{\alpha}, \frac{\mathcal{G}}{\alpha}$	Stępiński, 1958; Pudło, 1971

** Pełniejszą listę wskaźników wzbogacania można znaleźć w tych właśnie pracach, a także w podręcznikach Taggarta (1948), Barskiego i Rubinsteina (1970) oraz wielu innych.

Najprostsze wskaźniki wzbogacania to parametry stosowane do analizy wzbogacania, a więc uzysk, zawartość i wychód. Najprostszą zatem parą wskaźników wzbogacania będzie wychód produktu (koncentratu) i zawartość w nim składnika użytecznego. Ponieważ parę wychód można wiązać z zawartością i uzupełnioną o alfa dają najprostszy generowany nowy parametr tj. uzysk. Mając teraz uzysk i dotychczasowy parametr gamma i wychód mamy do oceny wzbogacania trzech par wskaźników wzbogacania. Są to uzysk–zawartość, uzysk–wychód oraz wychód–zawartość. Generując następny wskaźnik np. współczynnik wzbogacenia k otrzymuje nowe pary wskaźników wzbogacania.

Wyniki wzbogacania za pomocą pary podstawowych wskaźników wzbogacania porównuje się przez odczytanie z bilansu lub z przekroju krzywych wzbogacania jednego wskaźnika, przy ustalonej wartości drugiego ze wskaźników. Gdy zatem jeden

ze wskaźników przyjmuje wartość stałą, sprowadza się to do porównania wartości liczbowych tego drugiego wskaźnika.

Porównywanie wyników wzbogacania musi się odbywać dla układów o identycznej zawartości składnika użytecznego α , gdyż przebieg większości krzywych wzbogacania zależy od jakości nadawy. Niektóre krzywe, w tym krzywe Fuerstenau i MTDW, Halla, Stępinkiego Luszczkiewicza czy też Correa, pozwalają na porównywanie wyników wzbogacania układów o zmiennym składzie nadawy. Każda z nich na swój sposób uwzględnia zmienność nadawy, dlatego każda z nich może dostarczyć nieco innych wyników porównanie.

Podstawowe wskaźniki wzbogacania są powszechnie stosowane w mineralurgii, a informacja, że produkuje się np. koncentraty z 95% uzyskiem składnika użytecznego, przy zawartości składnika użytecznego w koncentracie wynoszącym 30%, jest zrozumiała dla każdego.

Należy zauważyć że wskaźniki selektywności dla dwóch składników w jednym produkcie lub jednego składnika w dwóch produktach są równoznaczne, o czym świadczy identyczność wzoru Hancocka (Budryk i Stępiński, 1954; Sztaba, 1993)

$$E_1^S = 10000 \frac{(\lambda_{s_1,N} - \lambda_{s_1,O})(\lambda_{s_1,K} - \lambda_{s_1,N})}{\lambda_{s_1,N}(\lambda_{s_1,K} - \lambda_{s_1,O})(100 - \lambda_{s_1,N})}, \quad (2.21)$$

w którym: K – koncentrat

N – nadawa

O – odpad

s_1 – składnik pierwszy

s_2 – składnik drugi

z równaniem Schulza (1970)

$$E_1^S = \varepsilon_{s_1} - \varepsilon_{s_2}, \quad (2.22)$$

w którym: E_1^S – wskaźnik selektywności wzbogacania (ogólnej skuteczności)

ε_{s_1} – uzysk składnika 1 w koncentracie

ε_{s_2} – uzysk składnika 2 w tym samym koncentracie.

Jest bardzo ważne, że dla każdego wskaźnika selektywności użytego do oceny wzbogacania należy podać skalę, w jakiej może on wystąpić, czyli określić jego wartość przy braku selektywności i gdy selektywność jest pełna. Konieczne jest również podanie, przy jakim wychodzie lub stanie innych podstawowych wskaźników wzbogacania wyznaczono jego wartości.

Podjęmowane są także inne próby wyznaczania wskaźników selektywności, np. przez całkowanie krzywych wzbogacania (Mohanty i inni, 1999), a także analizę i ocenę wzbogacania z użyciem innych, niż dotychczas stosowane w tej pracy, wskaźników: uzysk, wychód i zawartość (Sztaba, 1998).

Należy podkreślić, że wskaźniki selektywności nie wnoszą nic nowego do analizy i oceny układów wzbogacania, w stosunku do tego, co dają podstawowe wskaźniki wzbogacania.

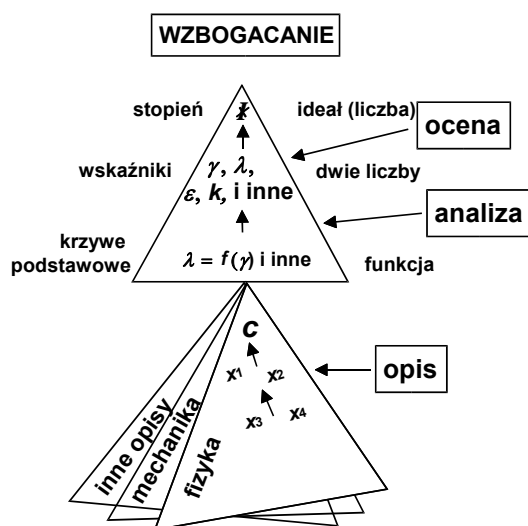
2.2.2.5. Podsumowanie

Wzbogacanie jest jedną z wielu metod analizy i oceny procesu separacji. Przy stałej składce nadawy α , analizy i oceny separacji jako wzbogacanie dokonuje się w oparciu o dwa podstawowe parametry procesu separacji, tj. wychód produktu γ oraz zawartość wybranego składnika λ . Krzywa wzbogacania Henry'ego stanowi najprostszą formę graficzną wyników wzbogacania. Wykres Henry'go jest jednak mało atrakcyjny ze względu na skomplikowany kształt krzywej. To, oraz nadzieja, w istocie płonna, znalezienia pojedynczego parametru charakteryzującego całą separację doprowadziły do stworzenia dużej liczby wskaźników (indeksów, liczb, efektywności itd.) opartych o γ , λ , oraz α . Pozwoliło to na stworzenie znacznej liczby dwuparametrowych krzywych wzbogacania, których teoretyczna liczba jest nieskończona.

Zagadnienie analizy i oceny wyników separacji pod kątem wzbogacania stają się znacznie trudniejsze gdy nadawa zmienia skład lub porównuje się wyniki separacji różnych materiałów. Wtedy pomocne mogą być tzw. alfa-nieczułe krzywe wzbogacania lub różne podejścia matematyczne, zwłaszcza oparte o statystykę.

Przy analizie i ocenie wzbogacania nie bierze się pod uwagę cechy, dzięki której nastąpiło wzbogacanie. Jest to domeną klasyfikacji.

Schematyczne podsumowanie wzbogacania dokonano na rysunku 2.41.



Rys. 2.41. Schematyczne podsumowanie procesu wzbogacania

2.2.3. Klasyfikacja

Klasyfikacja jest jedną z metod analizy wyników separacji. Jak podano wcześniej – każdy proces separacji można analizować i oceniać jako rozdział na produkty, wzbogacanie, klasyfikacja itd. Analiza wyników separacji pod kątem klasyfikacji bierze pod uwagę dwa parametry: jakość produktów separacji oraz wartość cechy składnika, dzięki której nastąpiła separacja. Przy analizie separacji jako klasyfikacji zwykle jako składnik rozpatruje się frakcję. Frakcje są to umowne porcje materii, w których następuje zmiana, w miarę niewielka, wartości jakiejś cechy. Każdą frakcję charakteryzuje minimalna i maksymalna wartość cechy, ale zwykle każdą frakcję opisuje się podając średnią wartość cechy frakcji. Jest to zwykle średnia arytmetyczna wartości minimalnej i maksymalnej cechy. Liczba frakcji w nadawie i produktach zależy od tego, jak zostaną one zdefiniowane. Często istnieją odpowiednie normy, które określają zakres zmienności cechy w danej frakcji. Zdarza się, że różne branże mają inne normy dotyczące zakresu zmiany wartości cechy w ramach frakcji. Jeżeli cechą opisującą frakcję jest wielkość ziarna, to frakcję taką można nazwać klasą ziarnową. Nadawa może zawierać najmniej dwie frakcje. Istnieją różne sposoby zapisu frakcji lub klas ziarnowych. O frakcji zawierającej ziarna od 2 do 5 mm można powiedzieć, że jest to klasa ziarnowa 2–5 mm. Klasa ta może być także zapisana jako 2/5 mm, – 5+2 mm, 2÷5, czy też $2 < 5$. Klasę ziarnową można także nazwać frakcją ziarnową, gdyż – jak podano – wyrażenie frakcja stosuje się do porcji materii o zmiennej dowolnej cenie. Może to być frakcja gęstościowa, frakcja o zmiennej podatności magnetycznej lub hydrofobowości czy też flotowalności.

2.2.3.1. Analiza separacji jako klasyfikacja

Produkty separacji, którą chcemy opisać jako proces klasyfikacji, waży się, w celu określenia wychodów poszczególnych produktów. Pojęcie wychodu (γ) przy opisie separacji jako klasyfikacja jest takie samo jak przy opisie jako wzbogacanie i omówiono zostało już wcześniej. Następnie z produktów separacji pobiera się próbki, które się analizuje pod kątem zawartości interesującego nas składnika (λ). Najczęściej jako składnik wybieramy frakcję, czyli jak już podano umowną porcję materii, w których następuje zmiana niewielka wartości cechy, dzięki której dokonano klasyfikacji. Analizę zawartości składnika czy frakcji można przeprowadzić na wiele sposobów i zależy ona głównie od metody separacji. Jest bowiem oczywiste, że zawartość frakcji hydrofobowościowej będzie się określać inaczej niż na przykład densymetrycznej.

Analiza zawartości frakcji składa się zwykle z dwóch etapów. Najpierw dokonuje się podziału próbki produktu na frakcje, a następnie określa udział, zwykle wagowy, tych frakcji w próbce produktu. Zdarza, że udział frakcji w produkcie nazywa się wychodem. W tej pracy wychodem określa się udział danego produktu w materiale pod-

danym separacji, udział zaś frakcji (klas) w produkcie – zawartością. Jest to zgodne z zaleceniem Sztaby (1993), według którego pojęcia wychodu najlepiej używać do produktów, gdy materiał wyjściowy zostaje rozdzielony w sensie fizycznym na kilka części, w wyniku np. przesiewania, rozdziału w cieczach ciężkich, przez flotację itd., a części te są stosowane do innych celów. Zawartość natomiast mówi o stosunkach ilościowych między składnikami (klasami ziarnowymi, frakcjami gęstościowymi czy flotacyjnymi) danego materiału, a ich separacja nie jest operacją technologiczną, lecz analityczną. Takie zdefiniowanie wychodu i zawartości pozwala na stosowanie tego samego języka zarówno do procesów separacji analizowanych jako wzbogacanie czy też jako klasyfikacja.

Rozpatrzmy teraz hipotetyczny przykład, w którym w ciągu doby pewien materiał poddano separacji, w wyniku której nastąpił rozdział ziarn według wielkości, i otrzymano dwa produkty, z których jeden nazwano produktem drobnym (D) a drugi produktem grubym (G). Po zważeniu (tabela 2.16) ustalono strumień masy (w megagramach na dobę) produktu drobnego i grubego, a następnie obliczono ich wychody. Pobrano próbki produktów separacji, które poddano analizie sitowej, zwanej także granulometryczną (ogólne określenie stosowane do charakterystyki ziarnowej próbek), która polegała na przesiewaniu próbki przez sita analityczne. Zawartości poszczególnych klas ziarnowych dla nadawy, produktu grubego oraz drobnego podano w tabeli 2.17.

Tabela 2.16. Wychody masowe i procentowe materiału poddanego klasyfikacji

Produkt	Wychód masowy, Mg/dobę	Wychód procentowy
Produkt gruby	276	32,1
Produkt drobny	584	67,9
Nadawa	860	100,0

Obliczone wychody produktu grubego i drobnego oraz zawartości różnych klas ziarnowych w tych produktach dają pełną charakterystykę procesu separacji jako klasyfikacji. Mając do dyspozycji wychody i zawartości, a także skład nadawy, można także obliczyć uzyski poszczególnych klas ziarnowych (tabela 2.18).

Uzysk i -tej klasy ziarnowej (frakcji) k w produkcie np. górnym (G) (tab. 2.16) oblicza się z ogólnego równania podanego już przy omawianiu separacji rozpatrywanej jako wzbogacanie, które ma postać

$$\varepsilon_{iG} = \gamma_G \frac{\lambda_{iG}}{\alpha_i}, \quad (2.23)$$

gdzie α_i jest zawartością i -tej klasy w nadawie.

Ten sam wzór stosuje się do obliczania uzysku w produkcie drobnym, ale wtedy symbol G w równaniu (2.23) należy zamienić na symbol D.

Tabela 2.17. Wyniki analizy sitowej produktów klasyfikacji

Opis klas ziarnowych		Zawartość klasy k_i w produkcie		
Klasa ziarnowa μm	Średni rozmiar ziarn μm	Nadawa	Produkt gruby	Produkt drobny
$k_i = d_{i-1} \div d_i$	$d = 0,5(d_{i-1} + d_i)$	$\alpha_i, \%$	$\lambda_{iG}, \%$	$\lambda_{iD}, \%$
0–125	62,5	0,01	0	0,015
125–160	142	2,45	0	3,61
160–200	180	12,32	2,51	16,96
200–250	225	24,05	8,39	31,45
250–320	285	21,16	16,21	23,50
320–400	360	13,12	16,02	11,75
400–500	450	11,45	19,66	7,57
500–630	565	7,78	16,54	3,64
630–800	715	3,86	9,42	1,23
800–1000	900	3,80	11,25	0,28

W literaturze i praktyce mineralurgicznej dotyczącej analizy separacji jako klasyfikacji zamiast uzysku stosuje się wiele innych terminów, wśród nich: liczbę rozdziału (Wills, 2981; Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989; Sztaba, 1993), skuteczność wydzielania określonego składnika nadawy (Laskowski i współpr. 1977), czy też prawdopodobieństwo odsiewu (Brożek 1996). Uzysk frakcji i w produkcie j , czyli ε_{ij} , można również obliczyć korzystając wprost z definicji uzysku, według której uzysk jest to ilość określonej frakcji, która znalazła się w danym produkcie, w stosunku do jej zawartości w nadawie, czyli

$$\varepsilon = \frac{Q_{iP}}{Q_{iN}} \quad (2.24)$$

gdzie:

Q_{iP} – ilość frakcji i w danym produkcie $j = P$ separacji, zwykle w jednostkach masy,
 Q_{iN} – ilość tej samej frakcji i w nadawie do separacji, w tych samych jednostkach jak Q_{iP} .

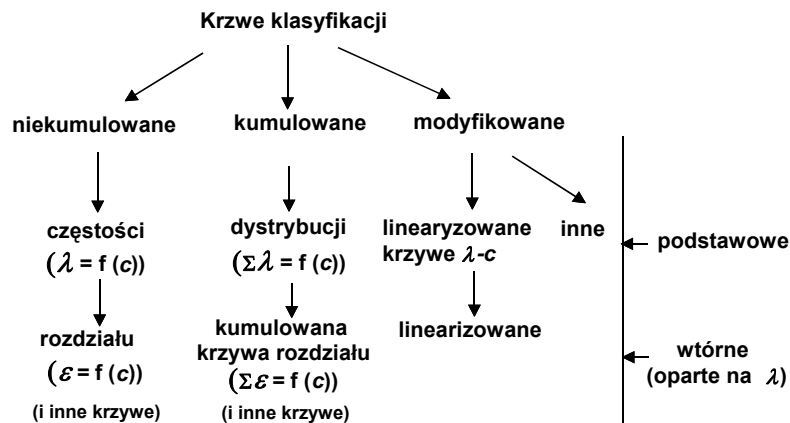
Tabela 2.18. Przykładowy bilans klasyfikacji.
Wychód produktu grubego $\gamma_G = 32,1\%$, a produktu drobnego $\gamma_D = 67,9\%$

Klasa ziarnowa μm	Średni rozmiar ziarn μm	Nadawa	Zawartość klasy k_i w produkcie		Uzysk klasy k_i w produkcie	
			produkt gruby	produkt drobny	Produkt gruby, ε_{iG} ($\gamma_G \lambda_{iG}/\alpha_i$)	Produkt drobny
k_i	d	$\alpha_i, \%$	$\lambda_{iG}, \%$	$\lambda_{iD}, \%$	$\varepsilon_{iG}, \%$	$\varepsilon_{iD}, \%$
0–125	62	0,01	0	0,0147	0	100
125–160	142	2,45	0	3,608	0	100
160–200	180	12,32	2,51	16,96	6,54	93,46
200–250	225	24,05	8,39	31,45	11,20	88,80
250–320	285	21,16	16,21	23,50	24,59	75,41
320–400	360	13,12	16,02	11,75	39,20	60,80
400–500	450	11,45	19,66	7,57	55,11	44,89
500–630	565	7,78	16,54	3,64	68,24	31,76
630–800	715	3,86	9,42	1,23	78,34	21,66
800–1000	900	3,80	11,25	0,28	95	5,00

Należy zauważyć, że bilans klasyfikacji ma nieco inny układ wierszy i kolumn niż bilansu wzbogacania. Gdyby zachodziła konieczność sporządzenia bilansu klasyfikacji podobnego do bilansu wzbogacania, wtedy dla każdej frakcji należy ułożyć osobny bilans. Sytuacja ta jest podobna do bilansu wzbogacania, w którym osobny bilans sporządza się dla każdego rozpatrywanego składnika. Mając wychody, uzyski, zawartości oraz wielkości klas ziarnowych, możemy przystąpić do pełnej charakterystyki przeprowadzonej separacji, a najlepsze do tego celu są zależności graficzne. Jednoznacznej graficznej analizy procesu jako klasyfikacji, gdy skład nadawy jest stały ($\alpha = \text{const}$), przy stałym wychodzie produktów ($\gamma_D = \text{const}$, $\gamma_G = \text{const}$, $\gamma_G + \gamma_D = \gamma_N = 100\%$), można dokonać na podstawie dwóch parametrów wybranych spośród trzech, tj. uzysku, zawartości i cechy głównej, przy czym jednym z nich musi być cecha, gdyż taka jest specyfika klasyfikacji. Gdy do analizy, a potem oceny separacji pod kątem klasyfikacji, stosuje się zawartość, wtedy należy użyć danych dotyczących dwóch lub więcej produktów.

Dla analizy separacji jako klasyfikacja oprócz podstawowego wykresu zawartość jak funkcja wartości cechy, dzięki której nastąpiła separacja można użyć wielu innych krzywych. Ich podział podano na rys. 2.42.

Krzywe klasyfikacji, mogą być niekumulowane i kumulowane, a także poddane różnym transformacjom, np. linearyzacji. W tabeli 2.19 podano, w nieco innej postaci, systematykę krzywych klasyfikacji wraz ich nazwami.



Rys. 2.42. Rodzaje krzywych klasyfikacji

Tabela 2.19. Systematyka krzywych klasyfikacji

Krzywe klasyfikacji		
Zależność	Nazwa krzywej	Inne nazwy krzywej
Krzywe niekumulowane		
Krzywa podstawowa $\lambda = f(c)$	krzywa częstości	krzywa zawartość–cecha, nieskumulowana krzywa składu ziarnowego, histogram
Krzywe oparte na λ , np. $(\varepsilon = f(c))$	krzywa rozdziału $(\varepsilon = f(c))$	krzywa uzysk–cecha, krzywa Trompa, partycji, dystrybucji, efektywności, działania, klasyfikacji
Kumulowane krzywe podstawowe		
$\Sigma\lambda = f(c)$	krzywa rozkładu	krzywa skumulowana zawartość–cecha, krzywa składu ziarnowego
Krzywe oparte na $\Sigma\lambda$, np. $\Sigma\varepsilon = f(c)$	skumulowana krzywa rozdziału $\Sigma\varepsilon = f(c)$	krzywa skumulowany uzysk–cecha
Modyfikowane krzywe klasyfikacji		
$f(\Sigma\lambda) = f\left(\frac{c}{c^x}\right)$	linearyzowane krzywe roz- kładu	krzywe: Gatesa–Gaudina–Schumanna, Gaudina– Meloya, Rosina–Rammlera–Sperlinga, Kołmogoro- wa (wzory w tabeli 2.21)
	zredukowane krzywe rozdziału	
E (rozprosze- nie prawdopo- dobne), d_{50}	–	–

c – wybrana cecha materiału,

c^x – stan odniesienia dla wybranej cechy materiału.

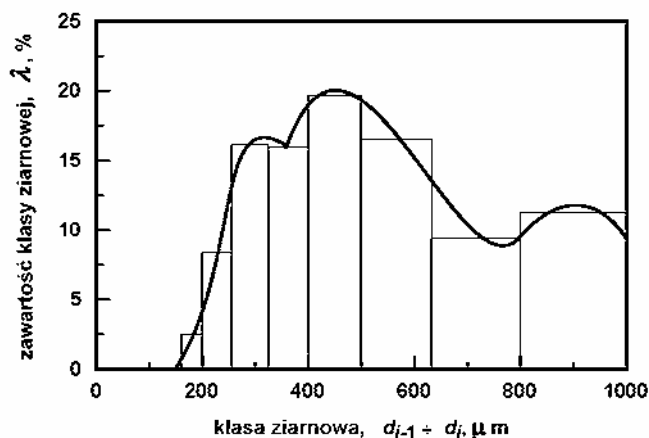
2.2.3.2. Krzywe klasyfikacji

2.2.3.2.1. Krzywe częstości

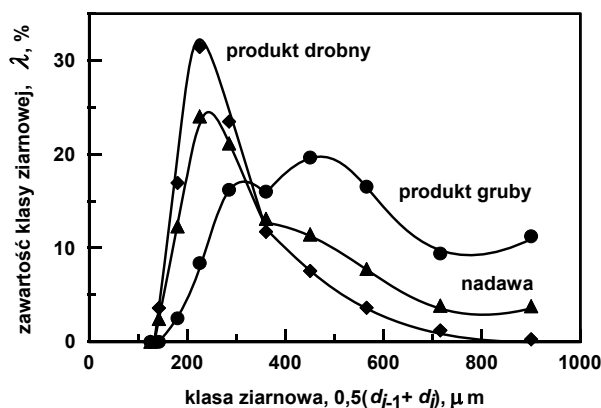
Krzywa częstości reprezentuje zależność zawartości kolejnych składników, zwykle frakcji o określonej wartości cechy wykorzystanej do separacji. Krzywą częstości można ogólnie zapisać jako $\lambda = f(c)$. Przy opisie klasyfikacji węgla według gęstości krzywą częstości nazywa się krzywą gęstości, w procesie przesiewania i klasyfikacji hydraulicznej według wielkości ziarn – niekumulowaną krzywą składu ziarnowego. Krzywe częstości nazywa się także histogramami.

Poprawny graficzny sposób konstruowania krzywych częstości pokazano na rys. 2.43 dla produktu grubego opisanego w tabeli 2.18. Wykres składa się ze słupków reprezentujących frakcje. Każda frakcja ma swoją wartość średnią arytmetyczną wynoszącą $0,5(c_{i-1} + c_i)$. Wyrażenie $i = 1$ oznacza pierwszą frakcję. Symbole c_i oraz c_{i-1} oznaczają granice frakcji. Kiedy frakcja jest klasą ziarnową, tak jak na rys. 2.43, symbol c oznaczający wartość cechy składnika może być zamieniony na symbol d oznaczający klasę ziarnową, przy czym dla $i = 1$, d_{i-1} to najdrobniejsze ziarno, które swoją wielkością zbliża się do zera, a d_1 to górna granica pierwszej klasy ziarnowej, czyli wielkość otworu najdrobniejszego sita zastosowanego do określania składu ziarnowego.

Krzywa częstości powinna, jeżeli to tylko możliwe, przecinać słupek w jego centrum i odcinać podobne obszary na prawo i lewo. Czasami, dla przejrzystości rysunku, na krzywych częstości nie zaznacza się początku i końca frakcji, czyli słupków, lecz każda frakcja jest reprezentowana przez średni rozmiar frakcji wynoszący $0,5(c_{i-1} + c_i)$ (rys. 2.44).



Rys. 2.43. Graficzne konstruowanie krzywych częstości (histogramów)



Rys. 2.44. Krzywe częstości opisujące proces klasyfikacji

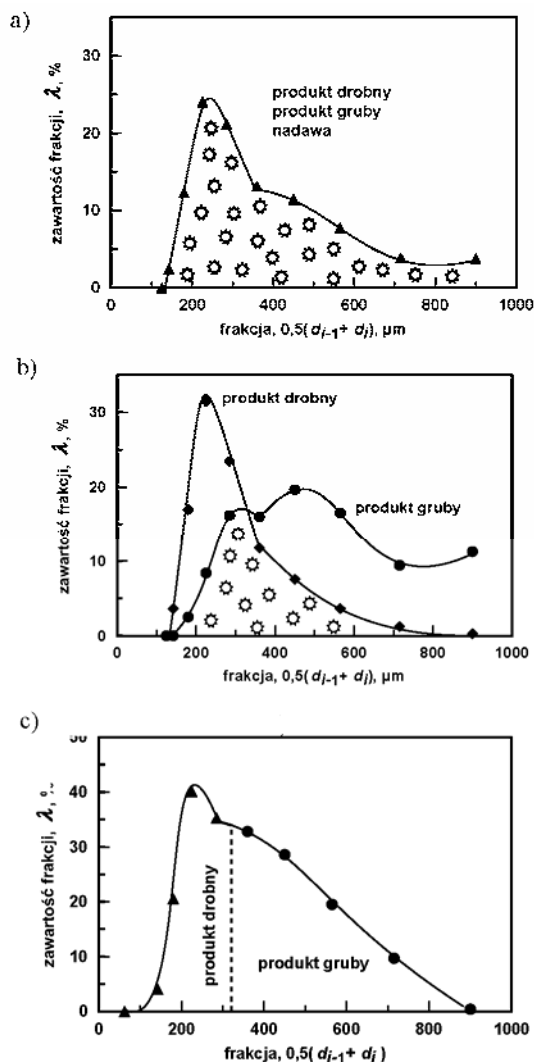
Aby dokonać właściwej analizy separacji jako klasyfikacja stosując krzywe częstości ($\lambda = f(c)$) wykres powinien zawierać histogramy dla nadawy i przynajmniej jednego produktu separacji lub histogramy dwóch produktów separacji. Można też wykreślić krzywe dla wszystkich produktów oraz nadawy (rys. 2.44) ale wykres taki zawiera nadmiar informacji.

Krzywe częstości, jako podstawowe krzywe klasyfikacji, zawierają w sobie wszystkie niezbędne dane o separacji. Z ich kształtu można określić, o ile rozpatrywana separacja jest lepsza od braku klasyfikacji, a jak daleko jej do idealności. Ocenic to można na przykład według stopnia nakładania się krzywych częstości (rys. 2.45).

Gdy klasyfikacja nie zachodzi, wtedy krzywe częstości dla wszystkich trzech produktów, tj. nadawy i obu produktów separacji, są identyczne (rys. 2.45a). W przypadku częściowej klasyfikacji obszar nakładania się krzywej częstości produktu grubego i drobnego (obszar pokryty gwiazdkami) jest mniejszy (rys. 2.45b) niż przy braku klasyfikacji. Selektywność klasyfikacji jest tym większa, im stopień nakładania się krzywych częstości jest mniejszy. Dla idealnej klasyfikacji krzywe częstości nie nakładają się na siebie wcale (rys. 2.45c). Krzywa drugiego produktu zaczyna się przy tej wartości c , przy której kończy się krzywa częstości dla pierwszego produktu.

Gdyby klasyfikacja dotyczyła cechy innej niż wielkość ziarna, wtedy bilans klasyfikacji uległby tylko nieznacznej modyfikacji opisowej, a na osi poziomej krzywych częstości należałoby nanieść zakresy wartości cechy i słupki dla odpowiednich frakcji lub wprost średnie wartości cechy dla danej frakcji.

W niektórych przypadkach, zwłaszcza przy opisie klasyfikacji mechanicznej (przesiewanie) i klasyfikacji w mediach (hydraulicznej), z powodu stosowania sit o oczkach zmieniających swoją wielkość w postępie geometrycznym, wymuszonym modułem sit stosowanych w analizie sitowej, krzywe częstości są zdeformowane, gdyż obszar małych wielkości ziarn jest bardzo ściśnięty. Wtedy lepiej jest wykreślać krzywe częstości w formie półlogarytmicznej, tzn. nanosić rozmiar ziarn danej klasy w skali logarytmicznej.



Rys. 2.45. Ocena klasyfikacji za pomocą krzywych częstości: a – brak klasyfikacji, b – częściowa klasyfikacja, c – idealna klasyfikacja (dane z tabeli 2.18)

Krzywe częstości mają wiele niedogodności, zwłaszcza że ich kształt zależy od przyjętej rozpiętości cechy w danej frakcji. Dlatego do porównywania różnych krzywych częstości niezbędne jest stosowanie tych samych rozmiarów frakcji, co można uzyskać dzięki zastosowaniu, w przypadku analizy sitowej, sit o tym samym module. Do oceny separacji jako klasyfikacji należy jednocześnie rozpatrywać co najmniej dwie krzywe częstości. Powoduje to, że korzystanie z krzywych częstości jest utrudnione i dlatego nie są one chętnie stosowane.

2.2.3.2.2. Krzywe rozkładu

Krzywe rozkładu to skumulowane krzywe częstości. Przedstawiają one zależność kumulowanej zawartości poszczególnych frakcji od wielkości cechy wykorzystywanej do klasyfikacji, czyli $\Sigma\lambda = f(c)$. Jeżeli cechą do wyznaczania krzywej rozkładu jest wielkość ziarna, to krzywa rozkładu nazywa się krzywą składu ziarnowego. Często tej skumulowanej podstawowej krzywej klasyfikacji nie przypisuje się określonej nazwy, lecz podaje się, że jest to zależność zawartości od wielkości cechy. Należy zauważyć, że w niektórych opracowaniach zamiast określenia zawartość frakcji w produkcie używa się pojęcia wychód, szczególnie wtedy, gdy zawartość jest określana za pomocą analizy sitowej, opartej na ważeniu klas ziarnowych. Nie jest to poprawne (Sztaba, 1993) i zagadnienie to wyjaśniono już w rozdziale 2.2.3.1.

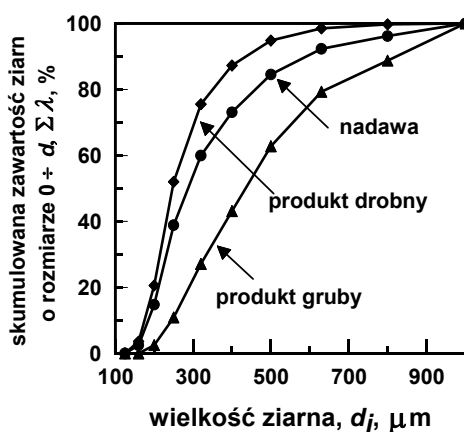
W celu sporządzenia krzywej rozkładu należy nanosić na wykres sumowane zawartości kolejnych frakcji, począwszy od najdrobniejszej, odnosząc otrzymane wartości do górnej granicy ostatniej uwzględnianej frakcji (klasy). Na ten sam wykres, i w ten sam sposób, nanosimy dane dla nadawy oraz dla innych produktów. Oznacza to, że krzywe rozkładu i częstości w zasadzie nie mają wspólnych osi, gdyż krzywa częstości odnosi się do średnich wartości cechy we frakcji, krzywa rozkładu natomiast do górnej wartości cechy we frakcji. Uwaga ta jest ważna, gdyż w wielu publikacjach nie przestrzega się tej zasady. W tabeli 2.21 podano dane niezbędne do wykreślenia krzywych rozkładu dla omawianego przykładu klasyfikacji mechanicznej, w którym otrzymano 67,9% produktu drobnego.

Tabela 2.20. Dane do wykreślenia krzywych rozkładu.
Wychód produktu grubego $\gamma_G = 32,1\%$, drobnego $\gamma_D = 67,9\%$

Klasa ziarnowa μm	Zawartość klasy w nadawie	Kumulowana zawartość klasy w nadawie	Zawartość klasy w produkcie grubym G	Kumulowana zawartość klasy w produkcie G	Zawartość klasy w produkcie drobnym D	Kumulowana zawartość klasy w produkcie D
k_i	$\alpha_i, \%$	$\Sigma\alpha_i, \%$	$\lambda_{iG}, \%$	$\Sigma\lambda_{iG}, \%$	$\lambda_{iD}, \%$	$\Sigma\lambda_{iD}, \%$
0–125	0,01	0,01	0	0	0,015	0,010
125–160	2,45	2,46	0	0	3,61	3,62
160–200	12,32	14,78	2,51	2,51	16,96	20,58
200–250	24,05	38,83	8,39	10,90	31,45	52,03
250–320	21,16	59,99	16,21	27,11	23,50	75,53
320–400	13,12	73,11	16,02	43,13	11,75	87,28
400–500	11,45	84,56	19,66	62,79	7,57	94,85
500–630	7,78	92,34	16,54	79,33	3,64	98,49
630–800	3,86	96,20	9,42	88,75	1,23	99,72
800–1000	3,80	100,00	11,25	100,00	0,28	100,00

Na rysunku 2.46 przedstawiono krzywe rozkładu dla omawianego przykładu, zarówno dla nadawy, jak i dla obu produktów klasyfikacji, chociaż do pełnej oceny procesu wystarczą krzywe dla jednego produktu i nadawy.

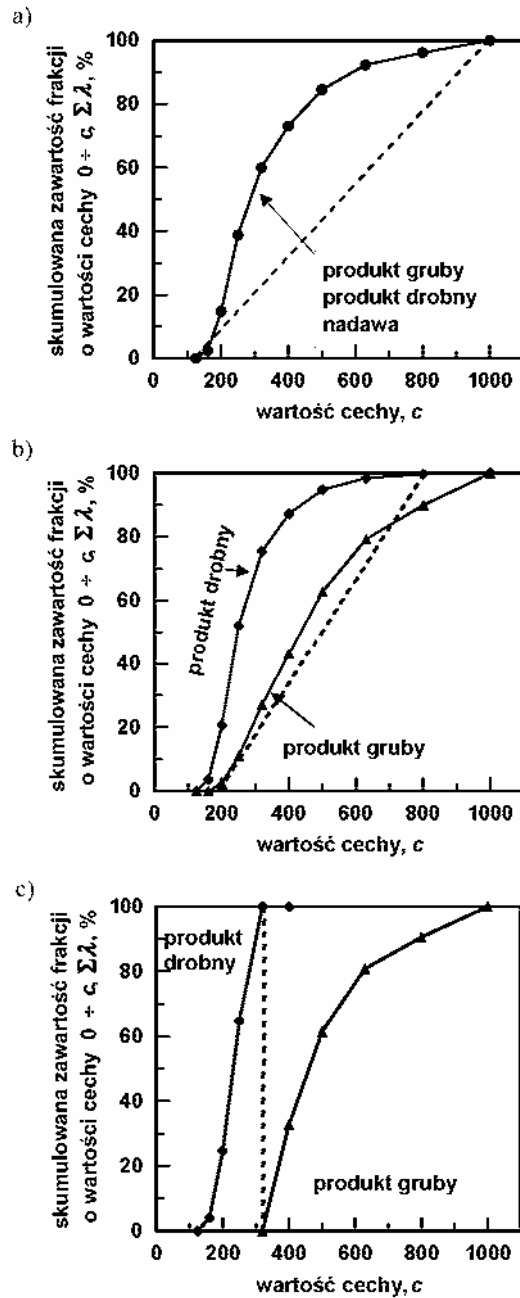
Oceny klasyfikacji na podstawie krzywych rozkładu dokonuje się przez porównanie przebiegu krzywej w stosunku do krzywej dla nadawy, a także w odniesieniu do linii braku oraz idealnej klasyfikacji (rys. 2.47). Gdy nie zachodzi klasyfikacja, wtedy krzywe rozkładu dla produktów są takie, jak dla nadawy. Przy idealnej klasyfikacji jeden z produktów zawiera tylko ziarna do pewnej wartości, a drugi – powyżej tej wartości. Należy zauważyć, że miarą klasyfikacji może być nachylenie linii łączącej ostatnią frakcję produktu pierwszego z pierwszą frakcją produktu drugiego tak, jak to pokazano na rysunku 2.47 w postaci linii przerywanej.



Rys. 2.46. Krzywe rozkładu dla procesu klasyfikacji. Jeżeli krzywa dotyczy rozmiaru ziarn, można ją nazwać krzywą składu ziarnowego (skumulowaną)

W celu łatwiejszej oceny klasyfikacji krzywe rozkładu często są poddawane modyfikacjom, polegającym zwłaszcza na ich logarytmowaniu lub linearyzacji. Logarytmowanie staje się użyteczne, gdy punkty odzwierciedlające wartości cechy w zakresie małych wartości są bardzo blisko siebie. W skali logarytmicznej można przedstawiać wartości na jednej lub na obu osiach (Kelly i Spottiswood, 1982).

Krzywe rozkładu można również przedstawić w formie zlinearyzowanej. W tym celu dobiera się taką funkcję, aby po wprowadzeniu do niej skumulowanej zawartości frakcji i wartości cechy można było uzyskać krzywe klasyfikacji w postaci prostych. Istnieje wiele takich funkcji, a wybrane podano w tabeli 2.21. Więcej szczegółów dotyczących linearyzowania krzywych rozkładu można znaleźć w pracach Sztaby (1993), Malewskiego (1981), Laskowskiego i współ. (1977), Kelly'ego i Spottiswooda (1982).



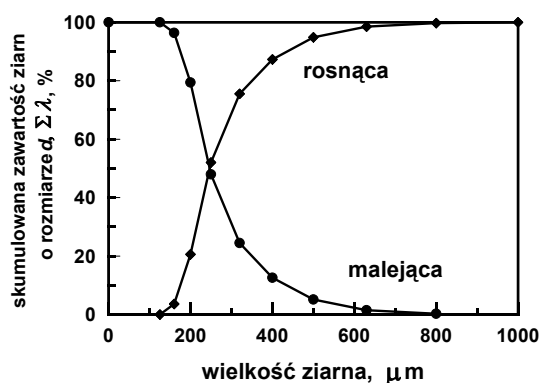
Rys. 2.47. Ocena klasyfikacji polega na porównywaniu przebiegu krzywych rozkładu dla obu produktów klasyfikacji, a zwłaszcza nachylenia linii łączącej ostatnią frakcję produktu pierwszego z pierwszą frakcją produktu drugiego:
a – brak klasyfikacji, b – rzeczywista klasyfikacja, c – idealna klasyfikacja

Tabela 2.21. Niektóre funkcje stosowane do linearyzacji krzywych rozkładu, zwłaszcza krzywych składu ziarnowego. c oznacza wartość liczbową cechy

Najczęściej stosowana nazwa funkcji	$\Sigma\lambda$ (%) / 100% = (kumulowana zawartość (%) / 100% frakcji dla danego c)	Znaczenie c^*
Rosina–Rammlera lub Weibulla	$1 - \exp[-(c/c^*)^s]$	wartość c , przy której $\Sigma\lambda = 0,632$
Gatesa–Gaudina–Schumanna**	$[c/c^*]^n$	maksymalna wartość cechy c
Broadbenta–Callcotta	$\frac{1 - \exp\left(-\frac{c}{c^*}\right)}{1 - \exp(-1)}$	maksymalna wartość cechy c
Gaudina–Meloya	$1 - [1 - (c/c^*)]^n$	maksymalna wartość cechy c
Log-probabilistyczna	$\text{erf} [\ln(c/c^*)/\sigma]$, erf – funkcja błędu σ – standardowe odchylenie geometryczne	medialna wartość cechy c

** – równanie identyczne z równaniem fraktalnym 3D, gdzie n jest wymiarem fraktalnym (Ahmed i Drzymala, 2005)

Krzywe rozkładu można rysować jako funkcje rosnące lub jako malejące (rys. 2.48). Jeżeli chce się je przedstawić jako krzywe malejące, to należy kumulować wartości poszczególnych frakcji od ostatniej, największej frakcji.

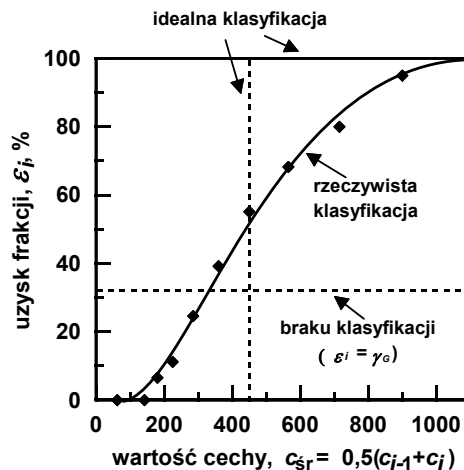


Rys. 2.48. Krzywa rozkładu (składu ziarnowego) może być rysowana jako funkcja rosnąca lub malejąca

2.2.3.2.3. Krzywe rozdziału

Krzywe rozdziału są kolejnym rodzajem krzywych klasyfikacji. Przedstawiają one zależność uzysku danej frakcji od wartości cechy, która jest podstawą rozdziału lub wielkości do niej proporcjonalnej. Ogólnie krzywą rozdziału można zapisać jako $\varepsilon = f(c)$. Krzywą rozdziału nazywa się również: krzywą uzysk–cecha, krzywą Trom-

pa, partycji, dystrybucji, efektywności, działania, klasyfikacji. Przykładową krzywą rozdziału dla produktu grubego z tabeli 2.18 zamieszczono na rysunku 2.49, zaznaczono na nim zarówno linie idealnej klasyfikacji, jak i braku klasyfikacji.



Rys. 2.49. Krzywa rozdziału

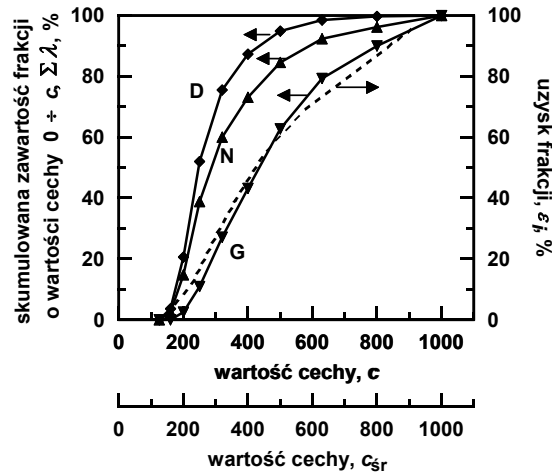
Krzywe rozdziału przedstawiają zależność uzysku frakcji od średniej wartości cechy, w danej frakcji, czyli $\varepsilon_{\text{frakcji}} = f(c_{\text{śr}})_{\text{frakcji}}$. Krzywe rozdziału są używane w wielu działach mineralurgii, dlatego uzysk jest także określany jako liczba odsiewu, liczba rozdziału, prawdopodobieństwo odsiewu, możliwość przejścia itp. Krzywe rozdziału najłatwiej kreśli się na podstawie bilansu klasyfikacji. Można je wykreślać obok krzywych częstości, gdyż zarówno krzywe rozdziału, jak i krzywe częstości są przedstawione w formie niekumulowanej, a zatem mają wspólną oś x, czyli $c_{\text{śr}}$. Uzysk dla danego $c_{\text{śr}}$ oblicza się na podstawie znanego wyrażenia

$$\varepsilon_{c_{\text{śr}}} = \gamma \frac{\lambda_{c_{\text{śr}}}}{\alpha_{c_{\text{śr}}}}, \quad (2.25)$$

w którym i oznacza frakcję, odczytując z krzywej częstości wartości λ oraz α dla odpowiednich $c_{\text{śr}}$ w poszczególnych frakcjach.

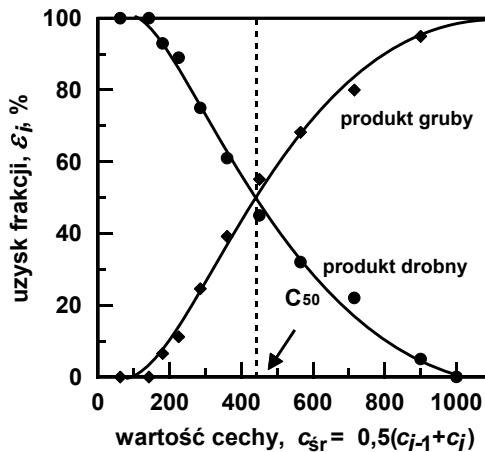
Obliczanie krzywej rozdziału z krzywej rozkładu nie jest łatwe, gdyż obie krzywe mają nieco inne skale. Krzywa rozkładu, jako krzywa kumulowana, odnosi się do górnej granicy cechy w danej frakcji, krzywa rozdziału natomiast, jako niekumulowana, jest odnoszona do średniej wartości cechy we frakcji. Najlepiej jest wtedy nanieść obie skale (rys. 2.50) wartości cechy, tzn. średnich wartości i górnych wartości cechy c , a następnie umiejętnie z nich odczytywać wartości λ i α (Sztaba, 1993).

Krzywe rozdziału dotyczą zawsze jednego produktu klasyfikacji. Na rysunkach 2.49 i 2.50 przedstawiają one dane dla produktu grubego, opisanego bilansem podanym w tabeli 2.18.



Rys. 2.50. Krzywe rozkładu (linie ciągłe) i krzywa rozdziału (linia przerywana) umieszczone na jednym rysunku. Krzywe rozdziału są funkcją c_{sr}

Jeżeli zachodzi konieczność wykreślenia krzywej rozdziału dla drugiego produktu, to otrzymuje się krzywą odwrotną (malejącą), którą przedstawiono na rysunku 2.51, z którego wynika, że krzywe rozdziału mają specyficzną właściwość, przechodzą mianowicie przez punkt, zwany *punktem podziałowym*, który wskazuje, przy jakiej wartości cechy istnieje identyczne połówkowe (50%) prawdopodobieństwo trafienia ziarna (fazy, kropli itp.) do jednego lub drugiego produktu wzbogacania. W przypadku ziarn mówi się o *ziarnie podziałowym*.



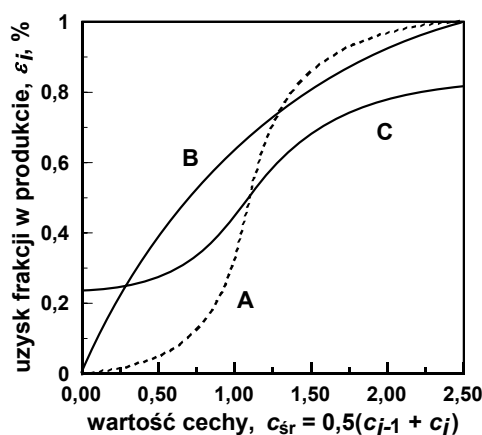
Rys. 2.51. Krzywa rozdziału jest rysowana dla jednego z dwóch produktów separacji. Dla drugiego produktu krzywa rozdziału jest lustrzanym odbiciem względem osi poziomej przebiegającej przez punkt $\epsilon = 50\%$

Krzywe rozdziału są proste w konstrukcji i łatwe do odczytu, są zatem chętnie stosowane przez mineralurgów.

2.2.3.2.4. Modyfikowane krzywe klasyfikacji

Procesy separacji nie zawsze zachodzą w sposób harmonijny. Wtedy kształt krzywych klasyfikacji jest odmienny od tych, które dotychczas były omawiane. Przebieg niektórych z nich, na przykładzie krzywej rozdziału, pokazano na rysunku 2.52.

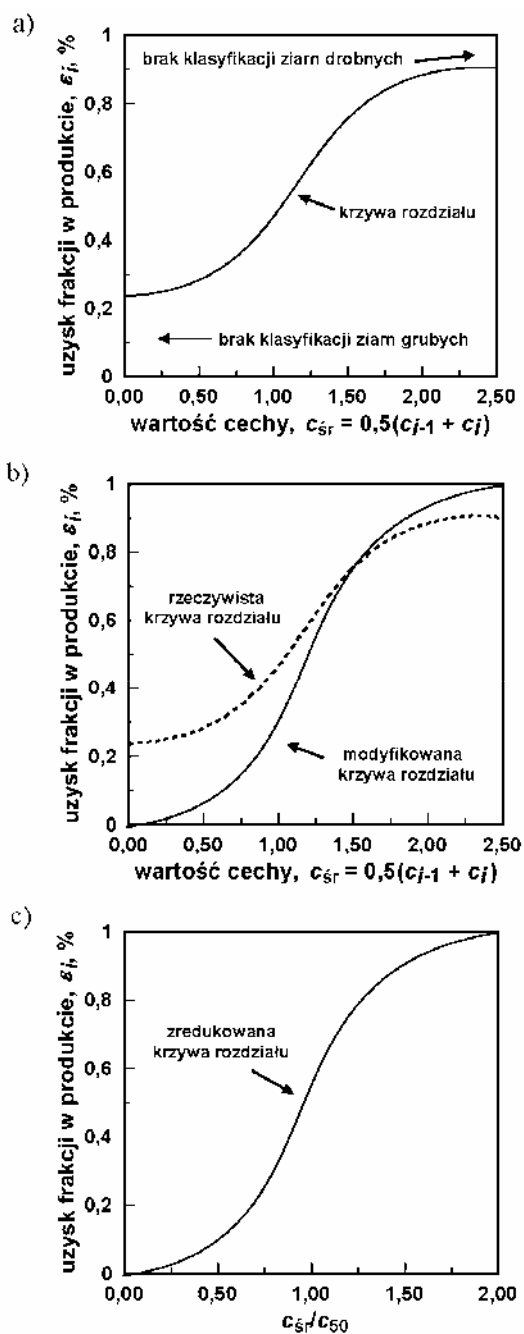
Nietypowość separacji i krzywych klasyfikacji wynika albo z natury stosowanego procesu, albo ze złego działania urządzenia separującego. W procesach klasyfikacji mechanicznej, czyli przesiewania, mamy do czynienia z ziarnami trudnymi, których rozmiar jest zbliżony do wielkości otworów sita i mogą one blokować sita. Do ziarn trudnych zalicza się ziarna od $3/4 d_{\text{sita}}$ do $3/2 d_{\text{sita}}$ (Sztaba, 1993). Z kolei w klasyfikacji hydraulicznej w hydrocyklonach istnieje zjawisko imperfekcji, powodowane tym, że część ziarn, zwłaszcza najdrobniejszych i najgrubszych, przechodzi przez urządzenie bez klasyfikacji. Powoduje to, że krzywe rozdziału są spłaszczone i na swoich



Rys. 2.52. Typowe krzywe rozdziału (A), które dla nieefektywnych i zakłóconych procesów separacji mogą przyjmować różne kształty (B i C)

krańcach nie zbliżają się asymptotycznie do osi, lecz do określonych wartości uzysku frakcji. Dla uwzględnienia tego zjawiska krzywe rozdziału poddaje się korekcji (rys. 2.53), aby otrzymać modyfikowaną (skorygowaną) krzywą klasyfikacji.

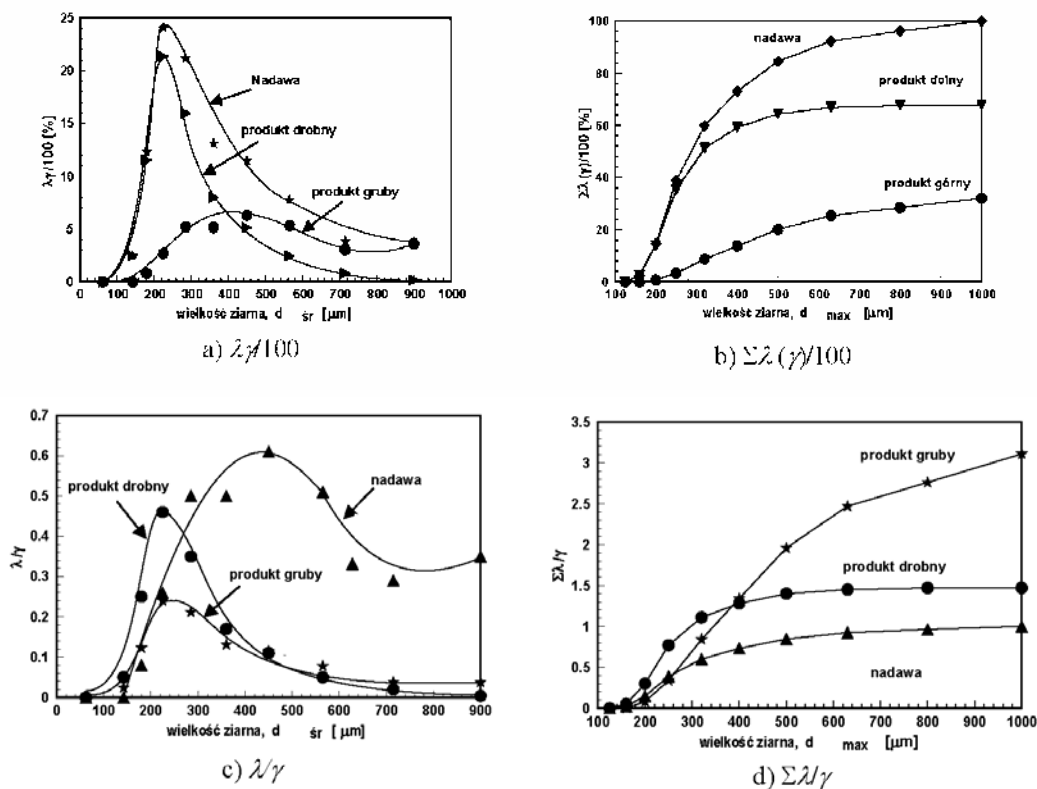
Rzeczywiste (rys. 2.53a) i modyfikowane (rys. 2.53b) krzywe rozdziału można przedstawiać w formie zredukowanej (rys. 2.53c), przez wyrażenie wartości cechy w formie względnej odniesionej do punktu podziałowego, czyli c_{50} . Zredukowane krzywe rozdziału pozwalają one na porównywanie krzywych rozdziału dla różnych układów.

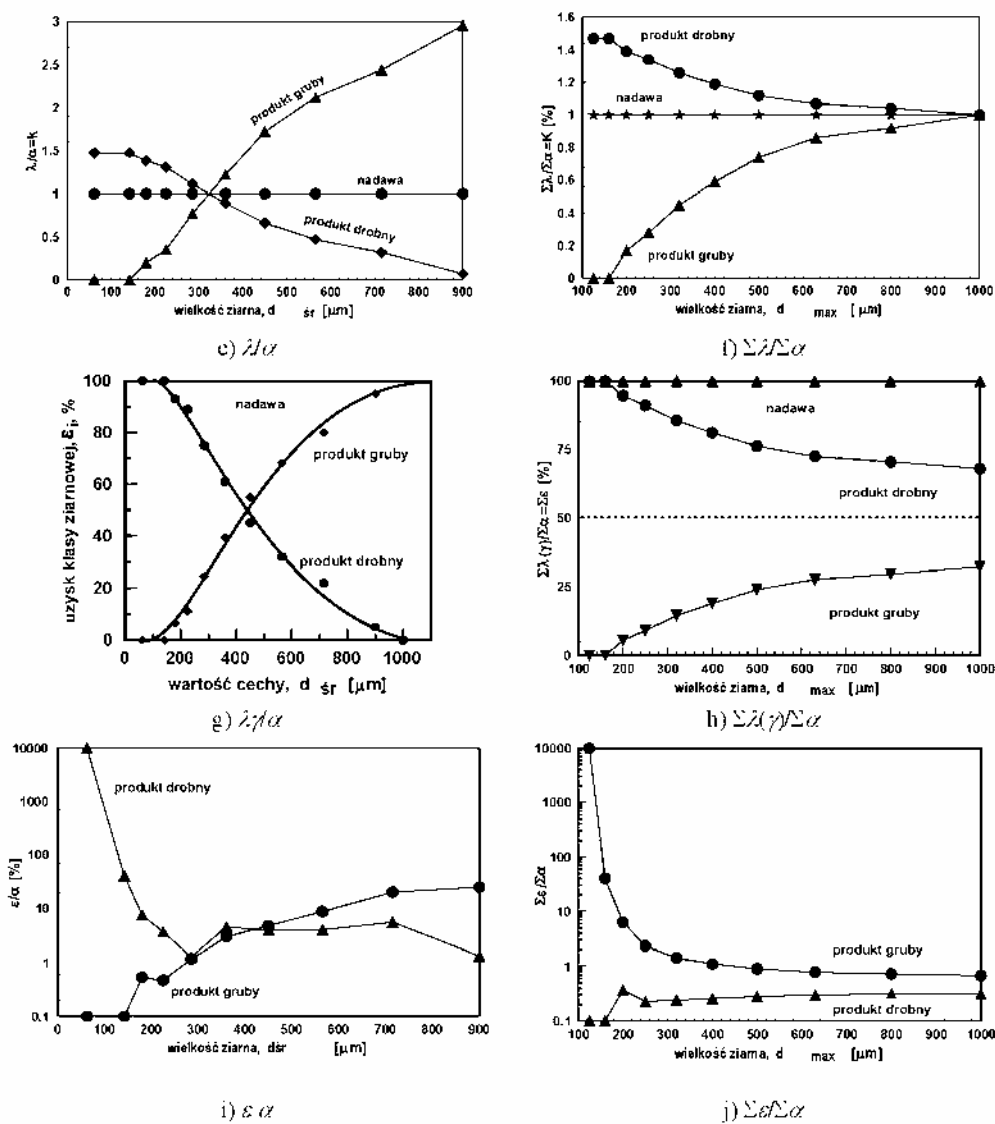


Rys. 2.53. Krzywe rozdziálu można korygować, otrzymując z rzeczywistych krzywych rozdziálu (a) krzywe modyfikowane (b) i krzywe zredukowane (c)

2.2.3.2.5. Inne krzywe klasyfikacji

Istnieje nieskończona liczba krzywych klasyfikacji. Można je tworzyć wykorzystując podstawowe parametry separacji, to jest zawartość składnika użytecznego w produkcie (λ), wychód produktu γ oraz zawartość składnika użytecznego w nadawie α . Krzywe te mają na osi x ten sam parametr, czyli wartość cechy składnika wykorzystywanej do separacji, a na osi y parametr jakości generowany w oparciu o parametry γ , λ , α . Generowanie nowych parametrów do krzywych klasyfikacji odbywa się podobnie jak przy ich tworzeniu do analizy separacji jako wzbogacanie. Jedną z rodzin można otrzymać stosując wzór $\gamma^a \lambda^b / \alpha^c$, gdzie a , b , c jest równe $\dots, 2, 1, 0, -1, -2, \dots$. Przykładowe nowe krzywe klasyfikacji, za Konopacką i Drzymałą (2002), zamieszczono na rys. 2.54.





Rys. 2.54. Wybrane krzywe klasyfikacji generowane w oparciu o podstawowe parametry separacji γ , λ , α . Przykładowa formuła generowania nowych parametrów separacji $\gamma^a \lambda^b / \alpha^c$, gdzie a, b, c to liczby całkowite (Konopacka i Drzymała, 2002)

2.2.3.3. Ocena separacji rozpatrywanej jako klasyfikacja

Opisane dotychczas krzywe klasyfikacji są zależnościami graficznymi opartymi na punktach pomiarowych, co pozwala na odtworzenie wartości pomiarowych z powro-

tem, a także na odczytywanie wartości leżących między punktami. Chociaż na podstawie krzywych klasyfikacji można wiele powiedzieć o procesie, to jednak nie można go łatwo porównywać z innymi procesami, szczególnie wtedy, gdy krzywe mają różne kształty i są nieprzystające. Dlatego opracowuje się metody polegające na znajdowaniu równań matematycznych, które precyzyjnie opisują krzywą lub ją linearyzują. Inne sposoby to przybliżanie krzywych klasyfikacji prostymi albo obliczanie dla nich specjalnych wskaźników.

W przypadku krzywych rozdziału często dopasowuje się do nich odpowiednie funkcje matematyczne. Jedną z nich jest funkcja Weibulla (Wills, 1985). Zależność ta ma postać

$$y(x) = 100(y_0 + a \exp(-(x - x_0)^{b/c})), \quad (2.26)$$

gdzie: x_0 , y_0 , a , b , c są stałymi, które muszą być wyznaczone dla każdej krzywej rozdziału osobno.

Wadą tej funkcji jest to, że ma zbyt dużo stałych, a zaletą, że można nią określić każdą krzywą rozdziału, co jest szczególnie przydatne w procesach modelowania. Inną, znacznie prostszą, metodą jest bezpośrednie przybliżanie krzywej rozdziału prostą w punkcie $\varepsilon = 50\%$, czyli w tzw. punkcie podziałowym, i podanie współczynników kierunkowych prostej. Jeszcze inna procedura to określenie tzw. *rozproszenia prawdopodobnego*, będącego miarą nachylenia krzywej rozdziału w okolicy c_{50} , w której krzywą rozdziału można najłatwiej aproksymować prostą, wyraża się ona zależnością

$$E_p = \frac{c_{\varepsilon=75\%} - c_{\varepsilon=25\%}}{2}. \quad (2.27)$$

Rozproszenie prawdopodobne ma wymiar analizowanej cechy, którą zastosowano do klasyfikacji. Dla idealnej klasyfikacji E_p wynosi 0. W przypadku braku klasyfikacji E_p jest nieskończone. Wartości E_p dla poprawnej klasyfikacji zależą od stosowanej metody. Dla klasyfikacji opartej na gęstości ziarn ona powinna wynosić od 0,08 do 0,20 g/cm³ (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Pełna charakterystyka krzywej rozdziału wymaga dwóch wskaźników, a w przypadku posługiwania się rozproszeniem prawdopodobnym drugim wskaźnikiem jest wartość podziałowa c_{50} .

Zamiast rozproszenia prawdopodobnego można wyznaczyć *ostrość rozdziału*, zwaną także współczynnikiem rozdziału, która jest zdefiniowana jako

$$O = \text{ostrość klasyfikacji} = \frac{c_{\varepsilon = \text{zwykle } 75\%}}{c_{\varepsilon = \text{zwykle } 25\%}}. \quad (2.28)$$

Zatem matematycznie krzywa partycji jest zwykle opisywana za pomocą dwóch lub więcej parametrów, chociaż teoretycznie możliwe jest zastosowanie i wykorzystanie równania posiadającego jedną dopasowywaną stałą. Należy zauważyć, że popraw-

na analiza oraz ocena wyników separacji traktowanej jako klasyfikacja wymaga co najmniej dwóch parametrów. Jeden parametr może wynikać z kształtu krzywej np. rozdziału (E_p , d_{50} , stałe linearyzacji, stałe równia aproksymującego itd.) podczas gdy drugi to wychód lub parametr oparty na wychodzie. Użycie mniejszej niż to konieczne liczby parametrów czyni analizę separacji niekompletną. Zatem, podobnie jak w przypadku wzbogacania, więcej niż jeden parametr jest niezbędny dla pełnej charakterystyki wyników separacji i w zasadzie nie ma takiego hipotetycznego jednoparametrowego wskaźnika, nazwijmy go stopień klasyfikacji I_k) does not exist. W przypadku gdybyśmy w jakiś sposób znaleźli matematyczną zależność pomiędzy na przykład d_{50} oraz γ posiadającą jeden dopasowywalny parametr to i tak ciągle potrzebujemy dwa elementy do analizy i ceny wyników separacji. Jest to ten nowy dopasowywany parametr oraz samo równanie (różne dla różnych separacji).

W niektórych pracach wynik oceny klasyfikacji podaje się tak, jakby tylko jeden wskaźnik procesu był wystarczający. Jest jednak oczywiste, że prace te zawierają ukryty drugi wskaźnik, zwykle wychód, którego rolę się pomija.

Z krzywych klasyfikacji można odczytać różnorodne wskaźniki klasyfikacji. Dla krzywych częstości wskaźnikiem tym może być stopień nakładania się krzywych częstości dla obu produktów. Z kolei z krzywych rozkładu można otrzymać wskaźnik charakteryzujący nachylenie prostej łączącej ostatnią frakcję pierwszego produktu z pierwszą frakcją drugiego produktu. W przypadku krzywych rozkładu, które poddaje się obróbce matematycznej, współczynniki stałe równań mogą być wskaźnikami klasyfikacji. Mogą być pary: rozproszenie prawdopodobne E_p i c_{50} , ostrość rozdziału i c_{50} lub inne pary. Modyfikowane krzywe klasyfikacji mogą mieć swoje własne wskaźniki. Wybrane wskaźniki klasyfikacji przedstawiono w tabeli 2.22. Są to wskaźniki odczytywane z krzywych klasyfikacji. Dopełniającym parametrem jest wychód lub wielkość z niego wynikająca.

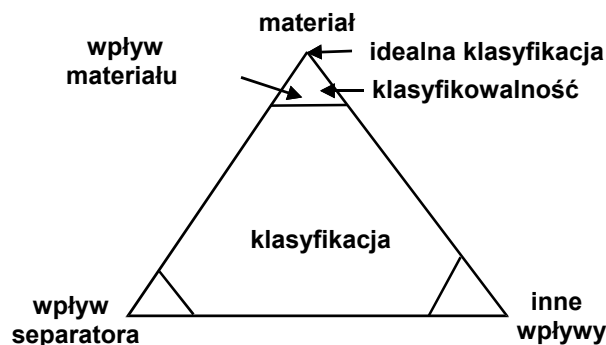
Tabela 2.22. Wybrane (obok wychodu lub wielkości opartej na wychodzie) wskaźniki separacji rozpatrywanej jako klasyfikacja

Rodzaj krzywej klasyfikacji	Wskaźniki klasyfikacji	Uwagi
Częstości $\lambda = f(c)$	S, x	S – stopień nakładania się krzywych częstości dla produktów x – wskaźnik do ustalenia
Rozkładu $\Sigma\lambda = f(c)$	M, x k, c^*	M – nachylenie prostej łączącej ostatnią frakcję pierwszego produktu z pierwszą frakcją drugiego produktu k – stała s, n lub σ z tabeli 2.19 c^* – stała równa wybranej wartości cechy
Rozdziału $\varepsilon = f(c)$	E_p, c_{50} O, c_{50}	E_p – rozproszenie prawdopodobne c_{50} – punkt podziałowy O – ostrość rozdziału

2.2.3.4. Klasyfikowalność i klasyfikacja idealna

Procesy separacji nie są idealne, gdyż na ich wyniki wpływają, oprócz właściwości materiału nadawy, także budowa i praca separatora oraz inne czynniki, jak np. zdolności obsługi separatora (rys. 2.55). Dlatego dla procesów separacji, analizowanych zarówno pod kątem wzbogacania, jak i klasyfikacji, stosuje się różne metody pozwalające na określenie, jakie byłyby wyniki separacji, gdyby zależały one tylko od właściwości nadawy. Metody te dostarczają informacji o wzbogacalności czy też klasyfikowalności układów mineralurgicznych. Użyty tutaj termin klasyfikowalność, wywodzący się od klasyfikacji, jest analogiczny do pary określeń wzbogacanie i wzbogacalność.

Oprócz klasyfikacji i klasyfikowalności możemy mieć także do czynienia z idealną klasyfikacją. Idealna klasyfikacja zachodzi wtedy, gdy nie tylko urządzenie i procedura separacji, ale także materiał nadawy nie wpływają na wyniki separacji analizowanej jako klasyfikacja. Osiągnięcie idealnej klasyfikacji zwykle wymaga pełnego uwolnienia rozpatrywanego składnika. W przypadku separacji z wykorzystaniem rozmiaru ziarn z definicji mamy do czynienia z pełnym uwolnieniem. Jednakże ziarna mogą przylegać do siebie w wyniku obecności wilgoci czy oleju i wtedy klasyfikowalność i idealna klasyfikacja są różne.



Rys. 2.55. Schematyczne wyjaśnienie różnicy między klasyfikacją a klasyfikowalnością

Istnieje wiele metod klasyfikacji i dlatego jest też wiele procedur stosowanych do określenia klasyfikowalności. Metody te zależą przede wszystkim od cechy, jaką wykorzystuje się do klasyfikacji. W kolejnych podrozdziałach omówiono analizę sitową i densymetryczną. Analiza sitowa jest najczęściej stosowaną techniką do określania klasyfikowalności ziarn w procesach separacji, opartych na wielkości ziarna. Analiza densymetryczna pozwala natomiast na określanie klasyfikowalności w odniesieniu do gęstości ziarn.

2.2.3.4.1. Analiza sitowa

Analiza sitowa jest procedurą, która pozwala na określenie zdolności materiałów uziarnionych do separacji pod względem wielkości ziarn, a także do porównywania wyników przesiewania na sitach analitycznych, stosowanych w analizie sitowej, z wynikami w dowolnych urządzeniach klasyfikujących. Typowa analiza sitowa, której procedurę opisuje odpowiednia norma, polega na przesiewaniu przez sita określonej ilości materiału (próbki). Sita są ułożone kolejno jedno na drugim według wzrastającego rozmiaru oczek tak, że na wierzchu znajduje się sito o największych oczkach. Dla ułatwienia przesiewania sita są wytrząsane.

Analizę sitową dla ziarn do około 75 μm można przeprowadzić na sucho, a poniżej tej wielkości na mokro. W celu ujednolicenia testów, a także uzyskania bezpośrednio porównywalności krzywych częstości (histogramów), które sporządza się na podstawie analizy sitowej, należy stosować sita o odpowiednich rozmiarach oczek. Normy dla przeróbki kopalin przewidują, że sita do analizy sitowej, czyli sita analityczne (rys. 2.56), mają oczka kwadratowe o wielkości otworów tworzących ciągi kolejnych wyrazów szeregu geometrycznego o module $\approx \sqrt[10]{10} = 1,259$ lub $\approx \sqrt[20]{10} = 1,122$. Są to odpowiednio szeregi R-10 i R-20 (Sztaba, 1993). Rozmiary oczek sit, w obu ciągach, podano w tabeli 2.23.



a



b

Rys. 2.56. Sita analityczne: a) pojedyncze sita, b) zestaw sit

Inne normy obowiązują w różnych gałęziach przemysłu. W budownictwie, według normy PN-78/B-06714/15, do oznaczenia składu ziarnowego kruszyw stosuje się sita, zwane kontrolnymi, 0,063, 0,125, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 16,0, 31,3 (lub 32) oraz 63,8 mm (Grzelak, 1995). Można zauważyć, że ich moduł, czyli iloraz rozmiaru sąsiednich sit, wynosi 2. Do badania kruszyw dla drogownictwa i kolejnictwa stosuje się

sita kontrolne o nieco innych rozmiarach oczek, a mianowicie: 0,075, 0,15, 0,18, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,3, 10,0, 12,8, 16,0, 20,0, 31,5, 63,0 mm (Grzelak, 1995).

Wyniki analizy sitowej przedstawia się w formie tabel lub wykresów. Typowe wyniki przesiewania wyglądają tak, jak w tabeli 2.24. Wyniki analizy sitowej w formie graficznej przedstawia się w różnych postaciach. Na rysunku 2.57a pokazano je w formie krzywej częstości, a na rysunku 2.57b – w postaci skumulowanej, czyli krzywej rozkładu dla ziarn, zwanej także krzywą składu ziarnowego. Inne możliwe krzywe składu ziarnowego to krzywe w formie logarytmicznej po zlogarytmowaniu danych na jednej lub dwóch osiach wykresu, a także w formie zlinearyzowanej (tab. 2.21), co dokładnie omówiono już w innym podrozdziale.

Tabela 2.23. Rozmiar otworów sit analitycznych zalecanych przez polską normę PN-86/M-94001 do analizy sitowej

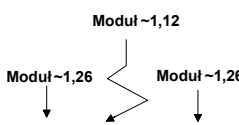
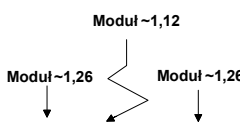
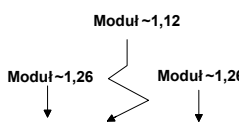
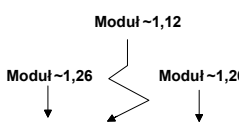
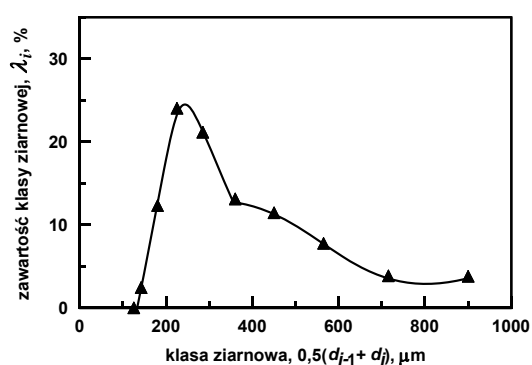
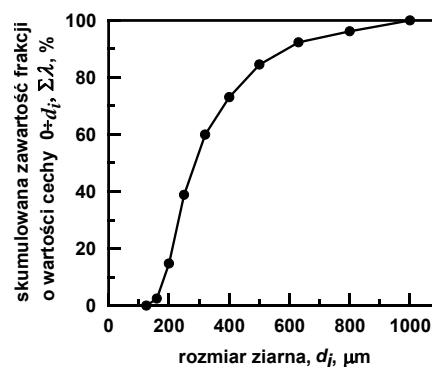
Rozmiar oczka sita mm	Rozmiar oczka sita mm	Rozmiar oczka sita mm	Rozmiar oczka sita mm
			
	cd.	cd.	cd.
0,025	0,25	2,5	25
0,028	0,28	2,8	28
0,032	0,32	(3,0), 3,2	(30), 32
0,036	0,36	3,6	36
0,040	0,40	4,0	40
0,045	0,45	4,5	45
0,050	0,50	5,0	50
0,056	0,56	5,6	56
0,063	0,63	(6,0), 6,3	(60), 63
0,071, (0,075)	0,71	7,1	71
0,080	0,80	8,0	80
0,090	0,90	9,0	90
0,10	1,0	10,0	100
0,11	1,1, 1,2	11,2	112
0,12	(1,25)	12,0, 13,5	(120), 125
0,14 (0,15)	1,4	14,0	140
0,16	1,6	16,0	160
0,18	1,8	18,0	180
0,20	2,0	20,0	200
0,22	2,2	22,0, (22,4)	

Tabela 2.24. Przykładowe wyniki analizy sitowej próbki

Klasa ziarnowa μm	Średni rozmiar ziarn μm	Zawartość klasy	Skumulowana zawartość klasy
$k_i = d_{i-1} \div d_i$	$d = 0,5(d_{i-1} + d_i)$	$\lambda_i, \%$	$\Sigma\lambda_i, \%$
0–125	62,5	0,01	0,01
125–160	142	2,45	2,46
160–200	180	12,32	14,78
200–250	225	24,05	38,83
250–320	285	21,16	59,99
320–400	360	13,12	73,11
400–500	450	11,45	84,56
500–630	565	7,78	92,34
630–800	715	3,86	96,20
800–1000	900	3,80	100,0



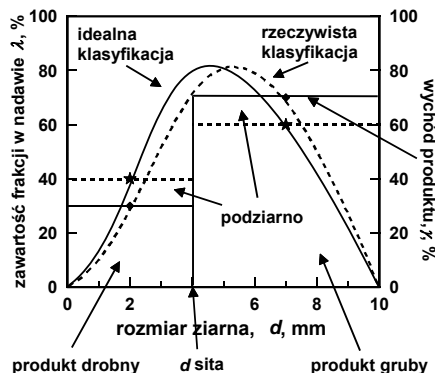
Rys. 2.57. a) Krzywa częstości (histogram składu ziarnowego) dla próbki poddanej analizie sitowej opisanej w tabeli 2.24



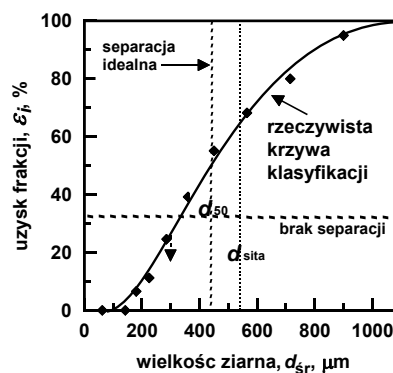
Rys. 2.57. b) Krzywa składu ziarnowego dla badanej próbki z tabeli 2.24

Na podstawie krzywych składu ziarnowego dla danej próbki można określić zawartość dowolnej klasy ziarnowej w tej próbce, a następnie wyniki te, będące wynikami idealnej klasyfikacji, porównać z wynikami rzeczywistej klasyfikacji przeprowadzonej w separatorze.

Krzywe idealnej klasyfikacji można porównać z rzeczywistą, wykreślając krzywą w postaci zależności wychodu otrzymanych frakcji (np. $0-d_{\text{sita}}$ w przesiewaczu i d_{sita} w przesiewaczu $-d_{\text{max}}$) od rozmiaru d sita użytego w przesiewaczu oraz krzywą idealną klasyfikacji w formie zawartości obu frakcji w nadawie (rys. 2.58). Rozsuniecie się krzywych świadczy o stopniu odejścia rzeczywistego przesiewania od przesiewania idealnego. Brak idealności przesiewania za pomocą przesiewacza wynika z obecności *nadziarna* w produkcie dolnym i obecności *podziarna* w produkcie górnym.



Rys. 2.58. Porównanie krzywej klasyfikacji z idealną klasyfikacją na podstawie analizy sitowej nadawy i wyniki rzeczywistej separacji, np. za pomocą przesiewacza (uwzględniono tylko obecność podziarna w produkcie górnym, pomijając obecność nadziarna w produkcie dolnym)



Rys. 2.59. Porównanie rzeczywistej krzywej klasyfikacji z krzywą idealnej klasyfikacji na przykładzie krzywej rozdziału

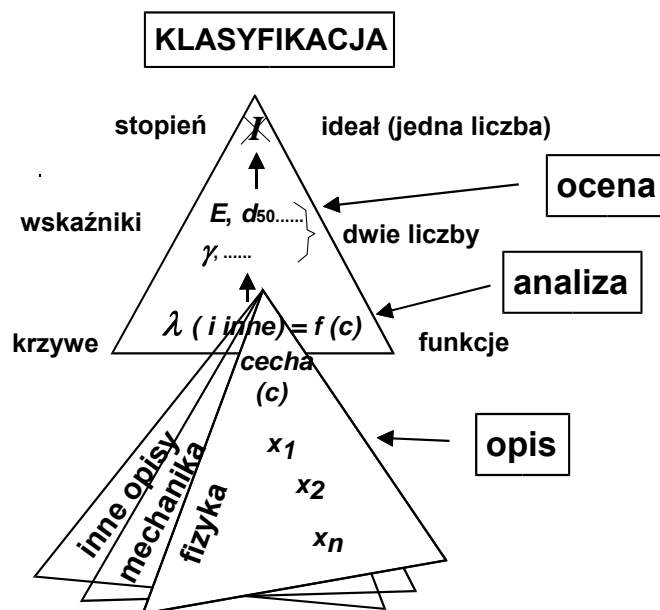
Jeżeli analizie sitowej podda się nadawę i wybrany produkt separacji, to możliwe jest wykreślenie krzywej rozdziału dla tego produktu i naniesienie na nią krzywej idealnej oraz braku klasyfikacji, jak to zrobiono na rysunku 2.59. Odchylenie krzywej rozdziału od linii pionowej świadczy o odejściu od idealności. Dodatkowo może nastąpić przesunięcie krzywej rozdziału tak, że wielkość ziarna podziałowego d_{50} nie jest zgodna z rozmiarem sita stosowanego do separacji d_{sita} (Banaszewski, 1990).

2.2.3.4.2. Analiza densymetryczna

W przypadku procesów klasyfikacji opartych na gęstości ziarn, określenie idealnej klasyfikacji pod kątem ich gęstości odbywa się za pomocą analizy densymetrycznej. Polega ona na przygotowaniu zestawu cieczy ciężkich i umieszczeniu w nich identycznych próbek, pobranych z nadawy, oraz produktów rzeczywistej klasyfikacji. Ziarna, w zależności od gęstości, będą pływać lub tonąć w cieczy wzorcowej. Po oddzieleniu frakcji pływającej od tonącej, określa się zawartość poszczególnych frakcji w próbce. Następnie można wykreślić odpowiednie krzywe klasyfikacji (patrz rozdział 7.2). Najczęściej krzywą densymetryczną wykreśla się w formie krzywej rozdziału (krzywa Trompa).

2.2.3.5. Podsumowanie

Krzywe klasyfikacji oraz wskaźniki klasyfikacji, w połączeniu z opisem procesu separacji od strony fizykomechanicznej, dają pełny obraz procesu klasyfikacji, co schematycznie pokazano na rysunku 2.60.



Rys. 2.60. Schematyczne podsumowanie istoty procesu separacji od strony klasyfikacji opartej na opisie i analizie cechy (c), według której następuje proces separacji. Elementami pełnej charakterystyki procesu są opis, analiz i ocena separacji

2.2.4. Inne sposoby analizy wyników separacji

Jak już to dyskutowano wcześniej istnieją inne niż wzbogacanie (UP) i klasyfikacja (CL) czy rozdział na produkty (SP) sposoby analizy wyników separacji. Wśród nich są na przykład sortowanie (SO), dystrybucja (DI) oraz nieomawiana w tej pracy analiza ekonomiczna. Sortowanie i dystrybucja są rzadko stosowane w przeróbce kopaliny i dlatego nie będą opisywane w tej książce. Informacje o podstawach analizy separacji jako sortowanie można znaleźć w literaturze (Drzymała, 2003).

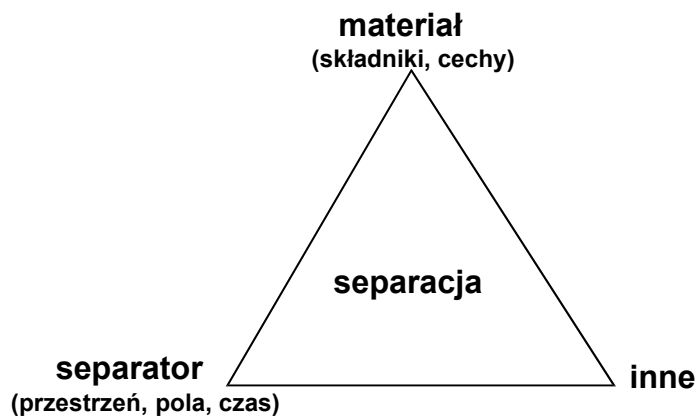
Różne podejścia do analizy separacji można łączyć i rozpatrywać razem lub jako jedna po drugiej. Przykładem takiego podejścia jest połączenie analizy pod kątem klasyfikacji i wzbogacania. Prezentacja wyników klasyfikacji dla różnych wychodów produktów może być przykładem łączenia klasyfikacji z wzbogacaniem. Istnieje po-

trzeba wypracowania metodologii, terminologii oraz symboliki łączenia różnych analiz wyników separacji.

2.3. Opis separacji

2.3.1. Rola materiału i separatora

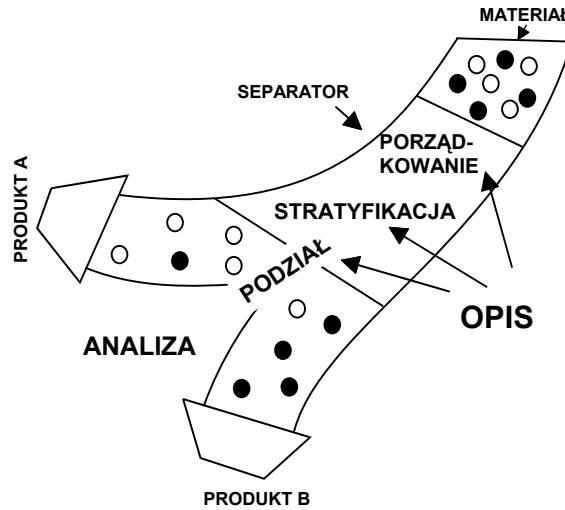
Separacja zachodzi wtedy kiedy rozpatrywany składnik nadawy posiada odpowiednie właściwości, a separator może dostarczyć odpowiednich warunków do zajścia a procesu, w tym przestrzeni, pól oraz czasu. Inne parametry mogą także mieć wpływ na wyniki separacji (Fig. 2.61).



Rys. 2.61. Materiał dostarcza składników i ich cech, podczas gdy separator dostarcza czasu, miejsca i pól. Wpływ innych parametrów jest także możliwy.

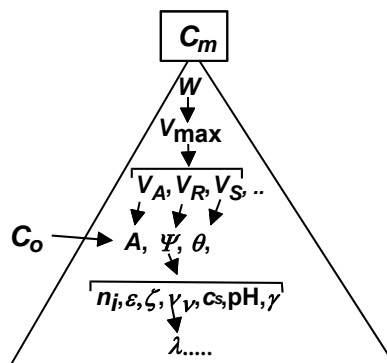
Głównym zadaniem opisu separacji jest charakteryzowanie zjawisk zachodzących podczas separacji (rys. 2.62) jako wyniku oddziaływań pomiędzy materiałem i separatorem, jak również determinowanie związku pomiędzy parametrami procesu a wynikami separacji. Opis separacji można podzielić na etapy. W tej pracy będą to porządkowanie, stratyfikacja i podział.

Dla dobrego scharakteryzowania materiału poddawanego separacji zwykle trzeba wielu parametrów. Parametry te są ze sobą powiązane. Dlatego dobrze jest zdefiniować parametr nazywany cechą główną (c_m), który jest odpowiedzialny, razem z urządzeniem, za wytworzenie sił porządkujących prowadzących do stratyfikacji ziarn.



Rys. 2.62. Szczegółowa charakterystyka separacji wymaga opisu zjawisk prowadzących do separacji, analizy wyników separacji, a także ich oceny

Dobrze zdefiniowana cecha główna zależy od innych cech (parametrów) które tworzą strukturę piramidy (rys. 2.63). Cechą główną może być prosty parametr, jak na przykład ładunek elektryczny na jednostkę masy, ale może to być to skomplikowany parametr jakim jest wskaźnik stabilności W stosowany do analizy koagulacji drobnych ziarn w wodzie. Ustalono, że wskaźnik stabilności zależy od wielkości bariery energetycznej V_{max} pomiędzy ziarnami, która z kolei zależy od wielkości sił dyspersyjnych, elektrostatycznych oraz strukturalnych pomiędzy cząstkami wynikającymi, z kolei, z takich cech jak stała Hamakera (A), potencjał elektrostatyczny Ψ i hydrofobowość θ , które dodatkowo zależą od jeszcze innych czynników (rys. 2.63). Sposób łączenia parametrów w cechę główną wynika ze specyfiki układu, w którym zachodzi separacja.



Rys. 2.63. Cecha główna separacji c_m wynika z istnienia innych cech c_o . Tworzą one piramidę. Znaczenie symboli podano w rozdziale o koagulacji

Jak wspomniano, proces separacji jest możliwy tylko wtedy, gdy ziarna różnią się między sobą wartością tej samej cechy. Cechy te mogą być bardzo różne. Niektóre z nich można łatwo modyfikować, podczas gdy innych nie da się zmieniać. Wartości niektórych cech są naturalne, inne trzeba wykreować. Systematykę cech, pod kątem ich modyfikowalności, pokazano w tabeli 2.25.

Tabela 2.25. Podział cech ziarn pod kątem ich modyfikowalności

Modyfikowalność ↑	Cecha ziarna	Klasa	Opis cechy
	rozmiar	I	całkowicie modyfikowalna, nie istnieje jako cecha naturalna
	hydrofobowość olejofilność ładunek elektryczny wskaznik koagulacji indeks rozdrabiania	II	częściowo modyfikowalna, istnieje też jako cecha naturalna
	lotność stała dielektryczna gęstość podatność magnetyczna	III	niemodyfikowalna bez głębokich przemian chemicznych, cecha przede wszystkim naturalna

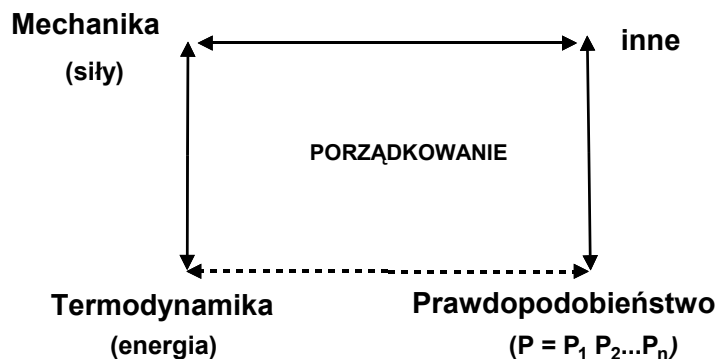
Dla opisu separacji niezbędna jest wiedza o cesze głównej rozpatrywanego składnika, najważniejszych wzajemnych zależnościach pomiędzy stałymi materiałowymi, reakcji materiału na przestrzeń, czas oraz pola dostarczane przez separator, a także o siłach rozdzielających w separatorze. Zagadnienia te będą dyskutowane w następnych rozdziałach.

2.3.2. Porządkowanie

Warunkiem separacji jest pojawienie się sił, które mogą doprowadzić do porządkowania się ziarn. Siły porządkujące wynikają z oddziaływań cech składników materiału nadawy oraz pól dostarczanych przez separator. Siła porządkująca działa na składnik nadawy inicjując ruch prowadzący do porządkowania się ziarn w separatorze. Zwykle istnieje więcej niż jedna siła działająca w układzie separacji. Dlatego pierwszym etapem opisu separacji jest dokonanie przeglądu i zbilansowania działających sił.

Bilansu czynnika porządkującego można dokonać wykorzystując nie tylko siły (mechanika) ale także parametry związane z siłami, czyli energie, czy też prawdopodobieństwa (rys. 2.64). Inne odejścia, i ich kombinacje, są także możliwe.

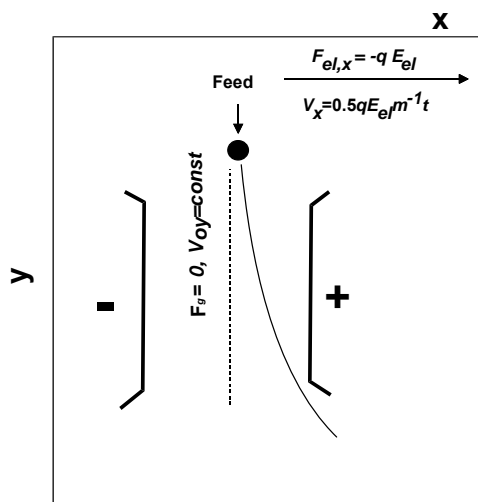
W dalszych rozdziałach omówione będą aspekty mechaniczne, energetyczne i probabilistyczne porządkowania się ziarn w separatorze jako elementu opisu procesu separacji.



Rys. 2.64. Typowe podejścia do opisu separacji: mechaniczne, energetyczne oraz oparte na prawdopodobieństwie

2.3.2.1. Mechanika porządkowania ziarn

Mechaniczny opis separacji oparty jest na bilansie sił działających w układzie i wynikające z tego trajektorie ziarn w separatorze. Na przykład Urvantsev (2000) rozpatrywał ruch elektrycznie naładowanych ziarn w polu elektrycznym. Ziarno opadało ze stałą prędkością V_y dzięki równoważeniu się sił grawitacji i oparu powietrza a w kierunku horyzontalnym (x) na ziarno działała siła elektryczna $F_{el,x}$, dzięki istnieniu pola elektrycznego E_e , czyli $F_{el} = qE_{el}$. W wyniku dziania sił trajektoria spadających ziarn była paraboliczna (rys. 2.65).



Rys. 2.65. Trajektoria elektrycznie naładowanych ziarn opadających w polu elektrycznym i grawitacyjnym. Przypadek rozpatrywany przez Urvantseva (2006)

Sporządzony bilans sił wskazuje, że opadające ziarno będzie zmieniało swoje położenie w stosunku do osi x oraz y wraz z czasem opadania t zgodnie z równaniem:

$$x = \frac{1}{2} a t_x^2 = \frac{1}{2} \frac{q E_{el}}{m} t_x^2 \quad (2.29)$$

$$y = V_y t_y \quad (2.30)$$

Eliminacja czasu, ($t_x = t_y$) z równania 2.29 dostarcza parabolicznej trajektorii ziarna:

$$x = \frac{1}{2} \frac{q}{m} \frac{y^2}{V_y^2} E_{el} \quad (2.31)$$

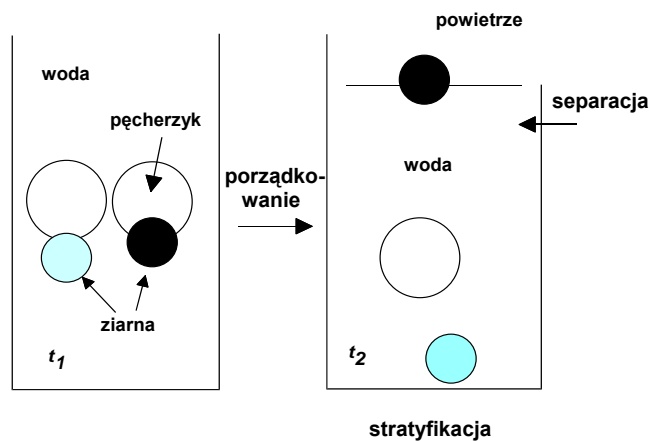
Porządkującą cechą wykorzystywaną do separacji jest tutaj ładunek elektryczny q ponieważ $F_{el} = qE_{el}$, podczas gdy cechą główną jest ładunek elektryczny ziarna na jednostkę jego masy, czyli q/m (2.29). Zatem, separator zapewnia pole elektryczne E_{el} oraz stałą prędkość opadania ziarna V_{oy} . Więcej szczegółów dotyczących porządkowania się ziarn w rozpatrywanym separatorze można znaleźć w tabeli 2.26.

Tabela 2.26. Bilans sił, warunki separacji oraz trajektoria ziarn oraz inne szczegóły separacji elektrycznej opisanej przez Urvantseva (2000) (g – stała grawitacyjna, o – opór, el – elektryczny, F – siła, E – pole elektryczne, x – odległość, y – odległość, V – prędkość, m – masa, q – ładunek elektryczny, t – czas)

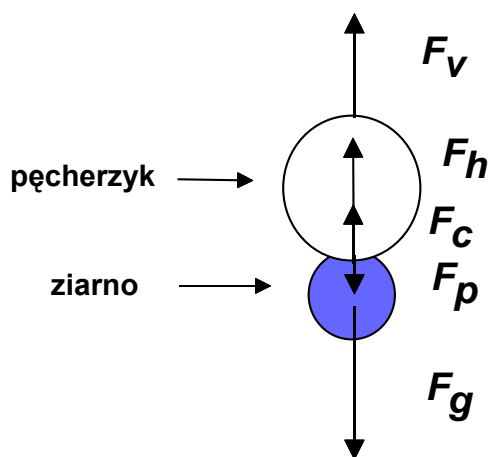
Etap	Równanie
Bilans sił	$F_{g,y} = F_{o,y}; F_{el,x}$ $(V_y = y/t_y = \text{cont}; V_x = x/t_x = 0.5qE_{el}m^{-1}t_x)$
Warunek separacji	$t_y = t_x$
Równie porządkujące (trajektoria ziarna)	$x = \frac{1}{2} \frac{q}{m} \frac{y^2}{V_y^2} E_{el}$
Siła porządkująca	$F_{el,x} = qE_{el}$
Cecha porządkująca	ładunek elektryczny, q
Cecha główna	ładunek elektryczny na jednostkę masy, q/m
Pola	grawitacyjne (E_g), elektromagnetyczne (E_o, E_{el})
Przestrzeń i czas	x, y, t

Inny przykład bilansowania sił dla określania porządkowania się ziarn to flotometria (Drzymala i Lekki, 1989; Drzymala, 1999). Flotometria została zaprojektowana do jako metoda wyznaczania maksymalnego rozmiaru flotującego ziarna, co jest niezbędne do określania hydrofobowości ziarn. Flotometria jest oparta na separacji ziarn

na dwa produkty: ziarna flotujące oraz nieflotujące. Bilans sił sporządza się dla przypadku, gdy ziarno staje się za ciężkie do flotacji i zaczyna zrywać się z pęcherzyka gazowego (rys. 2.26, 2.27):



Rys. 2.66. Porządkowanie się ziarn podczas separacji flotometrycznej



Rys. 2.67. Bilans sił separacji flotometrycznej

Bilans sił wygląda następująco:

$$F_{c(\max)} - F_g + F_v - F_p + F_h + F_x = 0, \quad (2.32)$$

gdzie:

$F_{c(\max)}$ – maksymalna siła kapilarna w chwili odrywania się ziarna od pęcherzyka, N,

F_g – siła ciężkości ziarna w powietrzu,

- F_v – siła wyporu ziarna (ciężar ziarna w wodzie określa $F_g - F_v$),
 F_h – siła ciśnienia hydrostatycznego działająca na ziarno w punkcie przytwierdzenia do pęcherzyka,
 F_p – dodatkowe ciśnienie wewnątrz pęcherzyka,
 F_x – dodatkowa siła zewnętrzna, jeżeli jest taka przykładowa do ziarna lub pęcherzyka.

Podstawiając odpowiednie wyrażenia za każdą siłę (Drzymala, 1999), czyli:

$$F_c(\max) = \pi r_p \gamma_{lv} (1 - \cos \theta_d), \quad (2.33)$$

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p g, \quad (2.34)$$

$$F_v = \pi r_p^3 \rho_w g \left(\frac{2}{3} + \cos \frac{\theta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\theta_d}{2} \right), \quad (2.35)$$

$$F_p - F_h = \pi r_p^3 (1 - \cos \theta_d) \left(\frac{\gamma_{lw}}{R} - R \rho_w g \right), \quad (2.36)$$

otrzymuje się równanie flotometryczne:

$$\begin{aligned}
 & \pi r_p^3 \gamma_{lv} (1 - \cos \theta_d) - \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p g - \pi r_p^3 \rho_w g \left(\frac{2}{3} + \cos \frac{\theta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\theta_d}{2} \right) \\
 & - \pi r_p^3 (1 - \cos \theta_d) \left(\frac{\gamma_{lw}}{R} - R \rho_w g \right) - F_x = 0,
 \end{aligned} \quad (2.37)$$

które, po pomiarze maksymalnego promienia flotującego ziarna może być użyte do wyznaczenia hydrofobowości θ_d ziarna. W równaniu 2.37:

r_p – promień ziarna

γ_{lv} – napięcie powierzchniowe cieczy

ρ_p – gęstość ziarna

ρ_w – gęstość wody

g – przyspieszenie ziemskie

θ_d - kąt odrywu ziarna od pęcherzyka (miara hydrofobowości zwana kątem zwilżania

R – promień pęcherzyka

$\pi = 3,14$.

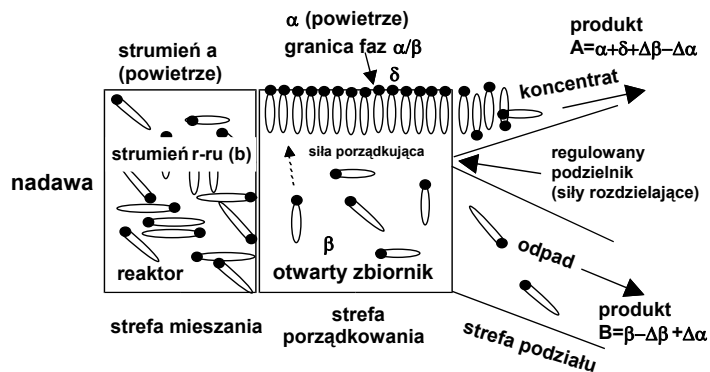
Równanie (2.37) determinuje trajektorię ziarna. Zawiera ono główny parametr (złożoną kombinację θ_d , γ_{lv} , r_p , oraz ρ_p), pola, które dostarczane są przez separator (g , γ_{lv} , R). Gdy wyrażenie po lewej stronie równania staje się większe od zera, wtedy ziarno flotuje.

2.3.2.2. Energetyka porządkowania ziarn

Porządkowanie się ziarn może być także opisywane przez użycie energii zamiast sił. Przejście między opisem mechanicznym i energetycznym (termodynamicznym) jest czasami proste, gdyż energia jest wynikiem efektem działania sił na pewnej drodze. Jako przykład tożsamości opisu mechanicznego za pomocą sił i termodynamicznego za pomocą energii jest tzw. teoria DLVO. Teoria ta była zaproponowana przez Derjaguina i Landaua i niezależnie przez Verweya i Overbeeka do opisu koagulacji. Derjaguin z Landauem stosowali bilans sił, podczas gdy Verwey i Overbeek bilans energii. W wielu przypadkach przejście pomiędzy opisem mechanicznym i termodynamicznym porządkowania ziarn jest trudny.

W zależności od specyfiki separacji do bilansowania stosuje się odpowiednie energie w tym jak energię wewnętrzną, powierzchniową, Gibasa, Helmholtza itd. Bilans energii przeniesionej na ziarno określa jego trajektorię, czyli ruch w separatorze, prowadząc do porządkowania się ziarn i w rezultacie przemieszczanie się ziarna do jednego z produktów separacji. Energia przeniesiona na ziarno może być wynikiem działania dwóch (grawitacyjnych i elektromagnetycznych) spośród czterech naturalnych sił występujących w przyrodzie (słabych, silnych, grawitacyjnych i elektromagnetycznych). Energia przeniesiona na ziarno może być przeliczona na siłę działającą na ziarno za pomocą odpowiedniego równania i wtedy opis porządkowania się ziarn zamienia się z opisu energetycznego na mechaniczny.

Przykładem podejścia energetycznego do opisu porządkowania się ziarn może być hipotetyczna separacja surfaktantu z powierzchni jego wodnego roztworu (rys. 2.68). Zasadnicze elementy porządkowania się podczas takiej separacji zaprezentowano w tabeli 2.27.



Rys. 2.68. Szkic hipotetycznej separacji surfaktantu z powierzchni jego wodnego roztworu. $\Delta\beta$ wskazuje, że pewna ilość fazy β jest przeniesiona do koncentratu A. Reszta tworzy odpad B. α oznacza powietrze.

Rysunek nie jest narysowany w skali. Drzymała (2005a)

Tabela 1.27. Bilans energii, warunki porządkowania oraz trajektoria ziarna w przypadku rozpatrywanym przez Drzymałę (2005a). G – energia Gibbsa (zwana entalpią swobodną), σ – napięcie powierzchniowe, Γ^s – adsorpcja powierzchniowa, μ – potencjał chemiczny, y – dystans, t – czas, a – aktywność ($= c f$), c – stężenie, f – współczynnik aktywności, R – stała gazowa, T – temperatura absolutna)

Etap	Równanie
Bilans energii	$\Delta G = \Delta \sigma$
Warunek separacji	$t > t_{relaksacji}$
Równanie porządkowania (trajektoria ziarna)	warstwa górmar: $(d\sigma)_T = -\Gamma_{surfaktant}^s d\mu_{surfaktant} = -RT \Gamma_{surfaktant}^s d(\ln a_{surfaktant})$ głębina roztworu: $c_{początkowe} - \text{ilość zaadorbowana} = c_{finalne} = \text{const}$
Cecha porządkująca	równowagowe powierzchniowe stężenie surfaktantu, $\Gamma_{surfaktant}^s$
Pola	elektromagnetyczne (potencjał chemiczny, $d\mu$)
Przestrzeń i czas	warstwa powierzchniowa + wysokość naczynia y , termodynamika równowagowa (czas nie jest parametrem jeżeli $t > t_{relaksacji}$)

2.3.2.3. Prawdopodobieństwo porządkowania ziarn

Niektóre procesy separacji są skomplikowane z powodu obecności wielu różnych sił w układzie. W takich układach istnieją nie tylko siły porządkujące i neutralne, ale również siły wprowadzające nieporządek. Siły porządkujące mogą być dodatkowo bardzo czułe na zmiany parametrów separacji. W takim przypadku opis porządkowania ziarn za pomocą sił lub energii jest trudny. Dlatego lepiej użyć wtedy aparatu probabilistycznego. Na przykład we flotacji przyjmuje się że prawdopodobieństwo tego procesu opisywana jest zależnością:

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_l}{E_k}\right) \quad (2.38)$$

gdzie

P_a – prawdopodobieństwo adhezji ziarna i pęcherzyka

E_l – bariera energetyczna adhezji ziarna i pęcherzyka

E_k –energia kinetyczna kolizji.

Oznacza to, że dla $E_l = E_k$ zajdzie tylko 37 adhezji ziarna i pęcherzyka na 100 prób (dla $E_l = E_k$, $P_a = 0,367879$).

Podejście probabilistyczne jest bardzo użyteczne dla skomplikowanych układów separacji, dla których porządkowanie i stratyfikacja mogą być podzielone na podprocesy. Każdy podproces zwykle zależy od różnych pól, cech porządkujących i wynikających sił. Prawdopodobieństwo procesu porządkowania prowadzącego do stratyfikacji jest iloczynem prawdopodobieństw podprocesów:

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot P_n \quad (2.39)$$

Liczba podprocesów może wynosić dwa lub więcej. Dla złożonych procesów zwykle bierze się pod uwagę trzy najbardziej wpływowe podprocesy przyjmując, że prawdopodobieństwo pozostałych podprocesów wynosi 1.

Podejście probabilistyczne jest bardzo użyteczne, ponieważ zwykle może być ostatecznie zamienione na opis fizyczny.

2.3.3. Stratyfikacja

Stratyfikacja ziarn ma miejsce, gdy układ w którym zachodzi separacja zawiera więcej niż jedno ziarno, które mają zróżnicowane wartości cechy głównej. Opis stratyfikacji zależy od układu. W rozpatrywanym w poprzednim rozdziale 2.3.2.2 przypadku porządkowania się cząsteczek surfaktantu na granicy faz powietrze–woda stratyfikacja jest prosta, ponieważ są tam dwie warstwy: górna, zawierająca $4.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-oktanolu (determinowana napięciem powierzchniowym) i roztwór zawierający n-oktanol o stężeniu $1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. Dla przypadku rozważanego przez Urvantseva (2000) (rozdział 2.3.2.1) stratyfikacja jest znacznie bardziej złożona i wynika ze zmian wartości i znaku ładunku elektrycznego ziarna przypadającego na jednostkę masy ziarna (q/m). Urvantsev (2000) założył, że zmiany wartości cechy głównej czyli q/m opisuje rozkład normalny. Dystrybucję hematytu (minerał A, h) w separatorze elektrostatycznym, mającego tendencję do elektryzacji dodatniej i mającego wartość średnią q/m przy a_h pokazane na rys. 2.69. Funkcja gęstości prawdopodobieństwa f_i zmiennej losowej q/m jest równa:

$$f_h = \frac{1}{\delta_h \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\frac{q}{m} - a_h\right)^2}{2\delta_h^2}} \quad (2.40)$$

gdzie

δ_h^2 – wariancja dla danej krzywej dystrybucji

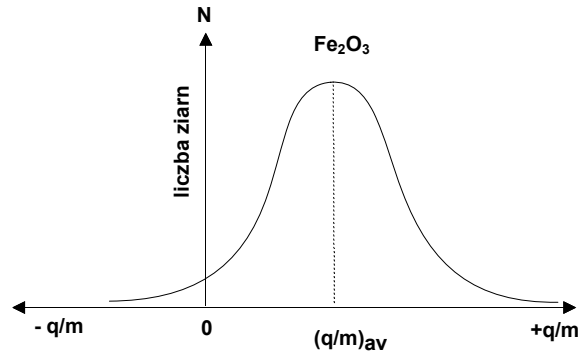
a_h – wartość średnia (wartość spodziewana q/m dla hematytu)

q – elektryczny ładunek powierzchniowy

m – masa ziarna.

Mając liczbę ziarn dla każdej wartości q/m oraz znając położenie podzielnika K możliwe jest przewidzenie wyników separacji. Zagadnienie to będzie jeszcze dyskutowane w następnym rozdziale.

Zatem dla określenia stratyfikacji ziarn potrzebna jest informacja o dystrybucji wartości cechy wykorzystywanej do separacji.



Rys. 2.69. Krzywa rozkładu normalnego cechy głównej q/m dla hematytu (Urvantsev, 2000)

2.3.4. Podział

Stratyfikowane ziarna lub molekuly mogą być podzielone na produkty. W rozważanym już przypadku rozdzielenia n-oktanolu zakumulowanego na granicy faz woda powietrze (rys. 2.68) ilość surfaktantu w koncentracji z jest funkcją położenia podzielnika g :

$$z = \Gamma_{\text{surfaktant}}^{\text{H}_2\text{O}} + \frac{c_i V}{P} \frac{g}{h} \quad (2.41)$$

gdzie:

z – całkowita ilość surfaktantu na jednostkę powierzchni przekroju zbiornika w koncentracji

c_i – stężenie surfaktantu w głębi roztworu

V – objętość zbiornika

P – przekrój zbiornika

h – wysokość zbiornika

Γ – powierzchniowe stężenie surfaktantu na granicy faz woda – powietrze

g – położenie podzielnika

$g/h = r$, gdzie r to ułamek całkowitej wysokości zbiornika, przy której położony jest podzielnik (przyjmuje wartości od 0 do 1)

ε – uzysk (%)

γ – wychód (%).

Dla rozważanej separacji wartość c_i wynosiła 10^{-3} mol/dm^3 , $V = 1 \text{ dm}^3$, $P = 1 \text{ m}^2$, $\Gamma = 4,5 \text{ } \mu\text{m/m}^2$, $h = 1 \text{ mm}$ (g jest zmienne), wtedy równanie 2.41 redukuje się do:

$$z = 4,5 + 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot r \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2} \right). \quad (2.42)$$

Uzysk surfaktantu w koncentracji będzie:

$$\varepsilon = \frac{z}{1004,5} 100\% \quad (2.43)$$

podczas gdy wychód ma postać:

$$\gamma = r \cdot 100\% . \quad (2.44)$$

Mając wyniki podziału, można teraz rysować krzywe separacji (wzbogacania, sortowania, klasyfikacja itd.). Krzywą wzbogacania $\varepsilon/\gamma (= \beta/\alpha)$ jako funkcja wychodu γ koncentratów, gdzie γ jest miarą pozycji podzielnika, jest pokazana na rys. 2.70.

W przypadku rozważanej separacji elektrycznej (Urvantsev, 2000), dotyczyła ona kwarcu i hematytu. Po ustaleniu trajektorii ziarna (porządkowanie), następnie stratyfikacji kwarcu i hematytu, zmieniając położenie podzielnika otrzymuje się zróżnicowane wyniki separacji. Równanie opisujące uzysk składnika 1 (kwarc) oraz składnika 2 (hematyt) dla danej pozycji podzielnika K jest:
dla hematytu:

$$\varepsilon_{h,c} = \frac{1}{\delta_h \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{q}{m}-a_h\right)^2}{2\delta_h^2}} d\left(\frac{q}{m}\right) \quad (2.45)$$

dla kwarcu:

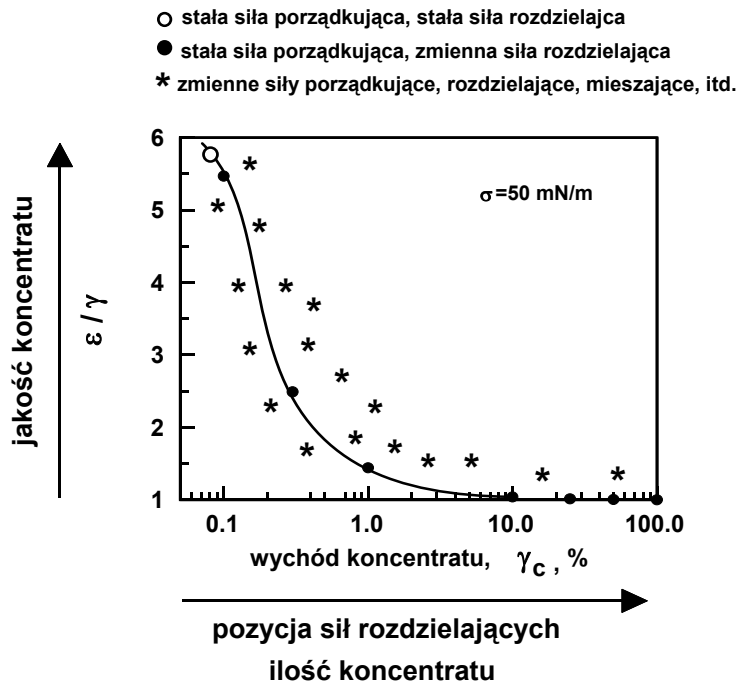
$$\varepsilon_{k,c} = \frac{1}{\delta_k \sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{q}{m}\right)_K}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{q}{m}-a_k\right)^2}{2\delta_k^2}} d\left(\frac{q}{m}\right) \quad (2.46)$$

Położenie (x, y) podzielnika K może być określona na podstawie zależności:

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{m} \right)_K \frac{y^2}{V_y^2} E_{el} \quad (2.47)$$

Mając uzysk kwarcu i hematytu, można wykreślić krzywą separacji, np. krzywą Fuerstenaua.

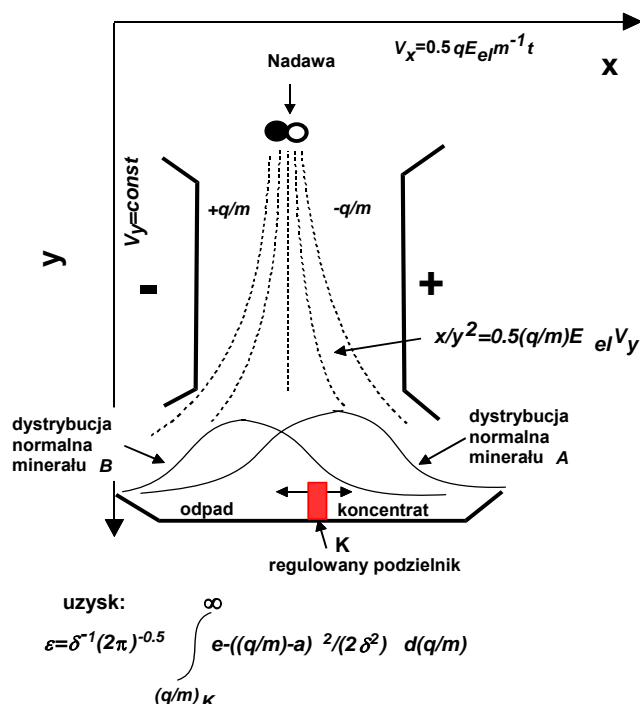
Inne przykłady wpływu położenia podzielnika na separacja stratyfikowanego materiału można znaleźć w literaturze. Zależności te są zwykle dość złożone.



Rys. 2.70. Wpływ położenia podzielnika na wyniki separacji pokazane w postaci krzywej separacji. Więcej szczegółów na rys. 2.68

2.3.5. Pełny fizyczny opis separacji

Mając bilans sił (lub wielkości równoważne), można obliczyć zależności pomiędzy siłami oraz parametrami procesu włączając w to cechę główną. Dodatkowa informacja dotycząca sposobu podziału stratyfikowanego materiału na produkty dostarcza fizycznego opisu procesu separacji. Elementy fizycznego opisu separacji zostały już zaprezentowane przy omawianiu przykład separacji elektrostatycznej opisanej przez Urvantseva (2000) i separacji flotometrycznej (Drzymała, 2005a). Rysunek 2.71 przedstawia fizyczny ponownie opis przypadku rozważanego przez Urvantseva (2000).



Rys. 2.71. Fizyczny opis separacji prowadzący do tworzenia produktów. Rysunek przedstawia porządkowanie (trajektorie) ziarn, stratyfikację (zgodnie z rozkładem normalnym) oraz podział na produkty poprzez zmianę położenia podzielnika K

W wielu pracach opis separacji i ich rezultaty nie są rozważane w pełni heurystycznie jak to zostało przedstawione w poprzednich rozdziałach tej pracy lecz raczej w sposób empiryczny. Istnieje wiele empirycznych równań wiążących zmienne operacyjne z wynikami separacji. Niektóre z nich będą opisane na przykład w rozdziale 4 dotyczącym przesiewania.

2.3.6. Czasowe aspekty separacji

Czas jest jednym z wielu parametrów wpływających na separację. Czas można rozpatrywać na dowolnym etapie separacji rozpoczynając od porządkowania ziarn. Jednakże w bardziej złożonych układach, kiedy ziarno wielokrotnie próbuje osiągnąć końcową stratyfikację, czas porządkowania nie jest taki sam jak czas separacji.

Czas separacji jest zwykle rozpatrywany jako aspekt kinetyki procesu. Kinetyka opisuje zachowanie się układu w zależności od czasu. Prędkość separacji opisywana jest ogólnym równaniem:

$$v = \frac{dN}{dt} = -kN^m, \quad (2.48)$$

w którym:

v – prędkość procesu, 1/s

N – liczba ziarn podlegających procesowi w danym czasie t

k – stała szybkości procesu, 1/s

m – rzędowość równania (liczba bezwymiarowa).

W procesach separacji rzędowość reakcji najczęściej wynosi $m = 1$, dlatego po scałkowaniu uzyskuje się ogólne wyrażenie na prędkość procesu

$$N = N_0 \exp(-t k_i), \quad (2.49)$$

w którym N_0 to początkowa liczba ziarn podlegających procesowi.

Istnieje wiele modyfikacji tego równania, a wynikają one ze specyfiki procesu.

Jeżeli w procesie separacji istnieją ziarna o różnych właściwościach, wtedy stała k przybiera różne wartości. Równania kinetyczne można stosować zarówno do całej masy materiału poddawanego separacji, jak i do poszczególnych jego składników.

Istnieje zależność między kinetyką procesu a jego opisem fizycznym, gdyż stała kinetyki procesu zwykle zależy od jego parametrów fizycznych. Przykładem może być proces ciągłego przesiewania, w którym kinetykę procesu, to jest uzysk danej klasy ziarnowej w produkcie ε w zależności od czasu t , zapisuje się jako

$$\varepsilon_i = 1 - \exp[-t k_i], \quad (2.50)$$

a stała k_i zależy od parametrów układu separującego (Malewski, 1990)

$$k_i = 3600VBW\varphi sCd_t \frac{2\left(1 - \frac{d}{d_t}\right)^\delta}{Q} 100\%, \quad (2.51)$$

gdzie:

V – prędkość poruszania się materiału po sicie, m/s

B – szerokość sita, m

W – funkcja wpływu wilgotności na przesiewanie (dla materiału suchego $W = 1$)

φ – stała zależna od skali, w jakiej wykonuje się przesiewanie, zwana współczynnikiem skali

s – współczynnik przeswitu ($s = [d_t/(d_t + a_d)]^2$)

C – stała wyznaczana empirycznie, zależna od nachylenia sita

d_t – średnica oczka sita, m

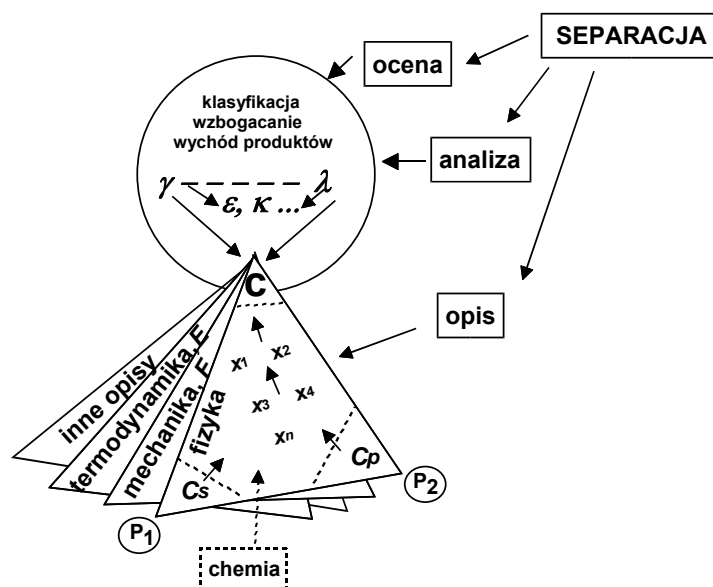
Q_o – natężenie strumienia nadawy, m³/h

a_d – grubość drutu sita

d – średnica ziarna, m.

2.3.7. Podsumowanie

Pełna charakterystyka separacji wymaga jej opisu, analizy i oceny. Opis dostarcza matematyczno-fizycznych zależności pomiędzy parametrami i pozwala na przewidywanie wyników. Precyzyjny opis separacji odsłania naturę procesu jak również dostarcza podstaw do jego sterowania. Opis separacji jest oparty na bilansie sił, energii czy też rozważaniach probabilistycznych oraz mieszanych zależnościach. Podejścia te powinny dostarczyć tych samych końcowych zależności pomiędzy parametrami separacji, ponieważ charakteryzują one tę samą rzeczywistość, a siły, energie i prawdopodobieństwo są powiązаныmi ze sobą parametrami tego samego układu. Głównym celem opisu separacji jest powiązanie parametrów układu.



Rys. 2.72. Charakteryzowanie separacji oparte jest o opis, analizę oraz ocenę separacji

Wyniki procesu separacji można analizować na wiele sposobów, w tym jako rozdział na produkty (SP), klasyfikacja (CL), czy też wzbogacanie (UP). Jeżeli proces nie zachodzi z utworzeniem produktów, lecz daje tylko zmienioną nadawę (jak np. po rozdrabnianiu), wtedy można analizować ten wirtualny proces jak każdy inny proces separacji. Na rysunku 2.72 przedstawiono istotne elementy charakteryzowania procesu separacji.

Literatura

- Ahmed, H.A.M., Drzymala J., *Two-dimensional fractal linearization of distribution curves*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 39, 129-139, 2005
- Barskij L.A., Rubinstein J.B., 1970. *Cybernetic methods in mineral processing*, Nedra, Moscow, 1970, in Russian.
- Bigosiński J., 1998. *Wpływ zawartości rozdzielanych składników na wzbogacanie metodą flotacji*, Ph.D. thesis, J. Drzymala, supervisor, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Poland.
- Brozek M., 1984. *Ocena stopnia uwolnienia frakcji mineralnej węgla na podstawie krzywej separacji Halla*, Przegląd Górniczy, nr 11, 384–387.
- Brozek M., 1996. *Analiza wzbogalności i wzbogacania surowców z uwzględnieniem ich właściwości fizycznych oraz oddziaływań między ziarnami*, Rozprawy, Monografie, 51, Wyd. AGH, Kraków.
- Buchowski H., Ufnalski W., 1998. *Podstawy termodynamiki*, WNT, Warszawa.
- Budryk W., Stepinski W., 1954. *Teoria przeróbki mechanicznej kopalin*, skrypty uczelniane AGH, PWN, Kraków.
- Dell C.C., 1953. Release analysis – a new tool for ore-dressing research, in: Recent developments in mineral dressing, London, IMM, 75-84.
- Dell C.C., 1961. *The analysis of flotation test data*, Quarterly of the Colorado School of Mines, Vol. 56, No. 3, 113-127.
- Dell C.C., 1969. An expression for the degree of liberation of an ore, Trans. Inst. Min. Metal., Sec., C, Mineral Process Extr. Metal., 78, C152-C153.
- Dell C.C., Bunyard M.J., Rickelton W.A., Young P.A., 1972. Release analysis – a comparison of techniques, Trans. Inst. Min. Metal., Sec., C, Mineral Process Extr. Metal., 81, C89-C96.
- Drzymala J., 1994. Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Int. J. Miner. Process., part 1 – 42 (139–152), part 2 – 42 (153–167), part 3 – 55 (203–218, 1999).
- Drzymala J., 2001. Generating upgrading curves for characterizing separation processes, Journal of Polish Mineral Engineering Society-Inżynieria Mineralna, 2(4), pp. 35-40.
- Drzymala J., 2003. Sorting as a procedure of evaluating and comparing separation results, Physicochemical Problems of Mineral Processing - Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 37, 19-26.
- Drzymala J., 2005a. Derivation of a separation curve based on thermodynamic considerations and variation of splitting force, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 31, Studia i materiały 113, 35-45.
- Drzymala J., 2005b. Evaluation and comparison of separation performance for varying feed composition and scattered separation results, Int. J. Miner. Process., 75, 189-196.
- Drzymala J., 2006. *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 19–29, (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).

- Drzymala, J., 2007. *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology (Part II)*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 27–35 (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).
- Drzymala, J., 2008. *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology (Part III)*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42, 75–84, (<http://www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/journal>).
- Drzymala, H.A.M. Ahmed, 2005. *Mathematical equations for approximation of separation results using the Fuerstenau upgrading curves*, Int. J. Miner. Process., 76, 55-65
- Drzymala J., Kapusniak J., Tomasik P., 2000. *Sposób wytwarzania koncentratów miedziowych bogatych w chalkozyn*, Polish Patent P 337953, PL 195693 BI, 2007.
- Drzymala J., Lekki J., 1989. *Flotometry – another way of characterizing flotation*, J. Colloid Interface Sci., 130(1), 205–210.
- Drzymala J., Tyson D., Wheelock T.D., 2007. *Presentation of Particle Beneficiation Test Results on an Equal Basis When Yield and Recovery are Involved*, Minerals and Metallurgical Processing, 24(3), 145-151.
- Drzymala, J., Ahmed, H.A M., 2005. *Mathematical equations for approximation of separation results using the Fuerstenau upgrading curves*, Int. J. Miner. Process., 76, pp. 55-65.
- Drzymala, J., Kapusniak, J., Tomasik, P., 2003. *Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin*, Int. J. Miner. Process., 70, pp. 147-155.
- Fomenko T. G., 1957, *Determination of optimal indices of upgrading*, USSR Magadanskij NII 1, chapter IV, Upgrading and metallurgy, 24, Severostoc-zoloto, 1957 (in Russian).
- Fuerstenau D.W., et al., 1988-1992, *Coal surface control for advanced fine coal flotation*, Final Report, University of California, Berkeley, Final Report DOE/PC/88878-T13, DE92 015625 for U.S. Dept. of Energy. Prepared by Univ. California, Columbia Univ., Univ. of Utah, and Praxis Engineers Inc.
- Gaudin, A.M., 1963, *Flotation*, Śląsk, Katowice.
- Gebhardt J.E., Fuerstenau D.W., 1986. *Flotation behavior of hematite fines flocculated with polyacrylic acid*, Minerals and Metallurgical Processing, 164-170.
- Grzelak E., 1998. *Kruszywa mineralne*, Poradnik, Wyd. COIB, Warszawa.
- Guminski K., 1982. *Termodynamika*, PWN, Warszawa.
- Halbich W., 1934. *Über die Anwendungsmöglichkeiten einiger Netzmittel in der Flotation*, Konrad Triltsch, Würzburg.
- Hall W.B., 1971. *The mathematical form of separation curves based on two known ore parameters and a single liberation coefficient*, Trans. IMM., Sec.C, 80, C213–C222.
- Henry, 1905. *Le lavage des charbons*, Revue Universelle, ser. 4, vol. V, p.274 (Information after H. Czeczott, *Przeróbka mechaniczna użytecznych ciał kopalnych*, Kraków, 1937).
- Holland-Batt A.B., 1985, *Analysis of mineral separation system by means of recovery functions*, Trans. IMM, Section C., 94, C17-29.
- Hu Vejbjaj, 1975. *How to calculate separation efficiency*, Non-ferrous Metals (Mineral Processing), 6, 40-50.
- Jacobsen P.S., Killmeyer P., Hucko R.E., 1990. *Interlaboratory comparison of advanced fine coal beneficiation process*, [in:] *Processing and utilization of high sulfur coals*, III, R. Markuszewski, T.D. Wheelock (eds.), Elsevier, Amsterdam, 109–118.

- Jia R., Harris G. H., Fuerstenau D. W., 2002. *Chemical Reagents for Enhanced Coal Flotation*, Coal Preparation, 22, pp. 123-149.
- Jierong Li, 1982. *The practice of concentration and the way to increase grade and recovery of the graphite concentrate in Nanshu Graphite Mine, Shandong, China*, Proc. XIV IMPC, Canada, V-91 – V-9-10
- Jowett A., 1969. *A mathematical form of minerals separation curves*, Trans. Inst. Min. Metal., Sec., C, Mineral Process Extr. Metal., 78, C185.
- Kelley E. G., and Spottiswood D. J. 1982. *Introduction to Mineral Processing*. John Wiley & Sons, New York, pp. 46-61.
- Konopacka Z., Drzymala J., 2002. *Generowanie krzywych klasyfikacji stosowanych do opisu procesów separacji*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 96, Konferencje 32, 25-43, 2002.
- Laskowski J., Lupa Z., 1970. *Krzywe wzbogacalności Della*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 3, Studia i Materiały nr 3, 229–249.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., Malewski J., 1977. *Przeróbka kopalin*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Łuszczkiewicz A., Drzymala J., 1996. *Określenie możliwości zmniejszenia zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym metodami flotacyjnymi przy wykorzystaniu najnowszych osiągnięć z fizykochemii powierzchni*, Raporty I-11 Politechniki Wrocławskiej, cz. I, 1995, cz. II.
- Łuszczkiewicz, A., 2002, *Ocena skuteczności wydzielania wieloskładnikowych koncentratów pierwiastków rozproszonych*, Prace Naukowe Instytutu Politechniki Wrocławskiej, nr 101, Konferencje 35, 87-103
- Malewski J., 1990. *Modelowanie i symulacja systemów wydobywania i przeróbki skał*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa nr 60, Monografie nr 27, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Mayer F.W., 1951. *Krzywe średniej wartości (krzywe „M”), cz. I, Metoda krzywych średniej wartości w przeróbce mechanicznej*, Przegląd Górniczy, 11, 446–452.
- Mayer F.W., 1952. *Przemysłowe badania przeróbcze krzywymi „M”. A. Mieszanina dwu węgla*, Przegląd Górniczy, 3, 109–111.
- Mayer F.W., 1952. *Przemysłowe badania przeróbcze krzywymi „M”. B. Mieszanina trzech i więcej węgla*, Przegląd Górniczy, 4, 148–153.
- Mayer F.W., 1950. *Die Mittelwertkurve, eine neue Verwackungskurve*, Glückauf, 26, 498–509.
- Michałowski S., Wankiewicz K., 1999. *Termodynamika procesowa*, WNT, Warszawa.
- Mohanty M.K., Honaker R.Q., Govindarajan B., 1999. *Development of a characteristic flotation cleaning index for fine coal*, Int. J. Miner. Process, 55, 231–243.
- Mohanty M.K., Honaker R.Q., 1999. *A comparative evaluation of the leading advanced flotation technologies*, Minerals Engineering, Vol. 12 (1), 1–13.
- Myjkowski, M., 1999, Praca magisterska, Politechnika Wroclawska, W-6, Poland
- Newton I., 1687. *Philosophiae naturalis principia mathematica*.
- PN-86/M-94001, *Sita tkane kontrolne o oczkach kwadratowych*.
- Pudlo W. 1971, *O pewnej metodzie aproksymacji krzywych wzbogacalności*, Zeszyty Problematyczne Górnictwa PAN, Zeszyt 2, Vol., 9, 83-103.

- Reinhardt K., 1911. *Charakteristik der Feinkohlen und ihre aufbereitung mit Rücksicht auf der grösste Ausbringen*, Glückauf, 47(6-7), 221, 257-264.
- Salama A.I.A., 1996. *Separation data balancing utilizing the maximum entropy approach*, Int. J. Miner. Process., 47, 231-249.
- Sanak-Rydlewska S., Małysa E., Spalińska B., Ociepa Z., Konopka E., Kamiński S., 1999. *Obniżanie zawartości ołowiu w koncentracie miedzi*, materiały V międzynarodowej konferencji „Przeróbka rud metali nieżelaznych”, Szklarska Poręba, 25-27.10.1999, KGHM Polska Miedź S.A., CBPM Cuprum, IMN, Wrocław.
- Schulz N.F., 1970. *Separation efficiency*, Trans. Soc. Min.Eng., AIME, 247, 81-87.
- Schuster H.G., 1993. *Chaos deterministyczny – wprowadzenie*, PWN, Warszawa.
- Sotillo F.J., Fuerstenau D.W., Harris G., 1997. *Surface chemistry and rheology of Pittsburgh No.8. coal-water slurry in the presence of a new pyrite depressant*, Coal Preparation, 18, 151-183.
- Sresty G.C., Somasundaran P., 1980. *Selective flocculation of synthetic mineral mixtures using modified polymers*, Inter. J. Min. Process., 6, 303-320.
- Stepinski W., 1955. *Teoria przeróbki mechanicznej kopalni*, II, PWN, Kraków.
- Stepinski W., 1958, *Ekonomika przeróbki rud i węgla*, AGH, Kraków.
- Stepinski W., 1965. *Krzywe średnich wartości*, Rudy i Metale Nieżelazne, R9, nr 10, 532-535, 1964; R10, nr 3, 117-120.
- Sztaba K., 1993. *Przesiewanie*, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice, 1993
- Taggart, A.F., 1948, *Handbook of Mineral Dressing – Ores and Industrial Minerals*, New York, Wiley.
- Tarjan G., 1981. *Mineral Processing*, Vol. 1, Akademiai Kiado, Budapest, pp. 83-142.
- Ulewicz M., Walkowiak W., Kozłowski C., 2001. *Selective flotation of zinc(II) and cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presence of halides*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 35, 21-29.
- Urvantsev, A.I., 2000. *On efficiency of electrical separation with triboelectric charging of particles*. Obogashcheniye Rud, Special issue: 31, Flotation.
- Wieniowski A., 1988; 1990, IMN, Raport, 4097/88, 4463/II/90, Gliwice, Poland.
- Wills B.A., 1979. *Mineral processing technology*. Pergamon Press, Oxford.

*

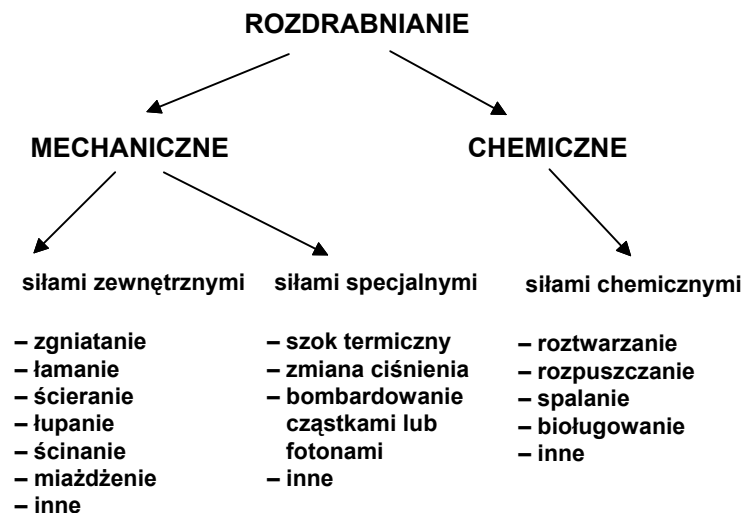
Część III

Procesy separacji

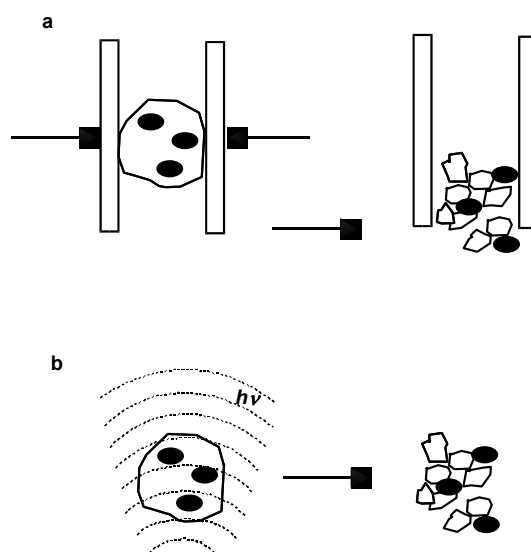
3. Rozdrabnianie

3.1. Podstawy procesu

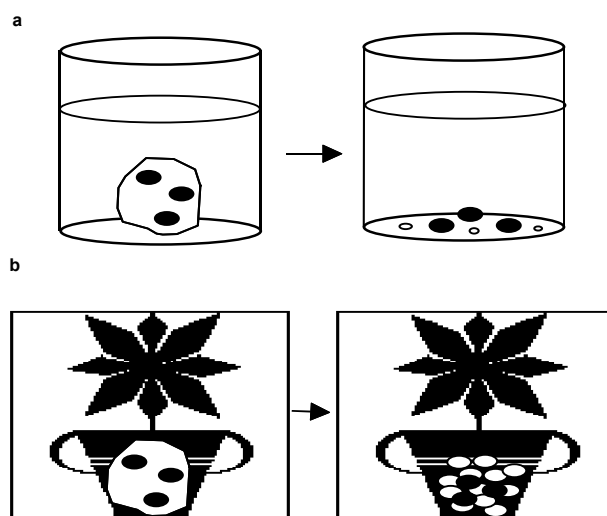
Rozdrabnianie prowadzi do zmniejszania wielkości ziarn. Może się ono odbywać na drodze mechanicznej lub chemicznej (rys. 3.1). Rozdrabnianie mechaniczne jest wynikiem działania na ziarno sił zewnętrznych (rys. 3.2a) lub sił specjalnych (rys. 3.2b), natomiast rozdrabnianie na drodze chemicznej prowadzi do usuwania części ziarn przez rozpuszczanie, roztwarzanie lub utworzenie z nich innej substancji (rys. 3.3). Rozdrabnianie chemiczne ma inny charakter niż rozdrabnianie fizyczne, dlatego traktuje się je jako zagadnienie metalurgii, a nie przeróbki kopalin.



Rys. 3.1. Systematyka metod rozdrabniania ziarn

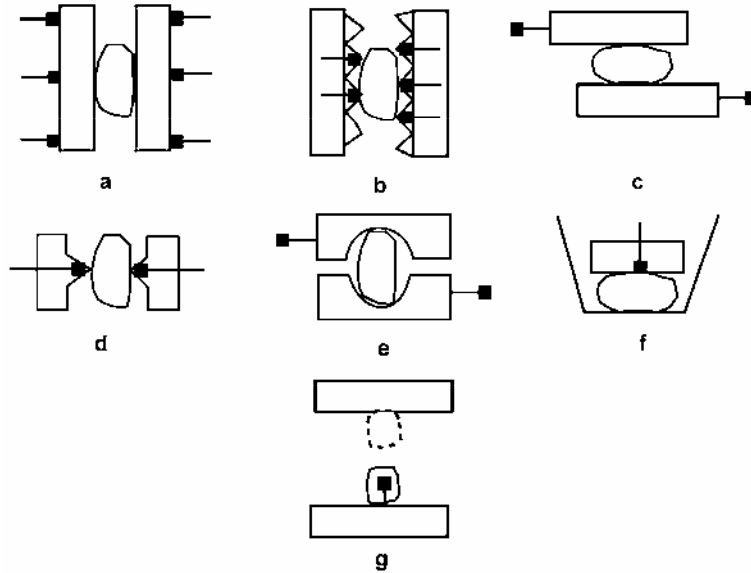


Rys. 3.2. Mechaniczne rozdrabnianie ziarn siłami zewnętrznymi (a) i siłami specjalnymi (b)



Rys. 3.3. Ilustracja chemicznego rozdrabnianie ziarn przez rozpuszczanie i roztwarzanie (a) oraz bioługowanie (b)

Mechaniczne rozdrabnianie można prowadzić na wiele sposobów. Na rysunku 3.4 przedstawiono typowe sposoby rozdrabniania mechanicznego.



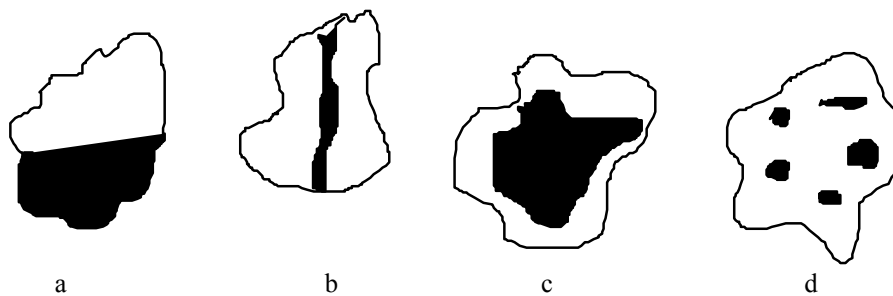
Rys. 3.4. Przykładowe sposoby rozdrabniania ziarn: a – zgniatanie, b – łamanie, c – ścieranie, d – łupanie, e – ścinanie f – miażdżenie, g – uderzanie (w oparciu o Mokrzyckiego i współ.(1981), Bracha (1963) i Sokołowskiego (1955))

Ścieranie polega na odrywaniu małych porcji ciała stałego w wyniku działania małej, działającej lokalnie, siły.

Łupanie zachodzi wówczas, gdy zastosowana siła jest niezbyt duża, ale wystarczająca do rozbicia ziarna na kilka podobnej wielkości cząstek.

Miażdżenie polega na rozpadzie ziarna na dużą liczbę mniejszych ziarn pod wpływem działania znacznej siły.

Możliwe są także jeszcze inne rodzaje rozdrabniania, w tym skręcanie, rozciąganie itp. W urządzeniach stosowanych do rozdrabniania wszystkie sposoby rozdrabniania zachodzą jednocześnie, ale w różnym stopniu. Zwykle maszyny do rozdrabniania konstruuje się tak, aby dominował jeden mechanizm rozdrabniania.



Rys. 3.5. Podstawowe typy wzrostów ziarn minerału użytecznego ze skałą płonną: a – regularny, b – żyła, c – otoczka, d – okluzja (Kelly i Spottiswood, 1982)

Do rozdrabniania kieruje się nadawę, którą może być minerał, skała, ruda lub surowiec wtórny. Ruda zawiera minerały zarówno użyteczne, jak i płońne. W przypadku rozdrabniania skał i rud zadaniem rozdrabniania jest uwolnienie ziarn użytecznych od płońnych. Jeżeli uwolnienie nie jest całkowite, to w rozdrobnionej nadawie będą występowały zrosty. Zrosty tworzą najróżniejsze formy, a kilka z nich pokazano na rysunku 3.5. Rozdrabniania, czyli pomniejszania rozmiaru ziarn, można dokonać przez kruszenie lub mielenie.

Kruszeniem nazywamy proces rozdrabniania ziarn grubych, w którym ziarna nadawy są większe niż około 50 mm (tabela 3.1).

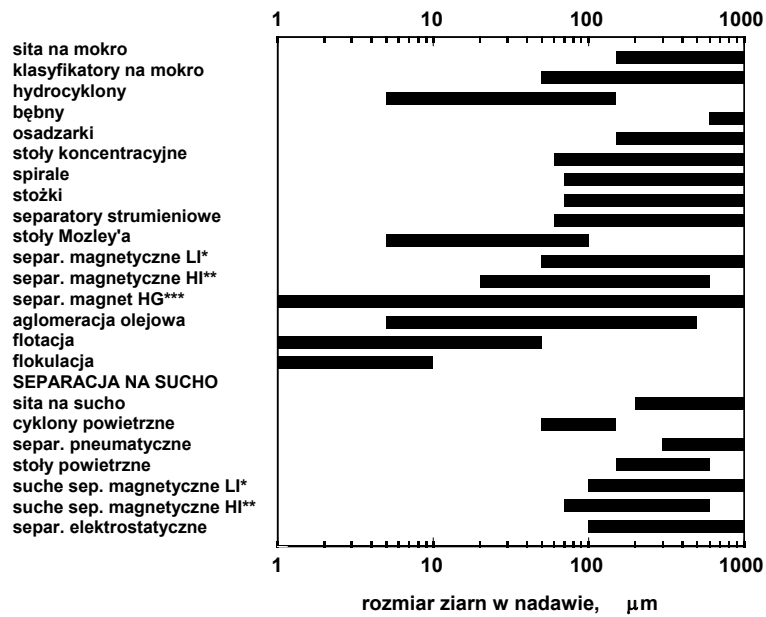
Mielenie dotyczy ziarn mniejszych niż około 50 mm i wykonuje się je zwykle na mokro. Do mielenia stosuje się młyny, w których oprócz nadawy, obecne są mielniki. Jako mielniki stosuje się kule, otoczaki, cylpepsy (od angielskiego cylindrical pebbles), pręty, a także bryły tego samego materiału.

Tabela 3.1. Umowny podział rozdrabniania na kruszenie i mielenie według wielkości ziarn

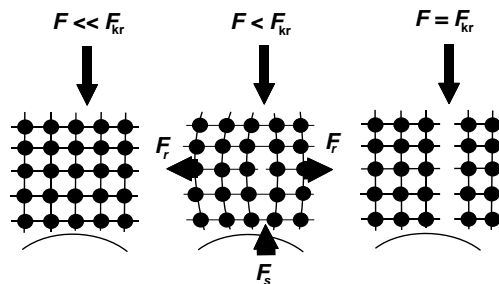
Rodzaj rozdrabniania	Maksymalne ziarno, mm	
	Nadawy	produktu
Kruszenie grube	1500	500
Kruszenie średnie	500	150
Kruszenie drobne	150	50
Mielenie grube	50	5
Mielenie średnie	5	0,5
Mielenie drobne	0,5	0,05
Mielenie koloidalne	0,05	<0,005

Procesy rozdrabniania są bardzo energochłonne, dlatego bardzo ważne jest prowadzenie rozdrabniania w sposób bardzo efektywny. Nie należy prowadzić rozdrabniania za głęboko, gdyż zbyt drobne ziarna, podobnie jak grube, z reguły wzbogacają się gorzej. Ponadto, każda metoda separacji ma swój optymalny zakres wielkości ziarn, co pokazano na rysunku 3.6. W tym celu procesy rozdrabniania sprzęga się z procesami klasyfikacji mechanicznej lub hydraulicznej, aby wyprowadzić z układu rozdrabniania ziarna, które już zostały zmniejszone do odpowiedniego rozmiaru.

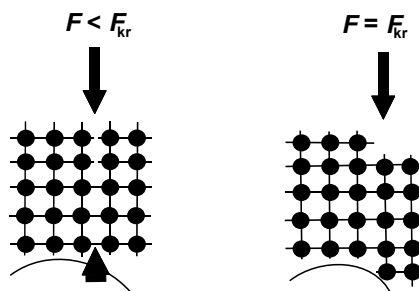
Aby rozdrobnić ziarno, należy na nie zadziałać siłą. Jeżeli siła działająca na ziarno jest niewielka, powoduje ona deformację ziarna i powstawanie w nim naprężeń, które są proporcjonalne do siły nacisku i odwrotnie proporcjonalne do powierzchni nacisku. Tworzące się naprężenia powodują, że w ziarnie pojawiają się siły ściskające (F_s), wywołujące obszary kompresji oraz obszary rozciągające atomy tworzące ziarno w wyniku działania sił rozrywających (F_r) (rys. 3.7). Zwiększanie siły nacisku na ziarno i przekazywanie mu coraz większej energii podwyższa naprężenia ziarna, aż do chwili, gdy naprężenia przekroczą siły adhezji, czyli spójności ziarna, co prowadzi do pęknięcia wiązań w ziarnie i jego rozpadu.



Rys. 3.6. Zakres optymalnych wielkości ziarn kierowanych do różnych metod separacji:
 * LI oznacza małej intensywności, ** HI oznacza dużej intensywności, *** HG oznacza dużego gradientu pola magnetycznego



Rys. 3.7. Siły ściskające F_s i siły rozrywające F_r , prowadzące do rozpadu ziarn kruchych



Rys. 3.8. Zachowanie się ziarn giętkich pod wpływem działania siły rozdrabniającej

Nieco inaczej wygląda rozdrabnianie ziarn giętkich, gdyż zanim nastąpi ich rozpad zachodzi przemieszczanie się warstw (rys. 3.8).

3.2. Fizykomechaniczny opis mechanicznego rozdrabniania ziarn

W celu rozdrobnienia ziarna działa się na nie pewną siłą (Fig. 3.7). Najprostszy sposób opisu rozdrabniania oparty jest na prawie Hooke'a, które wiąże ze sobą siłę działającą na ciało ze zmianą jego długości (bez zmiany jego przekroju poprzecznego):

$$F = ES \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.1)$$

gdzie:

F – siła, N

E – stała, znana jako moduł Younga, moduł elastyczności, czy też moduł rozciągliwości, N/m²

S – przekrój poprzeczny próbki, m²,

Δl – zmiana długości badanego materiału, m,

l_0 – początkowy rozmiar próbki, m.

Siła maksymalna niezbędna do rozerwania badanego materiału wynosi:

$$F_{kr} = ES \frac{\Delta l_{kr}}{l_0} \quad (3.2)$$

gdzie:

F_{kr} – siła krytyczna potrzebna do rozerwania próbki, N

Δl_{kr} – zmiana długości badanej próbki niezbędna do jej rozerwania, m.

Zatem, dla charakteryzowania rozdrabniania materiałów, mających stałe l_0 oraz S , niezbędne są dwa parametry, to jest moduł Younga E oraz charakterystyczna zmiana długości Δl_{kr} . Dodatkowe parametry potrzebne są dla ziarn o nietypowym kształcie oraz dla próbek, które dobrze nie spełniają prawa Hooke'a. Typowe wartości modułu Younga podano w tabeli 3.2. Należy zauważyć, że moduł Younga może być różny dla różnych próbek tego samego materiału z powodu zróżnicowanych naprężeń i defektów, czyli może być zależy od historii próbki. Jest oczywiste, że zdeformowane ziarna będą łatwiej ulegały dezintegracji. Ponadto, ziarna mogą posiadać wysoce zróżnicowaną dystrybucję defektów i spękań, co wpływa na wartość modułu Younga oraz na rozdrabnianie. Należy mieć też na uwadze, że nie całe zakumulowane naprężenia po-

zostają w próbce, ponieważ następuje w nich dyssypacja energii w postaci wibracji, dźwięku, ciepła i innych efektów.

Tabela 3.2. Moduł Younga i energia powierzchniowa jako podstawowe parametry procesu rozdrabniania. Moduł Younga podano za Lipczyńskim i współ. (1984) oraz w oparciu o strony strony www, zaś energie powierzchniową za Drzymałą (1994)

Material	Moduł Younga GN/m ² = 10 ⁹ Pa = MPa	Energia powierzchniowa* mN/m = 10 ⁻³ J/m ²
Woda	~0	72,8
Lód	9,5 (dla 268 K)***	90–120
KCl (silwin)	29,6* ⁶	97 (780 °C)
CaF ₂ (fluoryt)	75,8* ⁶	450 (płaszczyzna 111)
CaCO ₃ (kalcyt)	56,5 (marmur)	230 (100)
Al ₂ O ₃ (korund)	390****	580 (2050 °C)
C (diament)	1050–1200**	~3700
Ag	83	923 (995 °C)
Au	78*****	1128 (1120 °C)
Cu	120	1120 (1140 °C)
Pb	16,2	442 (350 °C)
SiO ₂	50–78 (szkło)	230 (1400 °C)
Granit	51,5–61,4	–
Piaskowiec	34–50	–
Diabaz	61–69	–

* Niekwestionowane wartości energii powierzchniowej dla ciał stałych w normalnej temperaturze są bardzo trudne do wyznaczenia i dlatego nie są dostępne w literaturze.

** <http://en.wikipedia.org>, 2006,

*** Prensky, S.E., 1995, A review of gas hydrates and formation evaluation of hydrate-bearing reservoirs, presented at the meeting of the Society of Professional Well Log Analysts, Paris, France, June 26–29, 1995 (based on Davidson, D., 1983, Gas hydrates as clathrate ices, in Cox, J., Ed., Natural gas hydrates – properties, occurrence and recovery: Butterworth, Woburn, MA, p. 1–16)

**** <http://web.mit.edu/course/3/3.11/www/modules/props.pdf>,

***** http://www.allmeasures.com/Formulae/static/formulae/youngs_modulus/16.htm,

*6 <http://www.almazoptics.com>

Prawo Hooke'a może także być zapisane w postaci:

$$F_{kr} = G_{kr} S \quad (3.3)$$

gdzie: G_{kr} – krytyczne naprężenie rozciągania lub naprężenie Griffitha (1921)

$$G_{kr} = E \Delta l_{kr} / l_0, \text{ (N/m}^2\text{)}.$$

Dla obiektów sferycznych i ziarn o innym kształcie, prawo Hooke'a może być napisane w ogólnej formie:

$$F_{kr} = G_{kr} \frac{d^2}{k_i} \quad (3.4)$$

gdzie: d – średnica ziarna, m

k_i – stała bezwymiarowa charakteryzująca kształt ziarna i jego przekrój poprzeczny, $k_i = d^2/S$.

Zgodnie z różnymi teoriami krytyczne naprężenie rozciągania opisują równania podane w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Formuły stosowane do opisu krytycznego naprężenia rozciągania

Formuła	Źródło
$G_{kr} = E \Delta l_{kr} / l_0$	prawo Hooke'a
$G_{kr} = (\gamma_s E / c)^{0.5}$ (c = stała translacyjna sieci krystalicznej, m)	Cortel, 1964
$G_{kr} = (2\gamma_s E / l_{kr})^{0.5}$ (l_c = długość spękań, m)	Kelly i Spottiswood, 1982
$G_{kr} = \frac{1-2\nu}{3} \frac{F_{kr}}{2\pi} \left[\frac{4E}{3F_{kr}(1-\nu^2)d/2} \right]^{2/3}$ (ν = liczba Poissona, d = rozmiar ziarna, m)	Hertz (Brożek, et al., 1995)
$G_{kr} = k_p \rho^{0.67}$ (ρ = gęstość ziarna, g/cm ³ , k_p = a stała o zmiennym wymiarze)	Protodyakonov i Voblikov (Brożek et al., 1995)

Obecnie stosuje różne formuły się do opisu rozpadu ziarn, gdyż nie ma jednolitej teorii redukcji rozmiaru ziarn. Dlatego stosuje się wiele parametrów dla nawet przybliżonego opisu rozdrabniania ziarn. Jednym z nich jest liczba (współczynnik) Poissona podana w tabeli 3.4. Współczynnik Poissona jest stosunkiem poprzecznego zwężenia ziarna do jego podłużnego wydłużenia.

Tabela 3.4. Współczynnik (liczba) Poissona ν , będący stosunkiem poprzecznego zwężenia ziarna do jego podłużnego wydłużenia, dla wybranych materiałów. Dane z pracy Sokołowskiego, 1995

Materiał	Współczynnik Poissona, ν
Stal	0,25–0,30
Beton	0,16–0,20
Szkło	0,23

Innym podejściem do opisu rozdrabniania jest użycie bilansu energii. Energia powierzchniowa ziarna wyraża się równaniem:

$$E_p = \gamma_s \Delta S \quad (3.5)$$

gdzie: E_p – całkowita energia powierzchniowa ziarna, J,
 γ_s – energia powierzchniowa (specyficzna) materiału, J/m²,
 ΔS – powierzchnia ziarna, m².

Energię powierzchniową wybranych materiałów podano w tabeli 3.2.

Jeżeli rozdrabnianie zachodzi według takiego modelu, że cała energia rozdrabniania E_r jest przekształcona na energie naprężeń lokalnych E_n , a następnie na energie powierzchniową E_p tworzących się nowych ziarn, wtedy:

$$E_r = E_n = E_p, \quad (3.6)$$

W takim, idealnym przypadku, (Oka i Majima, 1970; Kelly i Spottiswood, 1982):

$$E_r = 1,23K_v \frac{G_{kr}^2}{E} = \gamma_s \Delta S, \quad (3.7)$$

gdzie: V – objętość ziarna (lub ziarn po rozdrobnieniu), m³,
 E – moduł Younga, N/m²,
 K_v – stała bezwymiarowa.

W rzeczywistości rozpad ziarn jest bardzo skomplikowanym procesem, ponieważ ziarna nie są idealne i nie ulegają rozpadowi w sposób doskonały. Dotyczy to także materiałów, które wyglądają na idealne, na przykład monokryształy, metale czy szkło. Wynika to z tego, że ziarna mają defekty, wtrącenia, spękania i naprężenia. Ciała stałe są zwykle polikrystaliczne w postaci zlepku drobniejszych ziarn. Dodatkowo, energia rozdrabniania zużywana jest nie tylko na utworzenie nowej powierzchni, ale także na naprężenia, spękania i pęknięcia w całej objętości ziarna zwiększających wewnętrzną energię ziarn. Dlatego krytyczne naprężenie rozciągające jest zwykle mniejsze niż dla idealnych ziarn.

Zatem energia rozdrabniania E_r jest zużywana na tworzenie nie tylko nowej powierzchni (E_p), ale również na tworzenie spękań, naprężeń, dźwięku, ciepła i innych efektów (E_x):

$$E_r = \gamma_s \Delta S_s + E_x. \quad (3.8)$$

Według Fuerstenaua i Abouzeida (2002), w zależności od urządzenia, tylko od 0,1 do 1,0 % energii rozdrabniania jest użyta do tworzenia powierzchni nowych ziarn. Proces energetycznie jest najbardziej efektywny, gdy rozdrabnianiu poddaje się pojedyncze wyizolowane ziarno. Dlatego proponują oni określanie efektywności rozdrabniania rud i surowców jako wartości odniesionej do energii rozdrabniania pojedynczego ziarna.

3.3. Empiryczny opis rozdrabniania ziarn

Dzięki pracom Hukkiego (1975) wiadomo, że od strony empirycznej proces rozdrabniania mechanicznego ziarn można określić ogólnym równaniem różniczkowym

$$dE_O = -C \frac{dd}{d f(d)}, \quad (3.9)$$

gdzie:

dE_O – przyrost specyficznej (przypadającej na jednostkę masy) energii rozdrabniania, zwanej także energią jednostkową lub specyficzną,

C – stała,

$f(d)$ – funkcja zależna od wielkości ziarna d ,

dd – zmiana rozmiaru ziarna.

Znak minus w równaniu (3.9) oznacza, że w trakcie rozdrabniania rozmiar ziarna maleje.

Związek pomiędzy energią rozdrabniania E_r a energią specyficzną E_0 ma zatem postać

$$E_O = \frac{E_r}{m} = \frac{E_r}{\rho V} = \frac{6E_r}{\rho \pi d^3}, \quad (3.10)$$

gdzie:

E_r – energia rozdrabniania, J,

E_0 – energia specyficzna, J/kg,

m – masa materiału poddawanego rozdrabnianiu, kg,

d – rozmiar (średnica) ziarna, m,

V – objętość ziarna, m³.

Jest to równanie ogólne i dotychczas nie jest znana dokładna matematyczna postać funkcji $f(d)$.

Równanie (3.9) można jednak zapisać w innej, uproszczonej, postaci (Walker, 1937)

$$dE_O = -C \frac{dd}{d^n}, \quad (3.11)$$

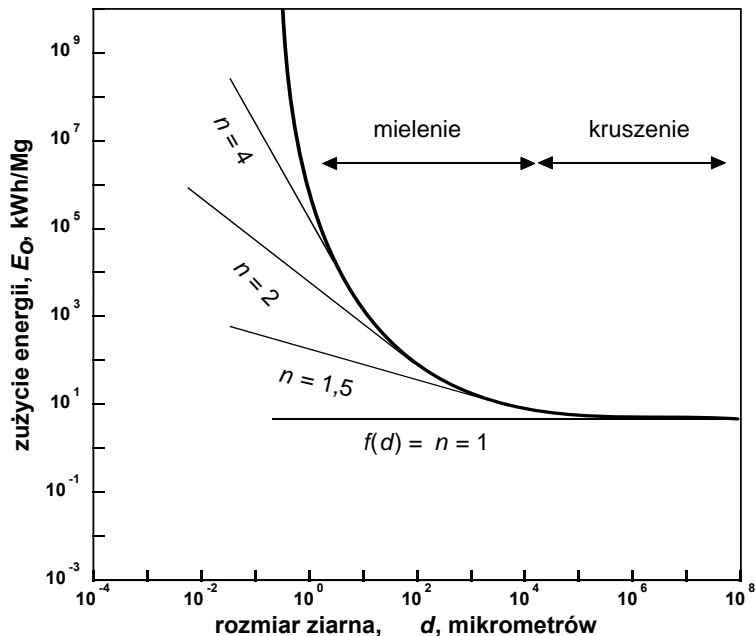
czyli zastąpić $f(d)$, w pewnych zakresach rozmiaru ziarn, stałą n .

Gdy $n = 1$, całkowanie równania (3.11) prowadzi do zależności

$$K_K \ln \frac{D}{d} = E_0 = \frac{E_r}{m} = \frac{E_r}{\rho V}, \quad (3.12)$$

lub

$$E_r = \rho V K_K \ln \frac{D}{d} \quad (3.13)$$



Rys. 3.9. Zależność pomiędzy energią jednostkową rozdrabniania E_0 a rozmiarem rozdrabnianych ziarn. Na rysunku pokazano miejsca stosowalności równań Kicka ($n = 1$), Bonda ($n = 1,5$) i Rittingera ($n = 2$)

w których:

d – średni rozmiar ziarna po rozdrobnieniu, m,

D – średni rozmiar ziarna przed rozdrobnieniem, m,

K_K – stała Kicka, J/kg (druga, oprócz n , stała rozdrabniania; stałe te można nazwać stałymi rozdrabniania).

Równanie (3.13) jest nazywane zależnością Kicka (1885), mówiącą, że energia rozdrabniania E_r , przy stałym stopniu rozdrobnienia, czyli stałej wartości D/d , jest proporcjonalna do objętości rozdrabnianego materiału. W przypadku operowania frakcjami (klasami ziarnowymi), jako wartości d oraz D musi się użyć średnich rozmiarów. Ze względu na fakt, że przy $n = 1$ energia rozdrabniania jest proporcjonalna do objętości rozdrabnianego materiału, średni rozmiar ziarn powinien być liczony w oparciu o średnie „objętościowe” (lub masowe), czyli jako funkcje d^3 lub D^3 , stosując zależność:

$$d_{sr} = d_{63} = \sum_{i=1}^n (g_i d_i^3)^{1/3}, \quad D_{sr} = D_{63} = \sum_{i=1}^n (g_i D_i^3)^{1/3} \quad (3.14a)$$

Opierając się na idei tzw. ziarn energetycznie równoważnych Sokołowskiego (1995, 1996) istnieje także możliwość zastosowania innego równania:

$$\ln d_{sr} = \sum_i g_i \ln d_i, \quad \ln D_{sr} = \sum_i g_i \ln D_i \quad (3.14b)$$

lub równania

$$d_{sr} = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{d_i^{n-1}}} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad D_{sr} = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{D_i^{n-1}}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (3.14c)$$

z tym, że w równaniu (3.14c) za n należy wstawić liczbę nieco większą od 1 na przykład 1,001, gdyż inaczej równanie to traci sens. Liczbowe wartości średnich d oraz D , uzyskiwane za pomocą równań (3.14a) i (3.14c) są różne, a praktycznie identyczne są wartości liczbowe d_{sr} oraz D_{sr} uzyskiwane za pomocą równań (3.14b) i (3.14c).

Użyte w równaniach (3.14) symbole mają następujące znaczenie:

d_{sr} – średni rozmiar (średnica) rozdrobnionego materiału składającego się z różnych ziarn (frakcji),

d_{63} – średni rozmiar (średnica) rozdrobnionego materiału składającego się z różnych ziarn (frakcji) liczony według wzorów stosowanych przy obliczaniach średnich rozmiarów w inżynierii chemicznej (np. Pacek et al., 1998),

D_{sr} – średni rozmiar (średnica) materiału uziarnionego przeznaczanego do rozdrabniania (nadawy) składającego się z ziarn (frakcji),

D_{63} – średni rozmiar (średnica) materiału uziarnionego przeznaczanego do rozdrabniania (nadawy) składającego się z ziarn (frakcji) liczony według wzorów stosowanych przy obliczaniach średnich rozmiarów w inżynierii chemicznej (np. Pacek et al., 1998),

g_i – udział masowy ziarn (frakcji) o wymiarach d_i ,

i – numer ziarna (frakcji).

Dla $n = 2$, po całkowaniu, zależność Walkera staje się równaniem

$$E_0 = K_R \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right), \quad (3.15)$$

równoważnym równaniu Rittingera (1857)

$$E_r = K_R^* \Delta S = K_R^* (S_d - S_D), \quad (3.16)$$

ponieważ

$$E_r = E_0 m = K_K \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) \rho V = K_R \left(\frac{V}{d} - \frac{V}{D} \right) \cong \sim K_R \rho (K_a S_d - K_b S_D) = K_R^* S_D - K_c$$

gdzie K_R , K_R^* , K_a , K_b są stałymi o odpowiednich wymiarach. K_R wyraża się w Jm/kg podczas gdy K_R^* w J/m².

Zatem, zgodnie z hipotezą Rittinger, energia rozdrabniania E_r jest proporcjonalna do wielkości nowo utworzonej powierzchni.

Całkowanie równania (3.11) dla $n = 1,5$ prowadzi do równania

$$E_0 = K_B \left(\frac{1}{d^{0,5}} - \frac{1}{D^{0,5}} \right), \quad (3.17)$$

w którym K_B jest stałą o wymiarze Jm^{0,5}/kg.

Równanie (3.17), zwane jest także równaniem Bonda (1952), przy czym w ujęciu Bonda d jest rozmiarem oczka sita, przez które przechodzi 80% ziarn produktu, a D jest wyznaczane tak samo, ale dla nadawy. Sokołowski (1995, 1996), w oparciu o tzw. model ziarn energetycznie równoważnych, wyprowadził ogólne równanie na średnie wartości d oraz D , podane już jako równanie (3.14c). Dla rozdrabniania opisywanego hipotezą Bonda ($n=1,5$) mają zatem one postać:

$$d_{sr} = d_{3, 5/2} = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{d_i^{0,5}}} \right)^2, \quad D_{sr} = D_{3, 5/2} = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{D_i^{0,5}}} \right)^2 \quad (3.17b)$$

Określenia $d_{3, 5/2}$ oraz $D_{3, 5/2}$ biorą się stąd, że w inżynierii chemicznej formuły do wyznaczania średnich średnic (a jest ich nieskończenie wiele) zostały usystematyzowane w oparciu o wyrażenie:

$$d_{xy} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n N d_i^x}{\sum_{i=1}^n N d_i^y} \right)^{1/(x-y)}, \quad (3.17c)$$

podane także przez Paceka et al., 1998, wywodzące się po części z pracy Sautera (1928), gdzie x oznacza do jakiej potęgi zostało podniesione d_i w liczniku wyrażenia a y oznacza do jakiej potęgi zostało podniesione d_i w mianowniku wyrażenia, a N oznacza liczbę sferycznych ziarn, kropeł czy też pęcherzyków. Jeżeli chce się stosować do obliczeń nie liczbę obiektów, a frakcje o odpowiednim ułamku masowym g_i , wtedy wzór ten przekształca się do (Kowalczyk, 2008):

$$d_{xy} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{d_i^{3-x}}}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{d_i^{3-y}}} \right)^{1/(x-y)} \quad (3.17d)$$

Zatem dla $x = 3$ oraz $y = 5/2$ wzór (3.17d) staje się identyczny ze wzorem (3.17b) wyznaczonym ze wzoru (3.14c) przy $n = 1,5$. Stąd wzory (3.17b) na d_{sr} oraz D_{sr} mają symbole $d_{3, 5/2}$ oraz $D_{3, 5/2}$.

Wartości stałej rozdrabniania K dla $n = 1,5$ dla wybranych skał, za Sokołowskim (1995), przytoczono w tabeli 3.5. Dla podkreślenia, że stała K została obliczona dla $d_{3, 5/2}$ oraz $D_{3, 5/2}$ a nie dla d_{80} i D_{80} , została onaznaczona jako K_o nie jako K_B .

Tabela 3.5. Wskaźniki energii rozdrabniania K_o dla wybranych skał wyznaczone przez Sokołowskiego (1995) dla rozdrabniania swobodnego udarowego według równania Bonda (3.17) ($n = 1,5$) dla d_{sr} oraz D_{sr} wyznaczone z równania (3.17b)

Material	Rodzaj skały	Stała K_o Jmm ^{0,5} /kg
1	2	3
Dolomit Piszczowice	osadowa	2100
Granit Borów	magmowa	2600
Granit Graniczna	magmowa	2900
Granit Strzegom	magmowa	3000
Dolomit Odrzychowice	osadowa	3900
Granit Strzelin	magmowa	4200
Marmur (Biała Marianna)	metamorficzna	4700
Wapień Morawica	osadowa	5000
Dolomit Dubie i Jaźwica	osadowa	5050
Szarogłaz Kłodzko	osadowa	6600
Gabro Słupiec	magmowa	7000
Melafir Czarny Bór i Grzędy	magmowa	7600
Gnejs Doboszowice	metamorficzna	8050
Melafir Borówno A	magmowa	8200
Serpentyn Nasławice	metamorficzna	8400
Kwarcyt	osadowa	9000
Bazalt Gracze	magmowa	9650
Amfibolit Ogorzelec	metamorficzna	10300

W literaturze jest wiele prac, w których wyznaczano stałe rozdrabniania na podstawie ujęcia Bonda, przyjmując, że $d = d_{80\%}$ i $n = 1,5$, ale nie były to stałe K_B , gdyż miały one wymiar J/Mg (czyli energii specyficznej), a nie $Jm^{0,5}/Mg$, jak to wymaga podejście Bonda.

Na podstawie równania Walkera (równanie 3.11) można wyprowadzić inne zależności, w tym Rebindera dla $n = 2,5$ oraz Bracha dla n pomiędzy 1 i 2. Według ustaleń Hukkiego (1961) i jego wykresu pokazanego na rysunku 3.9 można stwierdzić, że do energetycznego opisu rozdrabniania należy stosować odpowiednie równanie, zależne od wielkości ziarn otrzymywanych po rozdrabnianiu. Dla grubych ziarn stosuje się zależność Kicka, dla średnich zależność Bonda, a dla drobnych zależność Rittingera.

Inne, bardziej uniwersalne podejście do opisu energetyki rozdrabniania zaproponował Malewski (1990). Wykazał on, że nie jest konieczne przyjmowanie stałej wartości parametru n , lecz że można go obliczyć, oprócz drugiego parametru rozdrabniania, nazwijmy go K_M , z pomiaru energii rozdrabniania i składu ziarnowego nadawy oraz produktów rozdrabniania. Pomiar E_0 wykonano za pomocą specjalnego dwuwahadłowego aparatu. Wychodząc z ogólnego empirycznego równania na specyficzną energię rozdrabniania Walkera E_0 , scałkowanego dla $n = 1$ i innych wartości n , a zapisanego w formie

$$E_0(d, D) = K_M \left(\frac{1}{d^{n-1}} - \frac{1}{D^{n-1}} \right) \text{ dla } n \neq 1; \quad E_0(d, D) = K_M \log(D/d) \text{ dla } n = 1, \quad (3.18)$$

dokonano obliczeń E_0 na podstawie macierzy:

		wielkość ziarn nadawy					
		$i \setminus j$	0	1	2	...	
$E_0 =$	wielkość	0	0	0	0	0	$f(D_0)$
	ziarn	1	$E^*(d_1, D_0)$				$f(D_1)$
	produktów	2	$E^*(d_2, D_0)$	$E^*(d_2, D_1)$			$f(D_2)$
	:	$f(D_{...})$
	m	$E^*(d_m, D_0)$	$E^*(d_m, D_1)$	$E^*(d_m, D_2)$		0	$f(D_m)$

gdzie:

$E^*(d, D)$ jest zdefiniowane jako $E_0(d, D):f(d, D)$,

$E_0(d, D)$ – energia specyficzna (na jednostkę masy) zużyta na rozdrabnianie próbki o wymiarze początkowym D do wymiaru d ,

E_0 – całkowita specyficzna energia potrzebna do rozdrobnienia nadawy,

$f(d, D)$ – skład ziarnowy produktu rozdrabniania powstałego z rozpadu ziarn o wielkości początkowej D (funkcja częstości, czyli nieskumulowana funkcja opisująca skład ziarnowy),

$i, j = 0, 1, 2, \dots, m$ – numer klasy ziarnowej liczony od wymiarów maksymalnych.

Obliczenia macrycowe były oparte na równaniu

$$E_0 = \sum_i \sum_j E_0(d_i, D_j) f(d_i, D_j) f(D_j) = \sum_i \sum_j E^*(d_i, D_j) f(D_j), \quad (3.19)$$

wynikającym z równania ogólnego

$$E_0 = \int_0^{D_0} \int_0^{d_0} E_0(d, D) dF(d, D) dF(D), \quad (3.20)$$

którym:

d_0 – maksymalny wymiar ziarna po rozdrabnianiu,

D_0 – maksymalny wymiar ziarna przed rozdrobieniem,

$F(d, D)$ – skład ziarnowy produktu rozdrabniania powstałego z rozpadu ziarna o rozmiarze początkowym D (funkcja opisująca krzywą skumulowaną składu ziarnowego).

Wyniki jego badań przedstawiono w tabeli 3.6. Niedogodnością tego ujęcia jest to, że stała K_M nie ma sprecyzowanego wymiaru.

Tabela 3.6. Wartości stałych K_M i n w równaniu (3.18) na energię rozdrabniania dla energii wyrażonej w J/cm^3 . Pomiary w dwuwahadłowym aparacie rozdrabniającym (Malewski, 1990)

Materiał	Stała rozdrabniania K_M	Stała rozdrabniania n
Bazalt	616	1,91
Granit	239	1,76
Wapień	261	1,617

Istnieją inne empiryczne równania wiążące specyficzną energię rozdrabniania oraz rozmiar ziarn i ich dystrybucję. Na przykład korelacyjne równanie Oka i Majimy (1970) ma postać

$$E_0 = K_O (d^{-6/s} - D^{-6/s}), \quad (3.21a)$$

gdzie:

K_O – stała,

s – stała zlinearyzowanego równania składu ziarnowego według funkcji Weibulla (Kelly i Spottiswood, 1982) (tab. 2.19).

Inni autorzy (np. Ahmed et al., 2007 i prace tam cytowane) rozpatrują energię rozdrabniania stosując podejście Charlesa (1957) oparte na zależności:

$$E_0 = CX^\alpha \quad (3.21b)$$

gdzie C jest stałą, X to moduł rozmiarowy, a α to moduł dystrybucji rozmiaru ziarn odczytywane z krzywej składu ziarnowego w układzie wychód skumulowany ziarn przechodzących przez sito od rozmiaru ziarn (obie skale są logarytmiczne). Zależność ta jest

nazywana dystrybucją Gaudina–Schumanna, dla której X jest wartością rozmiaru ziarna dla wychodu 100 % zaś α jest nachyleniem liniowej części prostej. W rozważaniach tych nie bierze się pod uwagę składu ziarnowego nadawy. Nieco bardziej ogólne równanie wiążące energię rozdrabniania i skład ziarnowy zaproponował Stamboliadis (2003), które daje się zredukować do równań Bonda i Rittingera. Jego równanie również nie uwzględnia składu ziarnowego nadawy. Z innych równań warto odnotować równania Rumpfa i współpracowników (1973), określające proces mechanicznego rozdrabniania na podstawie tzw. analizy wymiarowej.

Wszystkie omówione modele empiryczne opisują zatem proces rozdrabniania za pomocą co najmniej dwóch parametrów i są nimi stała rozdrabniania (K_B , K_K , K_R lub K_M), zależna od właściwości rozdrabnianych ziarn, oraz stała n , odnosząca się do obszaru wielkości ziarn, w których zachodzi rozdrabnianie, a który wskazuje, czy energia rozdrabniania jest proporcjonalna do objętości ziarn ($n = 1$), powierzchni ($n = 2$), czy jest pomiędzy tymi obszarami ($n = 1,5$). Jest to pełna analogia do opisu rozdrabniania za pomocą modeli mechano-fizycznych, w których energia zużyta do rozdrabniania zależy od energii powierzchniowej γ_s i wewnętrznej energii objętościowej zależnej od modułu Younga i (lub) jego kombinacji z innymi parametrami charakteryzującymi odporność materiału na działanie sił (liczba Poissona materiału, długość mikrospektań), czyli także co najmniej dwóch stałych.

Należy dodać, że wyznaczone stałe rozdrabniania K mają zawsze pewien rozrzut. Wynika to nie tylko z przyjęcia stałego n , ale także ze statystycznego charakteru procesu rozdrabniania. Oznacza to, że osiągnięcie pełniejszej zgodności danych eksperymentalnych z obliczonymi jest możliwe po uwzględnieniu dodatkowego parametru, jakim może być funkcja rozkładu prawdopodobieństwa procesu (Brożek i inni, 1995).

Rozdrobnienie materiału zarówno pod względem wielkości ziarn nadawy, jak i produktów rozdrabniania opisuje się albo graficznie, za pomocą krzywych składu ziarnowego, albo w formie matematycznej, przedstawiającej ciągłą funkcję matematyczną, zwaną funkcją składu ziarnowego. Skład ziarnowy przedstawiają krzywe częstości (histogram) lub też krzywe rozkładu (krzywe kumulowane), które omówiono dokładniej w p. 2.2.3.2. Z kolei ogólna funkcja matematyczna, opisująca skład ziarnowy, zwana równaniem Fagerholta (1945), ma postać

$$F(x) = Ax^m e^{-Bx^n}, \quad (3.22)$$

gdzie:

x – zmienna wyrażająca stosunek wielkości ziarn d produktu rozdrabniania do średniej arytmetycznej granic klasy nadawy D_0 , czyli $X = d/D_0$,

A, B, m, n – parametry stałe.

Z równania Fagerholta i podobnych (Brożek i współ., 1995) można otrzymać inne zależności, które opisano w tabeli 2.21.

Istnieje także możliwość opisu składu ziarnowego za pomocą funkcji statystycznych, w tym rozkładu normalnego, log-normalnego i innych, ale ich zastosowanie, z powodu słabego dopasowania, jest ograniczone (Kelly i Spottiswood, 1982).

3.4. Inne opisy rozdrabniania

Dla lepszego powiązania efektów rozdrabniania z właściwościami ziarn, nie wyrażonymi jako wartości średnie, lecz w formie dystrybucji, stosuje się matematyczne modele rozdrabniania o różnym stopniu skomplikowania (Brożek i inni, 1995; Lynch, 1977). Jednym z nich jest model macierzowy. Opiera się on na następującym ogólnym równaniu macierzowym

$$\mathbf{p} = \mathbf{U} \mathbf{f}, \quad (3.23)$$

gdzie:

\mathbf{p} – wektor składu ziarnowego produktu rozdrabniania, wyrażony jako macierz ($n \times 1$),
 \mathbf{f} – skład ziarnowy nadawy do rozdrabniania, wyrażony jako macierz ($n \times 1$),
 \mathbf{U} – macierz ($n \times n$), n oznacza liczbę poziomów macierzy, umożliwiającą ilościowy opis procesu rozdrabniania w danym urządzeniu rozdrabniającym.

Jeżeli pojedynczy proces rozdrabniania powtarza się wiele (x) razy w ten sam sposób, to równanie macierzowe przyjmuje postać

$$\mathbf{p} = \mathbf{U}^x \mathbf{f}. \quad (3.24)$$

Jeżeli kolejne rozdrabniania nie są takie same, należy to uwzględnić przez zastosowanie odpowiednich równań (Lynch, 1977). Przykładowe zastosowanie rachunku macierzowego do opisu rozdrabniania pod kątem energii zużywanej do tego procesu opisano już wcześniej, omawiając i przytaczając w tabeli 3.6 wyniki badań Malewskiego (1990). Zainteresowani zastosowaniem modeli matematycznych w procesie rozdrabniania mogą sięgnąć do prac Brożka i innych (1995) oraz Lyncha (1977).

3.5. Kinetyka rozdrabniania

Do opisu kinetyki rozdrabniania można zastosować różne funkcje, ale najbardziej użyteczne są proste równania kinetyczne pierwszego rzędu (Kelly i Spottiswood, 1982; Lynch, 1977; Manlapig i współ., 1979)

$$\frac{dW(d_s)}{dt} = -k(d)W(d_s), \quad (3.25)$$

gdzie:

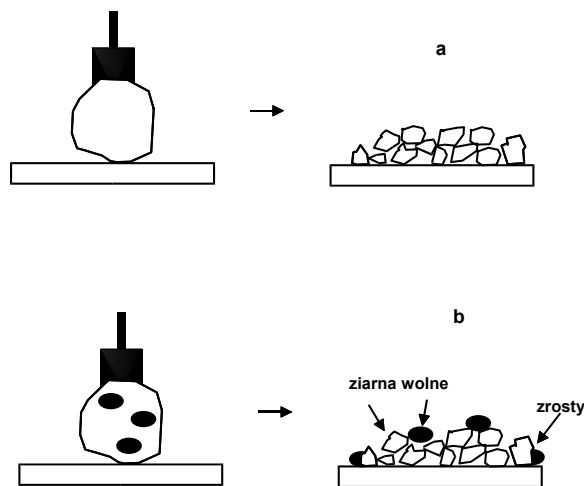
$W(d)/dt$ – masa ziarn o wymiarze d ,

$k(d)$ – stała szybkości rozdrabniania dla ziarna o wymiarze d .

Istnieją także „macierzowe” odpowiedniki tego równania (Lynch, 1977; Horst i Freeh, 1970). Precyzyjny opis kinetyki rozdrabniania z uwzględnieniem składu ziarnowego nadawy i produktów jest skomplikowany. Dokładnie omówiono ten problem w monografii Brożka i innych (1995).

3.6. Analiza procesu rozdrabniania

Mechaniczne rozdrabnianie jest bardzo ważną operacją w przeróbce kopalin, gdyż prawie każdy surowiec, przed poddaniem go separacji, najczęściej jest poddawany temu zabiegowi. Rozdrabnianie może zachodzić jako proces, w którym zmienia się tylko rozmiar ziarn (rys. 3.10a) lub jako proces, w którym – oprócz redukcji rozmiaru ziarn – następuje oddzielenie jednego rodzaju ziarn od innych (rys. 3.10b), czyli uwalnianie. Rozdrabnianie z uwalnianiem można nazwać rozdrabnianiem selektywnym. Z nieselektywnym rozdrabnianiem mamy zawsze do czynienia, gdy operacji poddajemy minerał (rys. 3.11). Rozdrabnianie skał i rud może natomiast być selektywne lub nieselektywne (rys. 3.11).

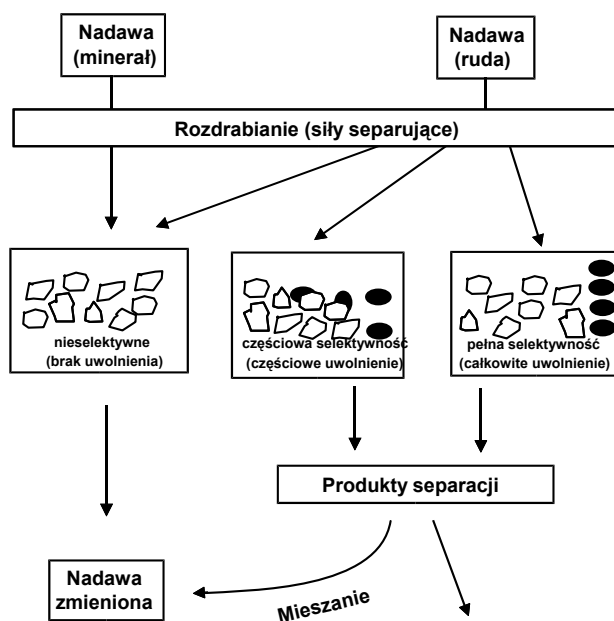


Rys. 3.10. Mechaniczne rozdrabnianie ziarn:

a – nieselektywne, b – selektywne, prowadzące do uwalniania wszystkich lub części ziarn

W sensie ogólnym rozdrabnianie jest takim samym procesem separacji, jak każdy inny rozdział. Ma swoją cechę, czyli parametr główny, którą jest ogólnie pojęta podatność na rozdrabnianie. Podatność na rozdrabnianie, jako pojedynczy parametr, jak dotychczas, nie ma swojej precyzyjnej formuły, ale wiadomo, że jest ona kombinacją modułu Younga (lub jego odpowiedników) oraz energii powierzchniowej. Jako cechę zastępczą można potraktować stałe K i n w empirycznych wyrażeniach na energię rozdrabniania w zależności od wielkości ziarn.

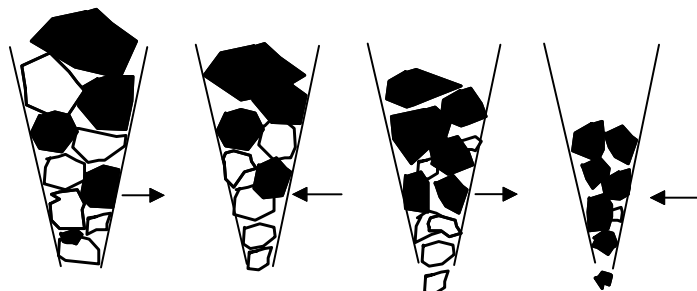
W sensie ogólnym rozdrabnianie jest takim samym procesem separacji, jak każdy inny rozdział. Ma swoją cechę, czyli parametr główny, którą jest ogólnie pojęta podatność na rozdrabnianie. Podatność na rozdrabnianie, jako pojedynczy parametr, jak dotychczas, nie ma swojej precyzyjnej formuły, ale wiadomo, że jest ona kombinacją



Rys. 3.11. Proces rozdrabniania może być selektywny i nieselektywny i prowadzić do otrzymania produktów separacji lub zmienionej nadawy

modułu Younga (lub jego odpowiedników) oraz energii powierzchniowej. Jako cechę zastępczą można potraktować stałe K i n w empirycznych wyrażeniach na energię rozdrabniania w zależności od wielkości ziarn.

Wykorzystując różnice w podatności na rozdrabnianie, można, chociaż w części, doprowadzić do rozdzielenia się składników, czyli na ziarna o różnej wielkości lub o różnym składzie. Tendencje do separowania się ziarn według podatności na rozdrabnianie obserwuje się w wielu urządzeniach rozdrabniających, na co zwrócił uwagę Lynch (1977). Na rysunku 3.12 schematycznie pokazano tendencję białych ziarn do szybszego rozdrabniania i rozdziału w łamaczu szczękowej.

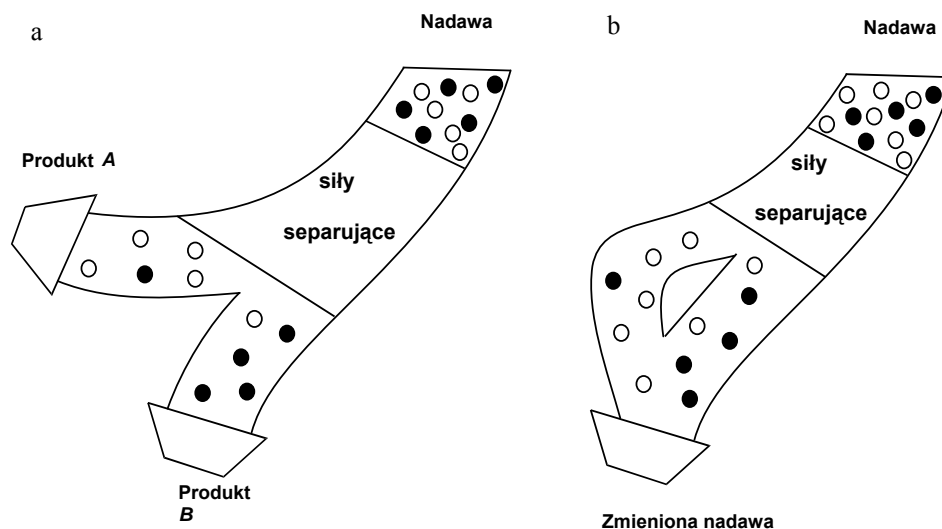


Rys. 3.12. Częściowa separacja występująca w łamaczu szczękowej (wg Lyncha, 1977)

Rozdrabniania nie prowadzi się jednak w pełni jako proces separacji, gdyż – mimo że zachodzi zarówno uwalnianie, jak i przemieszczanie się ziarn w różne miejsca urządzenia rozdrabniającego – nie odbiera się produktów separacji, lecz produkuje się tylko zmienioną nadawę (rys. 3.13). Wynika to z faktu, że w większości procesów rozdrabniania nie wykorzystuje się różnic w podatności na rozdrabnianie, lecz proces prowadzi się radykalnie z nadmiarem sił i energii. Prowadzi to do znacznej redukcji rozmiaru ziarn i uwolnienia składników, ale jednocześnie do mieszania się produktów rozdrabniania. Wyjątkiem są procesy rozdrabniania polegające na selektywnym rozluźnianiu wodą składników zawartych w słabo związanych rudach lub surowcach, zwane także odmywaniem.

Powodem prowadzenia rozdrabniania jako procesu produkcji zmienionej nadawy są słabe lub bardzo słabe siły separujące, podczas gdy siły redukujące i uwalniające ziarna są duże. Tę niedogodność nadrabia się przez poddawanie zmienionej nadawy innemu procesowi separacji, w którym siły separujące są duże.

Przedstawiona odmienność rozdrabniania w stosunku do innych metod separacji nie przeszkadza w analizowaniu tego procesu zarówno pod kątem klasyfikacji, jak i wzbogacania.



Rys. 3.13. Możliwe sposoby realizowania procesu rozdrabniania: a – jako proces separacji, b – jako proces bez separacji, prowadzący do wytworzenia zmienionej nadawy

3.6.1. Rozdrabnianie jako proces klasyfikacji

Analiza dowolnego procesu separacji pod kątem klasyfikacji polega na śledzeniu zachowania się układu pod względem jego parametru głównego, czyli cechy, która determinuje powstawanie produktów separacji. W przypadku rozdrabniania cechą,

która decyduje czy i jak ziarno rozpadnie się na mniejsze części, jest podatność na rozdrabnianie, determinowana modułem Younga i energią powierzchniową rozdrabnianego materiału. Niestety, wartości energii powierzchniowej dla ciał stałych, z powodu trudności pomiarowych, najczęściej nie są dostępne, dlatego do analizy procesu rozdrabniania oraz przewidywania jego efektów stosuje się empiryczne stałe rozdrabniania K i n (równania (3.10)–(3.17)).

Wyznaczanie empirycznych stałych rozdrabniania K i n odbywa się za pomocą testów rozdrabniania. Wartości stałych K i n , otrzymanych na podstawie testów rozdrabniania, będą jednak zależały od urządzenia, w którym prowadzi się testy oraz od sposobu ich prowadzenia.

Jeżeli przeprowadzimy testy rozdrabniania w dowolny sposób i w dowolnym urządzeniu, to wyznaczone stałe K i n będą stałymi rozdrabniania. Jeżeli proces poprowadzimy tak, że na wyniki nie będzie miał wpływu sposób pracy urządzenia, to otrzymamy stałe K i n rozdrabniania w danym urządzeniu (Sokołowski, 1995 – tabela 3.5; Malewski, 1990 – tabela 3.6; Mölling, 1960 – tabela 3.7). Stałe rozdrabniania, niezależne od urządzenia ani od jego warunków pracy, są stałymi idealnego rozdrabniania lub rozdrabniania.

Tabela 3.7. Wartości stałej rozdrabniania K_B dla różnych materiałów (dane według Möllinga, 1960, cytowane przez Kocha i Noworyte, 1992) $n = 1,5$. Stała K_B w $J/(kg \cdot m^{-0,5})$ przeliczona na $m^{2,5}/s^2$ ($J = kg \cdot m^2/s^2$)

Material	Mielenie mokre $K_B, m^{2,5}/s^2$	Mielenie suche $K_B, m^{2,5}/s^2$
Glina	227	303
Gips	243	324
Boksyt	317	422
Fosforyt	358	477
Surowy cement	379	505
Kamień wapienny	459	613
Hematyt	463	617
Węgiel	469	625
Klinkier cementowy	485	647
Kwarc	489	653
Granit	546	728
Łupki glinowe	572	763
Żwir	579	772

W praktyce bardzo często korzysta się z nieco innego podejścia do analizy rozdrabniania. Jest to specjalna procedura zaproponowana przez Bonda, opiera się ona na wyznaczeniu energii potrzebnej do rozdrobnienia odpowiedniej próbki do odpowiednich rozmiarów. Energia potrzebna do rozdrobnienia próbki materiału według procedury Bonda nazywa się indeksem (wskaźnikiem) rozdrabniania lub *work index*, a typowe wartości tego indeksu podano w tabelach 3.7 i 3.8. Indeks rozdrabniania podaje się w jednostce energii na jednostkę masy, czyli w J/g, albo w jednostkach równoważnych: kWh/Mg lub $\text{m}^{2.5}/\text{s}^2$, podczas gdy K_B ma wymiar $\text{Jm}^{0.5}/\text{kg}$.

Metoda Bonda jest porównawczą metodą empiryczną. Ma ona swoje uzasadnienie teoretyczne, gdyż opiera się na ogólnym równaniu rozdrabniania Bonda (równanie (3.17)), dla którego $n = 1,5$. W tej metodzie równanie Bonda zapisuje się w postaci

$$E_0 = 10W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80}}} \right), \quad (3.26)$$

gdzie:

- $10W_i$ – inaczej zapisana stała rozdrabniania z równania Bonda ($K_B = 10W_i$), dla $d_{80} = 100 \mu\text{m}$ i $D_{80} = \infty$.
- d_{80}, D_{80} – wymiar oczka sita, przez które przechodzi 80% danej grupy ziarn, odpowiednio dla produktu i nadawy.

Stała W_i , zwana wskaźnikiem rozdrabniania, jest zdefiniowana jako praca rozdrabniania jednostki masy danego ciała od wymiaru nieskończenie dużego do rozmiaru $100 \mu\text{m}$, gdyż

$$W_i = E(\infty \rightarrow 100) = 10W_i \left(\frac{1}{\sqrt{100}} - \frac{1}{\sqrt{\infty}} \right). \quad (3.27)$$

Tabela 3.8. Wybrane indeksy rozdrabniania Bonda dla różnych materiałów (według Willsa, 1985)

Materiał	Indeks rozdrabniania W_i kWh/krótką tonę USA	Materiał	Indeks rozdrabniania W_i kWh/krótką tonę USA
Baryt	4,73	wapień	12,74
Boksyt	8,78	węgiel	13,00
Fluoryt	8,91	kwarc	13,57
Kwarcyt	9,58	granit	15,13
Żelazokrzem	10,01	grafit	43,56
Dolomit	11,27	szmergiel	56,70

Tabela 3.9. Wybrane indeksy rozdrabniania Bonda dla różnych materiałów. Dane zaczerpnięte z pracy Lowrisona (1979), cytowane również przez Sokołowskiego (1995)

Materiał	Indeks rozdrabniania W_i kWh/krótką tonę USA	Materiał	Indeks rozdrabniania W_i kWh/krótką tonę USA
Marmur	4–12	ruda ołowiu	13
Gips	7	szkło	14
Boksyt	10	hematyt	14
Granit	11	wapień	14
Magnetyt	11	klinkier	15
Kwarcyt	11	kwarc	15
Piaskowiec	11	łupek	16
Żuzel	11	bazalt	19
Skaleń	12	SiC	29
Magnezyt	12	korund	33
Dolomit	13		

W oryginalnych pracach Bonda W_i jest wyrażone w kilowatogodzinach (kWh) na krótką tonę amerykańską, czyli na 0,907 Mg.

Procedura Bonda jest skomplikowana i czasochłonna, dlatego w literaturze opisano wiele jej modyfikacji. Czasami przedstawia się zużycie energii rozdrabniania w zależności od stopnia rozdrobnienia (tabela 3.10).

Tabela 3.10. Zużycie energii na rozdrabnianie w różnego typu kruszarkach z uwzględnieniem stopnia rozdrobnienia (dane z pracy Mokrzyckiego, 1981)

Rodzaj kruszarki	Stopień rozdrabniania	Zużycie energii MJ/Mg
Szczękowa	od 3 do 4 (maks. 8)	1,1–4,7
Stożkowa (rozdrabnianie grube)	od 3 do 4 (maks. 8)	0,4–4,7
Stożkowa (rozdrabnianie średnie)	od 4 do 7 (maks. 15)	1,8–9
Walcowa	od 3 do 4	1,3–4,7
Młotkowa	od 10 do 30 (maks. 40)	2,2–5,4
Odrzutowa	od 20 do 50 (maks. 60)	2,2–7,9

Jeżeli w nadawie są ziarna o różnej podatności na rozdrabnianie, to istnieje możliwość pełniejszego opisu procesu rozdrabniania jako klasyfikacji, przez wyznaczanie

i wykreślanie zależności uzysku, wychodu czy zawartości frakcji ziarnowych od wartości cechy, czyli np. wskaźnika K przy stałym n .

3.6.2. Rozdrabnianie jako proces wzbogacania

Rozdrabnianie jest procesem separacji i dlatego można go opisywać jako wzbogacanie lub klasyfikację. W przypadku analizy procesu rozdrabniania pod kątem wzbogacania nie jest ważne, co jest cechą główną procesu, ale niezbędna jest informacja o produktach separacji. Gdy rozdrabnianie jest nieselektywne i polega tylko na pomniejszeniu wielkości ziarna, powstaje jeden produkt w postaci rozdrobnionej zmiennej nadawy. Rozdrabnianie można wtedy charakteryzować przez stopień rozdrobnienia, który jest zdefiniowany jako

$$I = \text{stopień rozdrobnienia} = \frac{D}{d} = \frac{\text{rozmiar ziarn przed rozdrobnieniem}}{\text{rozmiar ziarn po rozdrobnieniu}}, \quad (3.28)$$

gdzie:

D – cały zbiór ziarn nadawy,

d – cały zbiór ziarn produktu rozdrabniania.

Mogą to być wartości średnie, modalne, maksymalne, minimalne, d_{50} (D_{50}) lub d_{80} (D_{80}), jak w procedurze Bonda. Stopień rozdrabniania zależy zatem także od procedury zastosowanej do wyznaczania charakterystycznej wielkości ziarn d i D . Gdy za produkt uzna się poszczególne klasy ziarnowe zmienionej nadawy, wtedy do scharakteryzowania rozdrabniania można użyć zależności określającej wychód danej klasy ziarnowej lub zawartość wybranego składnika od wielkości ziarna w produkcie. Krzywe składu ziarnowego są zatem formą opisu rozdrabniania jako procesu wzbogacania w poszczególne klasy ziarnowe. Przykładowe krzywe składu ziarnowego pokazano na rysunku 3.14a, b.

W przypadku rozdrabniania selektywnego, prowadzącego do rozdzielania różnych ziarn, czyli ich uwalniania, za produkt rozdrabniania można także uznać uwolnione ziarna wybranego składnika, które powstały w tym procesie, mimo że nie zostały one fizycznie odseparowane. Wtedy rozpatrywanie procesu rozdrabniania jako procesu separacji sprowadza się do analizy tego procesu jako procesu uwalniania. Do opisu uwalniania często stosuje się pojęcie stopnia uwolnienia, które definiuje się jako

$$L = \varepsilon_L = \text{stopień uwolnienia} = \frac{\text{masa wolnych ziarn rozpatrywanego składnika}}{\text{masa składnika w nadawie}} 100\%. \quad (3.29)$$

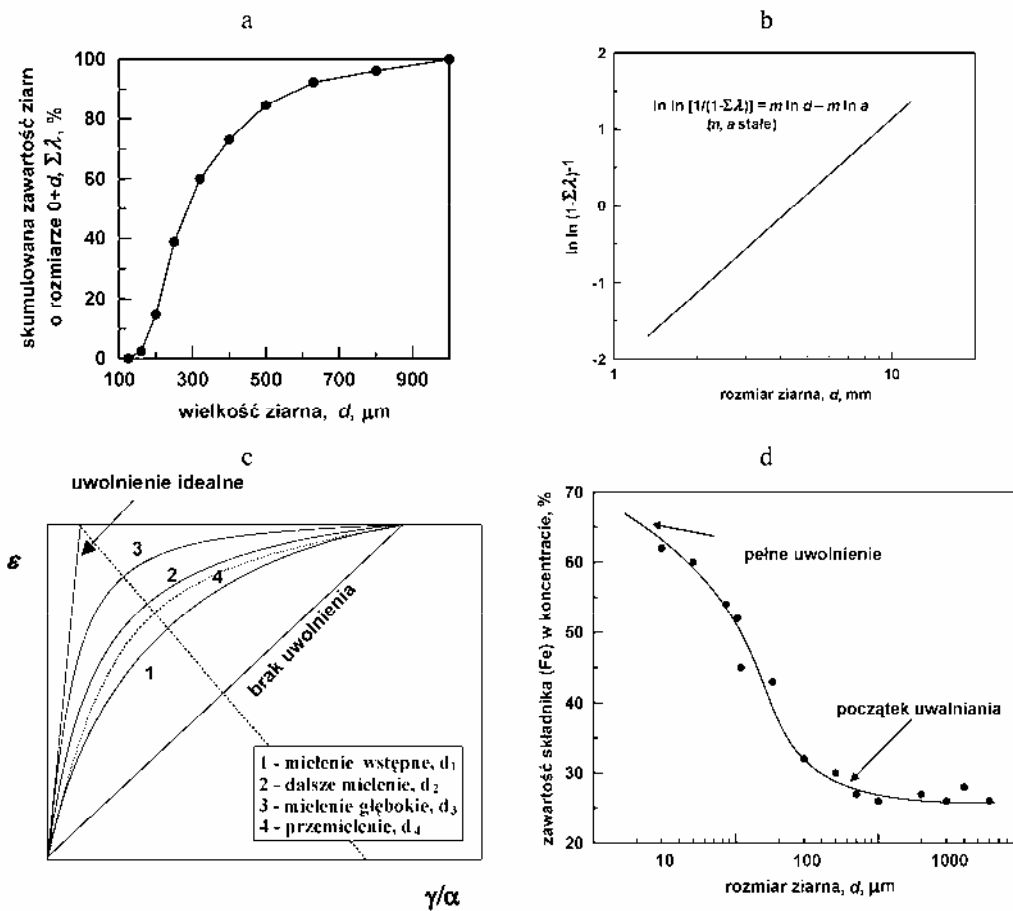
Stopień uwolnienia jest uzyskiem ε wolnych ziarn danego składnika nadawy w „produkcje” wolnych ziarn. Ponieważ w zmienionej nadawie możemy wyróżnić dwa składniki (rozpatrywany składnik i reszta składników) i dwa produkty (wolne ziarna rozpatrywanego składnika i pozostałe ziarna), wychód (γ) uwolnionych ziarn będzie więc masą uwolnionych ziarn rozpatrywanego składnika podzieloną przez masę pozostałych ziarn w nadawie $\times 100\%$. Zawartość rozpatrywanego składnika w nadawie α oblicza się jako stosunek masy uwolnionych ziarn składnika do masy całej nadawy $\times 100\%$, a całkowita ilość czystego minerału w produkcie λ , zawierającym czysty minerał, wynosi 100% . W celu przybliżenia pojęć wychodu, uzysku i zawartości w procesach rozdrabniania z uwalnianiem rozpatrzmy następujący przykład.

Załóżmy, że rozdrobiono bryłkę mineralną o masie 120 g , która zawierała 50 g hematytu, resztę stanowił kwarc. W wyniku rozdrabniania uzyskano 30 g uwolnionych ziarn hematytu, 25 g wolnych ziarn kwarcu, reszta była w postaci zrostów. Wychód uwolnionych ziarn hematytowych wynosił zatem $\gamma = (30/120) \times 100\% = 25\%$. Zawartość hematytu w nadawie wynosiła $\alpha_{\text{hematytu}} = (50/120) \times 100\% = 41,7\%$. Uzysk hematytu w wolnych ziarnach, czyli uwolnienie, wynosił $\varepsilon = (30/50) \times 100\% = 60\%$. Uzysk hematytu w uwolnionych ziarnach można także obliczyć na podstawie znanego równania $\varepsilon = (\lambda/\alpha)\gamma = 100\%/41,7\% \times 25\% = 60\%$, gdzie $\lambda = 100\%$, ponieważ zawartość hematytu w wolnych ziarnach wynosiła 100% .

W wyniku rozdrabniania otrzymuje się ziarna o różnych rozmiarach. Gdy uwalnianie rozpatruje się w zależności od rozmiaru ziarn, wtedy stopień uwolnienia L , czyli ε_L , określa się dla poszczególnych klas ziarnowych. W tym celu rozdrobioną nadawę poddaje się odpowiednim separacjom, ale muszą one być na tyle dokładne, aby mogły spełnić rolę metody analitycznej. Do nich można zaliczyć metody flotacyjne, magnetyczne, grawitacyjne i inne, a także analizy mikroskopowe. Następnie sporządza się odpowiednie zależności w celu przedstawienia i określenia uwolnienia. Zależności te mogą przedstawiać stan uwalnianego składnika (uzysk, wychód, zawartość) lub ich kombinację, np. w odniesieniu do rozmiaru ziarn. Wielkości te mogą także być odniesione do ziarn uwolnionych i ich zrostów, czyli do wszystkich ziarn nadawy (z wyjątkiem uwolnionych ziarn płonnych), i traktowane jako funkcja wielkości ziarn. Dla przykładu na rysunkach 3.14c–d pokazano dwa wykresy opisujące proces rozdrabniania prowadzący do uwalniania.

Na rysunku 3.14c przedstawiono wyniki wzbogacania zmienionej nadawy metodą flotacji w postaci uzysku uwalnianego składnika w koncentracie ε_i od wychodu koncentratu, w zależności od wielkości powstających ziarn, regulowanych rodzajem rozdrabniania. Parametrem zmieniającym rozmiar ziarn może być także czas mieleńia. Należy zauważyć, że ε_i na rysunku 3.14c nie jest stopniem uwolnienia, gdyż dotyczy koncentratu zawierającego także zrosty, ε_L dotyczy natomiast produktu zawierającego tylko czyste ziarna. Najlepsze uwolnienie uzyskuje się wtedy, gdy krzywa wzbogacalności, w tym przypadku Della, jest maksymalnie wypukła. Z kolei na rysunku 3.14d pokazano zależność zawartości uwalnianego składnika w koncen-

tracie od wielkości ziarna rudy żelaza określoną metodą wzbogacania magnetycznego. Początek uwalniania się ziarn można rozpoznać po tym, że krzywa zaczyna rosnąć wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziarn. Pełne uwolnienie jest wtedy, gdy koncentrat zawiera tylko czysty rozpatrywany składnik. Można także użyć innych krzywych wzbogacania lub ich elementów, w powiązaniu z wielkością ziarn powstałych w wyniku rozdrabniania.



Rys. 3.14. Rozdrabnianie bez uwalniania opisuje się za pomocą krzywych składu ziarnowego, np.:
 a – krzywa rozkładu, b – krzywa Rosina–Rammlera,
 rozdrabnianie z uwalnianiem natomiast za pomocą krzywych separacji, np. flotowalności Della (c)
 lub krzywą jakości koncentratu zawierającego zrosty i wolne ziarna rozpatrywanego składnika
 od wielkości ziarn rozdrobnionej nadawy (d)

Zagadnienie uwalniania było teoretycznie rozpatrywane przez wielu badaczy. Wśród nich należy wymienić modele Gaudina (1939), Bodzionego (1965), Wiegela

(1976) oraz Kinga (1965). Istnieją także teoretyczne równania określające stopień uwolnienia (uzysku) w zależności od wielkości rozdrobnionych cząstek oraz od wielkości ziarna mineralnego i ich zawartości w rudzie (Wiegel, 1967).

W podsumowaniu można stwierdzić, że rozdrabnianie, z punktu widzenia wzbogacania, opisywane jest za pomocą podstawowych pojęć stosowanych we wzbogacaniu, czyli uzysku, wychodu i zawartości oraz kombinacji tych wielkości, w odniesieniu do wielkości ziarna powstającego w procesie. W przypadku rozdrabniania bez uwalniania proces najlepiej określają krzywe składu ziarnowego (częstości, rozkładu, linearyzowane itp.), natomiast rozdrabnianie z uwalnianiem za pomocą krzywych uwalniania w formie stopnia uwolnienia od wielkości ziarn lub wielkości zależnych od stopnia uwolnienia determinowanych zastosowaną metodą wyznaczania uwolnienia.

3.7. Urządzenia stosowane do rozdrabniania

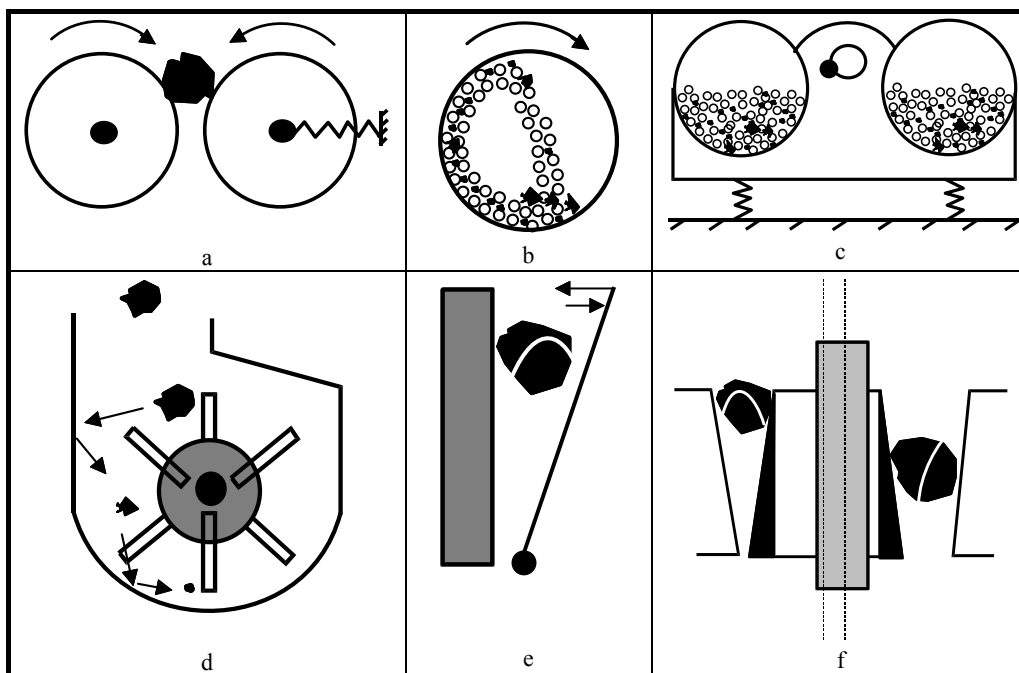
Rozdrabnianie prowadzi się w kruszarkach i młynach. Kruszenie dotyczy ziarn większych niż około 50–150 mm. Do kruszenia wstępnego twardych materiałów stosuje się kruszarki szczękowe i stożkowe. Do kruszenia średniej wielkości ziarn stosuje się, oprócz wspomnianych kruszarek szczękowych i stożkowych, także kruszarki walcowe. Drobniejsze ziarna kruszy się w kruszarkach stożkowych, walcowych, młotkowych, dezintegratorach, a także w gniotownikach i kołogniotach.

Mielenie odbywa się w młynach, zwykle kulowych. Do mielenia stosuje się także kołognioty i młyny wahadłowe. Kruszenie odbywa się na sucho, natomiast mielenie zwykle na mokro. Mielenie na mokro ma przewagę nad mieleniem na sucho, gdyż wymaga niższych nakładów energii (tabela 3.7). Dodatkowo, zużycie energii rozdrabniania można regulować przez stosowanie odczynników chemicznych.

Z mieleniem związany jest także efekt Rebintera (1928; 1948), polegający na możliwości pojawienia się minimum energii rozdrabniania przy pH zerowego ładunku elektrycznego powierzchni materiału, a także aktywacja mechaniczna (Balaz, 1997; Ficeriova i Balaz, 1998), objawiająca się zmianą chemicznej reaktywności ziarn silnie naprężonych w wyniku rozdrabniania.

Uproszczone schematy urządzeń rozdrabniających przedstawiono na rysunku 3.15, a w tabeli 3.11 – dominujący sposób rozdrabniania we wspomnianych urządzeniach rozdrabniających.

Każde urządzenie rozdrabniające ma swoją specyfikę i dlatego opis ich działania oraz przebieg rozdrabniania jest inaczej analizowany. W literaturze można znaleźć szczegółowe opisy pracy poszczególnych urządzeń.



Rys. 3.15. Wybrane urządzenia do rozdrabniania: a – kruszarka walcowa, b – młyn kulowy, c – młyn wahadłowy, d – kruszarka młotkowa, e – łamacz szczękowy, f – kruszarka stożkowa



a



b

Rys. 3.16. Laboratoryjne młynki kulowych o różnej budowie i wydajności, a) 5 dm³, b) 1 dm³



Rys. 3.17. Laboratoryjne kruszarki stożkowe (a) i laboratoryjny dezintegrator palcowy (b)

Tabela 3.11. Sposoby rozdrabniania w różnych urządzeniach

Urządzenie rozdrabniające	Dominujący sposób rozdrabniania	Dodatkowy sposób rozdrabniania
Kruszarka szczękowa	zgniatanie	łamanie, ścieranie
Kruszarka stożkowa	zgniatanie	łamanie, ścieranie
Kruszarka walcowa	zgniatanie	
Gniotownik	zgniatanie ze ścieraniem	
Dezintegrator	swobodne uderzanie	
Kruszarka młotkowa	swobodne uderzanie	
Młyn kulowy	uderzanie kul	ścieranie

Młyny mogą być wypełnione różnymi mielnikami (kule, cylpepsy, pręty) (rys. 3.18a), a nawet bryłami rudy (rys. 3.18b).



a



b

Rys..2.18. Mielniki: a) kule, cylpepsy i pręty, b) bryły rudy

Literatura

- Ahmed H.A.M., Al-Maghrabi M-N.N., Hafez G.S.A., 2007. Ocena energii rozdrabniania składników cementowych – Energy assessment in mixture grinding of cement raw materials, *Inżynieria Mineralna*, v. 8, nr 1(19) 2007.
- Balaž P., 1997. *Mechanical activation in processes of extractive metallurgy*, Veda, Bratislava.
- Bodziony J., 1965. *Application of integral geometry methods to problems in mineral liberation*, Bulletin de l'Academie Polonise des Sciences, Series des Sciences Techniques, Vol. XIII, No. 9 (459–469); No. 10 (513–519).
- Bond F.C., 1952. *The third theory of comminution*, Trans. AIME/SME, 193, 484–494.
- Brach I., 1963. *Podstawowe problemy w procesach rozdrabniania minerałów*, Ośrodek Wydawniczy IOMB, Warszawa.

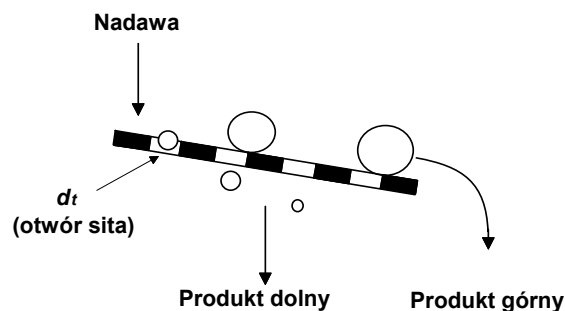
- Brożek M., Mączka W., Tumidajski T., 1995. *Modele matematyczne procesów rozdrabniania*, Wydawnictwo AGH, Kraków.
- Charles, R.J., 1957. *Energy-size reduction relationship in comminution*, Trans. SME/AIME, 208, 80-88.
- Cortel A.H., 1964. *The mechanical properties of matter*, Wiley, New York.
- Drzymała J., 1994. *Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Sci., 50, 143-185.
- Fagerholt B., 1945. *Particle size distribution of products ground in a tube mill*, VI Int. Min. Proc. Congr., Cannes, 87-114.
- Ficeriova J., Balaz P., 1998. *Influence of mechanical activation on leaching of gold and silver from sulphidic minerals*, Fizykochem. Prob. Mineralugii, XXXV Sympozjum, 53-60.
- Fuerstenau, D.W., Abouzeid, A.-Z.M., 2002. *The energy efficiency of ball milling in comminution*, Int. J. Miner. Process., 67, 161-185
- Gaudin A.M., 1939. *Principles of mineral dressing*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Griffith A.A., 1921. *Phenomena of rupture and flow in solids*, Phil. Trans. Roy. Soc. London A., 222, 163-198.
- Horst H., Freeh J., 1970. *Mathematical modelling applied to analysis and control of grinding circuits*, AIME Annual Meeting, Salt Lake City, paper 75-B-322.
- Hukki R.T., 1961. *Proposal for a solomonic settlement between the theory of von Rittinger*, Kick and Bond, Trans. AIME/SME, 220, 403-408.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York.
- Kick F., 1885. *Das Gesetz der Proportionalen Widerstande und seine Anwendung*, Leipzig.
- King R.P., 1975. *A quantitative model for mineral liberation*, J. South Afr. Inst. Mining and Metallurgy, 76, special issue.
- Koch R., Noworyta A., 1992. *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa.
- Kowalczyk, 2008, dane niepublikowane.
- Lipczyński J., Okołowicz M., Olczak S., 1984. *Tablice fizyczne, chemiczne i astronomiczne*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
- Lowrison G.C., 1979. *Crushing and grinding*, Butterworths, London.
- Lynch A.J., 1977. *Mineral crushing and grinding circuits*, Developments in Mineral Processing, 1, Elsevier, Amsterdam.
- Malewski J., 1990. *Modelowanie i symulacja systemów wydobywania i przeróbki skał*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa, nr 60, Seria Monografie 27, Wyd. PWr., Wrocław.
- Manlapig E.V., Seitz R.A., Spottiswood D.J., 1979. *Analysis of breakage mechanism in autogenous grinding*, XIII Int. Min. Proc. Congress, J. Laskowski (ed.), V. 1, PWN, 677-694.
- Mokrzycki E., 1981. *Rozdrabnianie*, w: Blaschke Z., Brożek M., Mokrzycki E., Ociepa Z., *Górnictwo*, cz. V, *Zarys technologii procesów przerobczych*, skrypt AHG, Kraków, s. 768.
- Mölling H.A., 1960. *Grundfragen der Grobzerkleinerung*, Aufber. Techn. 7, 287-298.
- Oka Y., Majima W., 1970. *A theory of size reduction involving fracture mechanics*, Can. Met. Quarterly, 9, 429-439.
- Pacek A.W., Man C.C., Nienow A.W., 1998. *On the Sauter mean diameter and size distribution in turbulent liquid/liquid dispersion in a stirred vessel*, Chemical Eng. Sci., 53, 2005-2011
- Rebinder P.A., 1928. *On the effect of surface energy changes on cohesion, hardness, and other properties of crystals*, Proc. 6th Phys. Congress, State Press, Moscow.
- Rebinder P.A., Schreiner L.A., Zhigach K.F., 1948. *Hardness reducers in drilling*, Trans. Counc. Sci. Ind. Res., Melbourne, 163ff.

- Rittinger P.R., 1857. *Lehrbuch der Aufbereitungskunde*, Berlin.
- Rumpf H., 1973. *Physical aspects of comminution and new formulation of a law of comminution*, Powder Technology, 7, 145–159.
- Sauter J., 1926. *Die Grössenbestimmung der im Gemischnebel von Verbrennungskraftmaschinen Vorhandenen Brennstoffteilchen*, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Hefte 279, 1-34, VDI-Verlag GMBH, Berlin SW19.
- Sokołowski M., 1995. *Energia rozdrabniania*, IMBiGS, Warszawa.
- Sokolowski M., 1996. *Energy consumed in comminution – a new of a general law of comminution – New test stands and testing results*. Récents progrès en génie des procédés, v.10, Ed. Tec&Doc, Lavoisier, Paris.
- Stamboliadis E.Th., 2003. Impact crushing approach to the relationship of energy and particles size in comminution, European J. Mineral Proc. and Environ. Protec., vol.3 (2).
- Walker W.H., 1937. *Principles of chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York.
- Wiegel R.L., Li K., 1967. *A random model for mineral liberation by size reduction*, Trans. SME/AIME, Vol. 238, No. 7, 179.
- Wills B., 1985. *Mineral Processing Technology*, Pergamon Press, Oxford.
- Wróblewski A.K., Zakrzewski J.A., 1984. *Wstęp do fizyki*, t. 1, PWN, Warszawa.

4. Przesiewanie

4.1. Podstawy przesiewania

Przesiewanie, zwane także klasyfikacją mechaniczną, jest procesem separacji polegającym na przechodzeniu przez sito ziarn, które są mniejsze niż otwór sita, przy czym ziarna większe pozostają na sicie lub z niego spadają w wyznaczonym miejscu (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Ogólny schemat przesiewania. Parametrem głównym przesiewania jest rozmiar ziarna

Celem przesiewania jest podział nadawy na dwa lub więcej produktów różniących się rozmiarem ziarn. Parametrem głównym, dzięki któremu następuje separacja, jest *rozmiar ziarna*. Przesiewania dokonuje się na sitach. Z każdego sita otrzymuje się dwa produkty. Do otrzymania więcej niż dwóch produktów należy użyć dodatkowych sit. Ziarna przechodzące przez sito dają produkt nazywany *produktem dolnym*, a ziarna pozostające na sicie – *produktem górnym*. Stosowane są także inne określenia, jak odsiew–przesiew, wypad–przepad, koncentrat–odpad itp. Przesiewanie jest bardzo często stosowaną metodą separacji, stosowaną zarówno samodzielnie, jak i w kombinacji z innymi procesami.

Każdy produkt separacji oraz nadawa mogą być zbiorem ziarn różniących się wielkością, dlatego nadawę oraz produkty separacji można analizować na zawartość

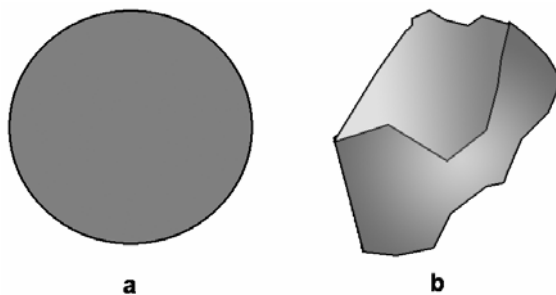
ziarn o ściśle określonym zakresie ich wielkości, czyli na zawartość poszczególnych frakcji ziarnowych. W przypadku separacji według wielkości ziarn zamiast terminu frakcja stosuje się też określenie *klasa ziarnowa*.

Każdy produkt separacji ma swój charakterystyczny skład ziarnowy, który przedstawia się w postaci tabeli lub krzywych częstości, rozkładu i innych. Krzywe rozkładu są również nazywane krzywymi składu ziarnowego. Na podstawie dwóch krzywych częstości lub rozkładu albo krzywej rozdziału można charakteryzować dowolny proces separacji pod kątem klasyfikacji ziarn na frakcje według interesującej nas cechy, najczęściej cechy podstawowej, którą przy przesiewaniu, dla danego sita, jest wielkość ziarn (rys. 4.1). Jeżeli wśród klas ziarnowych wyróżni się jedną z nich, można ją uznać za składnik i określać zachowanie się tego składnika w produktach. Wyniki przesiewania można także opisywać pod kątem wzbogacania, stosując bilans wzbogacania i odpowiednie krzywe lub wskaźniki wzbogacania. Krzywe i wskaźniki nie pokazują już wtedy zachowania się wielu klas ziarnowych, jak przy klasyfikacji, lecz wybranej klasy ziarnowej, traktowanej jako składnik.

Proces przesiewania można także charakteryzować jako proces rozdziału nadawy na produkty, wtedy wychód produktów staje się jedynym parametrem charakteryzującym proces. Zagadnienia te dokładniej omówiono już w rozdziale dotyczącym analizy i oceny procesów separacji.

4.2. Rozmiar i kształt ziarn

Ziarna poddawane separacji tylko w wyjątkowych przypadkach są sferyczne. Kiedy ziarna nie są sferyczne (rys. 4.2), może zająć konieczność dokładniejszego opisu ich wielkości, ze względu na kształt.



Rys. 4.2. Ziarno sferyczne (a) i ziarno nieregularne (b)

Istnieje wiele sposobów definiowania i określenia wielkości oraz kształtu ziarna. W tabeli 4.1 podano najczęściej stosowane definicje średnicy nieregularnych ziarn, a niektóre z nich pokazano na rysunku 4.3.

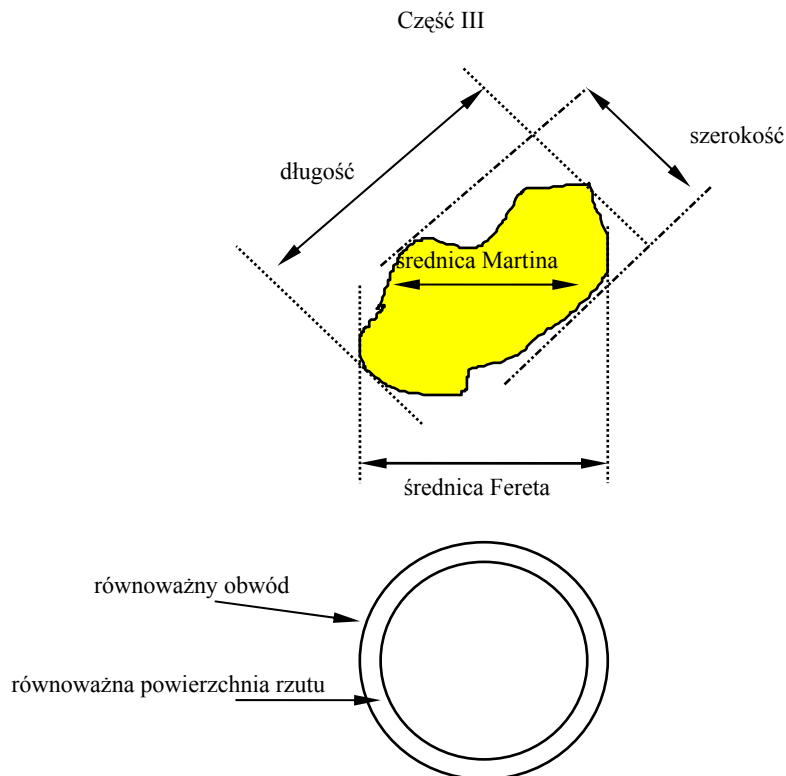
Tabela 4.1. Opis średnicy nieregularnych ziarn

Nazwa	Opis
Średnica arytmetyczna	średnia arytmetyczna trzech wymiarów (długość, szerokość, wysokość) ziarna
Średnica geometryczna	średnia geometryczna trzech wymiarów ziarna $(abc)^{1/3}$
Średnica harmoniczna	średnia harmoniczna trzech wymiarów ziarna $\{1/3(1/a+1/b+1/c)\}^{-1}$
Średnica sitowa	rozmiar kwadratowego oczka sita, przez które ziarno jeszcze przejdzie
Średnica sitowa	średnia arytmetyczna rozmiaru sita, na którym zatrzymało się ziarno, i rozmiaru sąsiedniego sita, przez które ziarno przeszło
Średnica powierzchniowa	średnica kuli mającej taką samą powierzchnię jak rozpatrywane ziarno
Średnica objętościowa (średnica zastępcza d_z)	średnica kuli mającej taką samą objętość jak rozpatrywane ziarno
Średnica projekcyjna (d_p)	średnica kuli mającej taką samą powierzchnię rzutu na płaszczyznę jak ziarno oglądane w kierunku prostopadłym do płaszczyzny stabilności ziarna
Średnica hydrodynamiczna	średnica kuli stawiającej taki sam opór jak cząstka przy ruchu cieczy o takiej samej lepkości przy tej samej prędkości
Średnica swobodnego opadania	średnica kuli mającej taką samą gęstość i taką samą prędkość opadania jak cząstka w cieczy o takiej samej gęstości i prędkości
Średnica Stokesa	średnica swobodnego upadku w laminarnym obszarze opadania, $Re_{cząstki} < 0,2$
Średnica objętościowo-powierzchniowa	średnica kuli mającej taki sam stosunek powierzchni do objętości jak ziarno
Średnica Fereta	średnia wartość odległości pomiędzy parą równoległych stycznych do rzutu ziarna na płaszczyznę
Średnica Martina	długość cięciwy przecinająca powierzchnię rzutu ziarna na pół

Kształt ziarna może być opisany za pomocą słów lub liczbowo. W tabeli 4.2 podano przykładowy podział ziarn na kuliste, słupkowe, płaskie i płasko-słupkowe. Zależy to od stosunku ich podstawowych wymiarów, tj. długości, szerokości i wysokości.

Tabela 4.2. Kształt nieregularnych ziarn
(a – długość, b – szerokość, c – grubość) według Zingga
(dane zaczerpnięte z pracy Laskowskiego i współ., 1977)

Kształt ziarn	Wskaźniki
Kuliste	$b/a > 2/3$; $c/b > 2/3$
Słupkowe	$b/a < 2/3$; $c/b < 2/3$
Płaskie	$b/a > 2/3$; $c/b < 2/3$
Płasko-słupkowe	$b/a < 2/3$; $c/b > 2/3$



Rys. 4.3. Przykładowe opisy wielkości ziarna nieregularnego (według Kaye'a, 1966)

Współczynniki pozwalające na liczbowe określenie kształtu ziarn podano w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Wybrane współczynniki kształtu

Współczynnik kształtu	Opis	Formuła
Powierzchniowy λ_s	stosunek powierzchni ziarna do powierzchni obliczonej z średnicy nominalnej ziarna (d_n)	$\lambda_s = \pi d_s^2 / \pi d_n^2$ d_s – średnica kuli o takiej samej powierzchni jak ziarno
Objęściowy λ_v	stosunek objętości ziarna do jego objętości obliczonej z średnicy nominalnej	$\lambda_v = (\pi/6)d_v^3 / (\pi/6)d_n^3$ d_v – średnica kuli o takiej samej objętości jak ziarno
Sferyczność Ψ	stosunek powierzchni kuli o takiej samej objętości jak ziarno do powierzchni cząstki	$\Psi = (d_v/d_s)^2$
Sferyczność Krumbeina, Ψ_k	stosunek objętości elipsoidy trójosiowej do objętości kuli opisującej tę elipsoidę	$\Psi_k = \{(\pi/6)abc / (\pi/6)a^3\}^{1/3}$
Sferyczność Schiela Ψ_S	oparta na stosunku średniego ziarna z analizy sitowej za pomocą sit z okrągłymi oczkami ($d_o = d_{o,0.5}$) do średniego ziarna z sitami o kwadratowych ($d_k = d_{k,0.5}$) oczkach ($k = d_o/d_k$)	$\Psi_S = (1 - \log k / \log \sqrt{2})$

Użyteczność przytoczonych średnic ziarn i współczynnika kształtu zależy od natury opisywanego procesu, a czasami od upodobań użytkownika. Zagadnienia te mają duże znaczenie przy precyzyjnym opisie procesów separacji opartych na przesiewaniu.

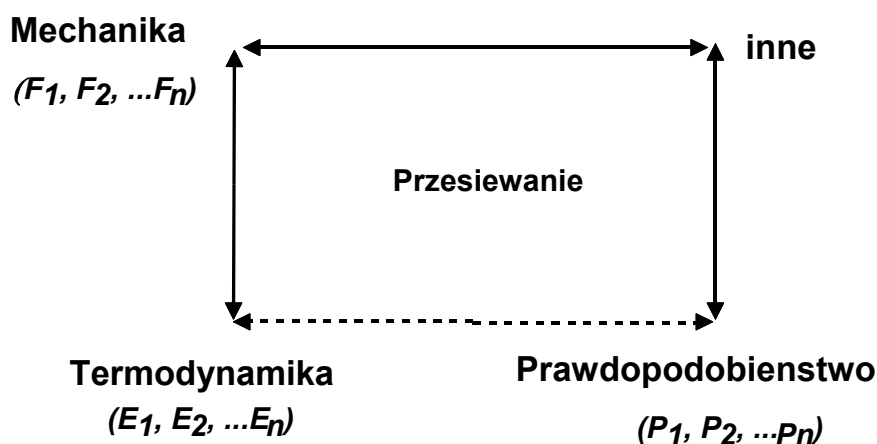
Czasami zachodzi konieczność obliczenia średniej średnicy zbioru ziarn. W takim przypadku, w zależności od potrzeby, stosuje się średnią arytmetyczną, geometryczną, czy też harmoniczną. Istnieją też inne podejścia oparte o formuły Bonda (Eq. 3.14) lub

Sautera ($d_{30} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}}$ - średnia średnica objętościowa czy też średnia średnica obje-

tościowo-powierzchniowa $d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$, gdzie d_{ij} jest odpowiednią średnią średnicą, d_i średnica ziarna, a n jest liczba ziarn o rozmiarze d_i).

4.3. Opis procesu przesiewania

Przesiewanie, jak każdy inny proces separacji, można opisywać na wiele sposobów. Opis ten zależy od tego, co chce się uwypuklić oraz na jakie parametry procesu chce się szczególnie zwrócić uwagę. Poszczególne opisy powinny być ze sobą zgodne i wzajemnie się uzupełniać. W tej monografii umownie przyjęto, że każdy proces separacji można opisać na sposób termodynamiczny, mechaniczny, fizyczny, kinetyczny i probabilistyczny (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Możliwe sposoby opisu przesiewania jako procesu separacji

Dotychczasowa wiedza o przesiewaniu nie pozwala jednak na pełny opis tego procesu. Szczególnie słabo poznane są zagadnienia dotyczące kinetyki i termodynamiki przesiewania, gdyż do tego ostatniego opisu nie można zastosować prostej termodynamiki równowagowej czy też linowej. Dobrze natomiast są opracowane opisy fizyki przesiewania od strony bilansu sił, czyli mechaniki procesu. Pozostałe opisy są fragmentaryczne i nie tworzą spójnej całości. W następnych rozdziałach podano podstawowe zależności niezbędne do opisu przesiewania od strony mechaniki procesu, prawdopodobieństwa jego zajścia oraz formuły wiążące różne parametry fizyczne tej operacji, a na końcu – wybrane równania kinetyki przesiewania. Zagadnienia związane z analizą i oceną procesu przesiewania można znaleźć w p. 2.2.

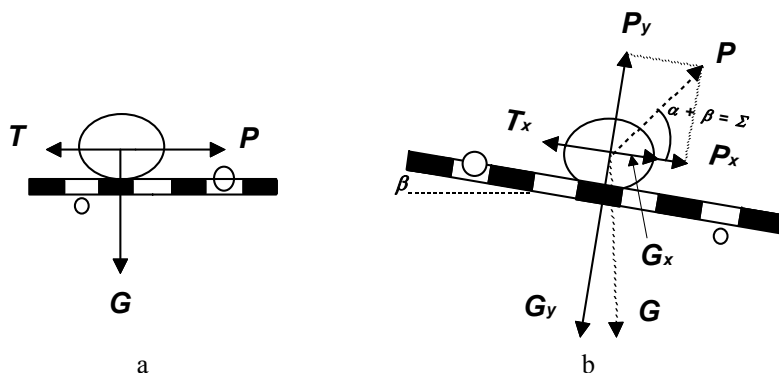
4.3.1. Mechanika przesiewania

O procesie przesiewania decyduje wiele sił. Na ziarno znajdujące się na drgającym sicie działa siła ciężkości ziarna G , siła bezwładności P i zmienna siła tarcia T . W ramach każdej siły można wyróżnić ich składowe normalne (y) i styczne (x) (rys. 4.5). Warunkiem zajścia przesiewania jest przemieszczenie się ziarna. W przypadku przesiewania na płaskich sitach poziomych przemieszczanie to jest zapewnione, gdy zachodzi poślizg ziarna. Aby nastąpił poślizg, maksymalna siła bezwładności ziarna P musi być większa niż siła tarcia T , jaka powstaje między ziarnem a sitem. Opisuje to bilans sił (rys. 4.5a)

$$P = \mu_0 G > T, \quad (4.1)$$

gdzie μ_0 jest współczynnikiem tarcia.

Równanie to można zastosować do opisu procesu przesiewania dla przesiewaczy o działaniu okresowym.



Rys. 4.5. Siły działające na ziarno na sicie: a) sito drgające poziomo, b) sito nachylone pod kątem β i drgające pod kątem α (na podstawie wykresu Banaszewskiego, 1990)

W przesiewaczach o działaniu ciągłym ważne jest, aby następował transport ziarna po sicie w celu odprowadzenia tych ziarn, które są większe niż otwór sita. Uzyskuje się to dzięki zastosowaniu wibratorów wywołujących drgania. Najczęściej stosuje się drgania harmoniczne skierowane pod kątem do powierzchni sita. Sita mogą być też nachylone w stosunku do poziomu o pewien kąt β . Bilans sił dla takiego przypadku (Banaszewski, 1990) ma postać (rys. 4.5b)

$$P_x + G_x > T_x. \quad (4.2)$$

Nierówność (4.2) mówi, że warunkiem posuwu ziarna jest suma sił składowych stycznych bezwładności (P_x) i ciężkości (G_x) większa niż składowa styczna siły tarcia T_x .

Kiedy siła bezwładności działa pod kątem w stosunku do sita, możliwe jest odewanie się ziarna i jego przelot nad sitem. Zjawisko takie określa się ruchem ziarna z podrzutem. Warunkiem zajścia podrzutu ziarna jest większa składowa normalna siły bezwładności niż składowa normalna siły ciężkości, czyli (rys. 4.5b)

$$P_y > G_y. \quad (4.3)$$

W procesie przesiewania mogą także brać udział inne siły. Jeżeli ich wkład do procesu jest znaczny, należy je uwzględnić.

4.3.2. Fizyka przesiewania

Z poprzedniego podrozdziału wynika, że o przesiewaniu decydują przede wszystkim siła ciężkości (grawitacyjna) G , siła tarcia T i siła bezwładności P oraz ich składowe normalne (y) oraz styczne (x) (rys. 4.5). Na podstawie bilansu sił można zatem wyprowadzić odpowiednie równania opisujące fizykę procesu. W przypadku przesiewania bez podrzutu ziarna, ale w warunkach zapewniających ich transport ($P_x + G_x > T_x$), po podstawieniu za siły następujących wyrażen (Banaszewski, 1990)

$$P_x = P \cos (\alpha + \beta) = ma \cos (\alpha + \beta), \quad (4.4)$$

$$G_x = G \sin \beta = mg \sin \beta, \quad (4.5)$$

$$T_x = \mu_o (G_y - P_y) = \mu_o [mg \cos \beta - ma \sin (\alpha + \beta)], \quad (4.6)$$

można otrzymać tzw. *wskaźnik posuwu ziarna* u_s

$$u_s = \frac{u_o [\cos (\alpha + \beta) + u_o \sin (\alpha + \beta)]}{u_o \cos \beta - \sin \beta} > 1, \quad (4.7)$$

gdzie u_o jest *dynamicznym wskaźnikiem przesiewacza*, zdefiniowanym jako stosunek maksymalnego przyspieszenia sit do przyspieszenia ziemskiego

$$u_o = \frac{A\omega^2}{g}. \quad (4.8)$$

Za przyspieszenie sit a wstawiono przyspieszenie maksymalne, wynoszące dla drgań harmonicznyc $a = A\omega^2$.

W równaniach (4.4)–(4.8):

A – amplituda drgań harmonicznyc,

ω – prędkość kątoła,

G_x – składowa stycznla siła grawitacyjnyc,

G_y – składowa normalna siła grawitacyjnyc,

P_x – składowa stycznla siła bezwładności,

P_y – składowa normalna siła bezwładności

m – masa ziarna,

g – przyspieszenie ziemskie,

a – przyspieszenie posuwu,

β – nachylenie sita w stosunku do poziomu,

α – kierunek działania sił bezwładności, wynikających z drgań harmonicznyc sita nachylonego do poziomu.

Gdy rozpatrujemy ruch ziarna z podrzutem (rys. 4.5), wtedy musi być spełniony warunek podany równaniem (4.3), czyli $P_y > G_y$. Po wstawieniu za P_y i G_y fizycznych wyrażeń określających te siły

$$P_y = P \sin(\alpha + \beta), \quad (4.9)$$

$$G_y = G \cos \beta, \quad (4.10)$$

można otrzymać wyrażenie na wskaźnik podrzutu u_p

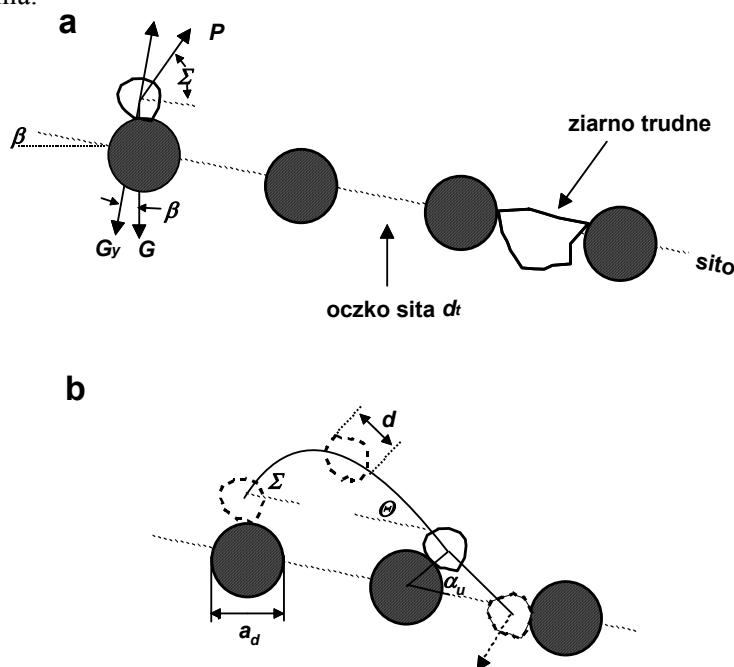
$$u_p = \frac{A\omega^2 \sin(\alpha + \beta)}{g \cos \beta} \Rightarrow \frac{A\omega^2 \sin(\Sigma)}{g \cos \beta} > 1, \quad (4.11)$$

ponieważ $G = mg$, $P = ma$, zaś $a = A\omega^2$.

W równaniu (4.11) Σ jest kątem podrzutu i jest on sumą kąta nachylenia sita β i kąta działania siły bezwładności α . Maksymalna wartość wskaźnika podrzutu nie przekracza 3,3 (Sztaba, 1993). Wskaźnik podrzutu jest determinowany konstrukcją i pracą przesiewacza, gdyż decydują o nim A , ω oraz β .

Ruch ziarna z podrzutem jest skuteczniejszy od ruchu z posuwem, bowiem w czasie przesiewania z podrzutem następuje lepsze rozluźnienie warstwy ziarn oraz odłączanie się ziarn drobnych od grubych. Powstają także warunki do przechodzenia lub wyrzucania zakleszczonych ziarn trudnych (rys. 4.6), za które uważa się cząstki o wymiarach od $3/4 d_i$ do $3/2 d_i$ ziarna, gdzie d_i jest rozmiarem oczek sita (Sztaba, 1993). Wielkość podrzutu zależy od rodzaju przesiewania oraz właściwości materiału. Podrzut zależy od kąta padania, prędkości względnej ziarn i sita w chwili padania i prędkości sita w chwili upadku.

W wyniku posuwu lub podrzutu ziarna trafiają do otworu sita. Gdy posuw ziarna jest głównym mechanizmem ich przesiewu, wskaźnik posuwu jest bardzo użyteczną wielkością opisującą proces przesiewania od strony fizyki układu. Gdy przemieszczaniu się ziarna towarzyszy ich podrzut, wówczas miarą staje się wskaźnik podrzutu, a właściwie kąt podrzutu Σ , gdyż determinuje on kąt upadku ziarna na sito. To właśnie kąt upadku, oprócz rozmiaru ziarna względem rozmiaru sita, jest najważniejszym parametrem decydującym o przejściu ziarna przez sito. Wynika to stąd, że kąt upadku ziarna decyduje o prawdopodobieństwie jego odsiania (dokładniej opisano to przy omawianiu zagadnienia prawdopodobieństwa przesiania). Kąt podrzutu i kąt padania są zatem nielicznymi parametrami, które łączą ujęcia fizyczne i probabilistyczne procesu przesiewania.



Rys. 4.6. Fazy ruchu ziarna na sicie: a – faza I i faza II – wspólny ruch ziarna i sita oraz początek ruchu ziarna względem sita, b – fazy III i IV – lot ziarna, upadek ziarna, jego poślizg, odbicie i przejścia ziarna przez sito. Oznaczenia: Σ – kąt wyrzutu ziarna, θ – kąt upadku ziarna, α – kąt działania siły bezwładności, β – kąt nachylenia sita przesiewacza w stosunku do poziomu.
Sito jest zbudowane z drutu o przekroju kołowym i średnicy a_d

Według Czubaka (1964) i Banaszewskiego (1990) proces przesiewania składa się z czterech faz. Pierwsza obejmuje wspólny ruch ziarna wraz z sitem, druga faza to poślizg ziarna, trzecia to lot ziarna, a czwarta faza jest upadkiem ziarna. W tej fazie może nastąpić wpadnięcie ziarna do otworu sita, poślizg ziarna po sicie lub innych ziarnach, może też nastąpić odbicie ziarna od powierzchni sita.

4.3.3. Prawdopodobieństwo przesiania

Proces przesiewania można także opisywać na podstawie prawdopodobieństwa przejścia ziarna przez otwór sita. Prawdopodobieństwo przesiania ziarna zależy od wielu czynników i ogólnie można je zapisać jako

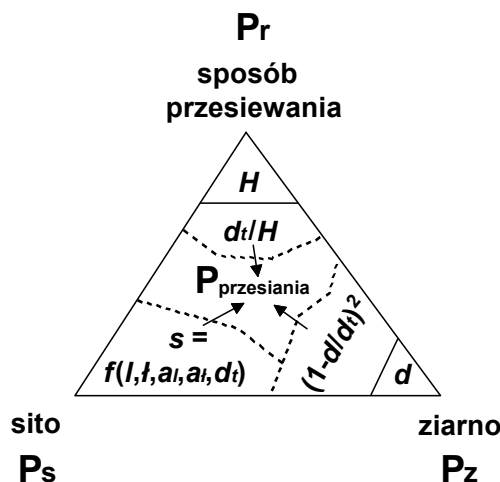
$$P_{\text{przesiania}} = P_1 P_2 P_3 \dots P_n, \quad (4.12)$$

gdzie symbole P_1, P_2, \dots, P_n oznaczają prawdopodobieństwa części składowych procesu.

Prawdopodobieństwa te można połączyć w trzy grupy, tj. w prawdopodobieństwo związane z rozmiarem i kształtem ziarna P_z , prawdopodobieństwo związane z geometrią sita P_s oraz prawdopodobieństwo związane ze sposobem pracy przesiewacza, w którym zamontowane jest sito P_r , czyli

$$P_{\text{przesiania}} = P_z P_s P_r, \quad (4.13)$$

co obrazowo pokazano na rysunku 4.7.



Rys. 4.7. Wpływ parametrów na prawdopodobieństwo przesiania dla warstwy ziarn

Podczas rozpatrywania każdego z tych prawdopodobieństw dobrze jest uzależnić je od rozmiaru oczka sita d_t . Wtedy prawdopodobieństwo przesiania związane z wielkością ziarna P_z można zapisać jako

$$P_z = \left(1 - \frac{d}{d_t}\right)^2, \quad (4.14)$$

gdzie:

d – wielkość ziarna, mm,

d_t – wielkość otworu sita, mm.

Równanie to dotyczy ziarn kulistych. Według Sztaby (1993) równanie to może być zaadaptowane do ziarn rzeczywistych, ze względu na to, że ziarna na sicie mają tendencję do przyjmowania pozycji stabilnej. Wtedy ich średnicę najlepiej charakteryzuje wielkość (średnica) projekcyjna d_p . Jest ona związana ze średnicą zastępczą ziarna d_z przez współczynnik kształtu C_{AN} zależnością

$$d_p = \frac{d_z}{\sqrt{C_{AN}}} \quad (4.15)$$

W równaniu (4.15) wielkość projekcyjna d_p , jak to podano już w tabeli 4.1, jest średnicą koła, które ma takie samo pole powierzchni, jak rzut prostopadły ziarna na płaszczyznę znajdującą się możliwie najbliżej tej płaszczyzny. Z kolei, średnica zastępcza d_z jest to średnica kuli, mająca taką samą objętość jak rozpatrywane ziarno. Średnicę zastępczą można, według Sztaby (1993), uzależnić od średniej arytmetycznej granic klas ziarnowych d_A oraz stałych a i b , które wyznacza się eksperymentalnie. Wynoszą one dla kwarcu: $a = 1,0867$, $b = -0,0003$, dla wapienia: $a = 0,9228$, $b = 0,1578$, dla galeny: $a = 0,9490$, $b = 0,1885$ oraz dla żelazokrzemu: $a = 0,9541$, $b = 0,1166$. Prawdopodobieństwo przesiania rzeczywistego ziarna jest zatem związane z jego rozmiarem i kształtem i można je wyrazić zależnością (Sztaba, 1993)

$$P_z = \left(1 - \frac{ad_A + b}{\sqrt{C_{AN}d_t}} \right)^2 \quad (4.16)$$

Prawdopodobieństwo związane z budową sita P_s można zapisać w postaci

$$P_s = s = \frac{rd_t^2}{(rd_t + a_t)(d_t + a_t)}, \quad (4.17)$$

gdzie:

s – tzw. współczynnik przesiewu sita,

r – współczynnik prostokątności oczek sita, $r = l/t$,

l – długość otworu sita,

t – szerokość otworu sita,

a_t – grubość mostków między otworami sita, dzielących boki l otworów sita,

a_l – grubość mostków między otworami sita dzielących boki t otworów sita (Sztaba, 1993).

Prawdopodobieństwo P_r związane z pracą przesiewacza zależy od tego, w jaki sposób jest realizowane przesiewanie. Dla przesiewania, gdy na sicie znajduje się gruba warstwa materiału, prawdopodobieństwo P_r wyrazi się zależnością

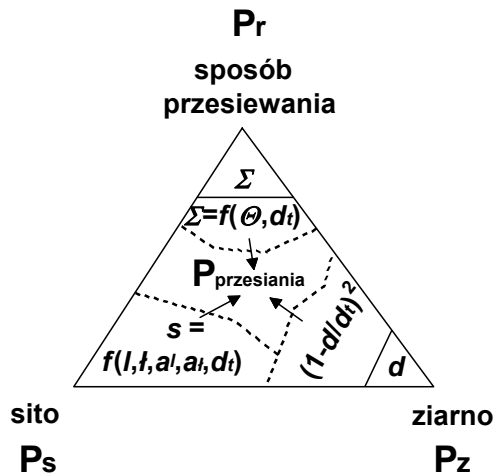
$$P_r = \frac{d_t}{H}, \quad (4.18)$$

w której H jest grubością warstwy ziarn na sicie przesiewacza (rys. 4.7).

Ostatecznie ogólne wyrażenie na prawdopodobieństwo przesiania ziarn wyrazi się więc równaniem

$$P_{\text{przesiania}} = P_z P_s P_r = \left(1 - \frac{ad_A + b}{\sqrt{C_{AN}} d_t} \right)^2 \frac{rd_t^2}{(rd_t + a_l)(d_t + a_l)} \frac{d_t}{H}. \quad (4.19)$$

Według Sztaby (1993) równanie (4.19) określa minimalne prawdopodobieństwo odsiania ziarna na sicie, którego obliczanie jest bardziej skomplikowane; opis takiego procesu można znaleźć w innych opracowaniach (np. Sztaba, 1993).



Rys. 4.8. Wpływ parametrów na prawdopodobieństwo przesiania przy podrzucie ziarna

W literaturze opisano prawdopodobieństwo przesiania ziarn dla innych przypadków, zwłaszcza dla różnych sposobów pracy przesiewacza. Prawdopodobieństwo odsiewu swobodnych pojedynczych ziarn, które są podzucane w czasie przesiewania (rys. 4.6 i rys. 4.8), wyraża się zależnością (Sztaba, 1993; Gaudin, 1946)

$$P_g = \left[\frac{(d_t + a) - (a + d) \cos \alpha_0}{d_T + a} \right] \left[\frac{(d_t + a) - \left(\frac{a + d}{2} \right) \left(\frac{\sin(\theta + \alpha_1) + \sin(\theta - \alpha_1)}{\sin \theta} \right)}{d_t + a} \right] \quad (4.20)$$

w której:

θ – kąt upadku ziarna lub kąt natarcia,

α_0 – kąt krytyczny, który jest określony zależnością

$$\cos \alpha_0 = \frac{1 + \sqrt{1 + 8m^2}}{4m}, \quad (4.21)$$

a α_1 i α_2 to dodatnie pierwiastki równania

$$4m^2(k^2 + 1) \cos^4 \alpha - 4mk(k^2 + 1) \cos^3 \alpha - (4m^2 - 1)(k^2 + 1) \cos^2 \alpha + 2m(k^2 + 2) \cos \alpha + m^2k^2 - 1 = 0,$$

w którym $k = \operatorname{tg} \alpha_u$, przy czym α_u jest to kąt, jaki tworzy z płaszczyzną sita linia łącząca środek ciężkości ziarn ze środkiem przekroju poprzecznego drutu, tworzącego sito w chwili zetknięcia ziarna z drutem (mostkiem sita) ($\alpha_u \leq 90^\circ$), a

$$m = \frac{2d_t + a - d}{a + d}. \quad (4.22)$$

Przechodzenie podrzuconego ziarna przez sito pokazano na rysunku 4.6.

Według Sztaby (1993) istnieje duża różnica między wzorami probabilistycznymi a wynikami rzeczywistego przesiewania, dlatego są one rzadko stosowane w praktyce. Modele przesiewania mogą być pomostem i punktem wyjścia do opisu tego procesu z punktu widzenia termodynamiki oraz kinetyki procesu, ale – jak dotychczas – w zasadzie nie ma opisu spajającego te różne podejścia.

4.3.4. Kinetyka przesiewania

Przyjmuje się, że kinetykę przesiewania prowadzonego w sposób okresowy można opisać równaniem różniczkowym 1. rzędu

$$v_{p,i} = -\frac{d\lambda}{dt} = k_i \lambda_i, \quad (4.23)$$

w którym $v_{p,i}$ określa prędkość przechodzenia przez sito ziarn o określonych właściwościach w określonych warunkach.

Przesiewane są tylko ziarna mniejsze od rozmiaru oczek sita i nie popełni się większego błędu, jeżeli za ziarno o określonych właściwościach przyjmie się wąską frakcję i nadawy. W równaniu (4.23) λ_i jest zatem zawartością frakcji i w produkcie na sicie w danym momencie trwania przesiewania t .

Dla procesów okresowych w czasie $t = 0$ zawartość frakcji i na sicie jest równa zawartości tej frakcji w nadawie, czyli α_i ; dla nieskończonego długiego czasu przesiewania λ_i przyjmuje stałą niewielką wartość, dla przesiewania idealnego natomiast zero. W równaniu (4.23) k_i jest stałą szybkości przesiewania danej klasy ziarnowej. Znak minus w tym równaniu oznacza, że prędkość przesiewania maleje wraz z zawartością liczby ziarn zdolnych do odsiania. W równaniu (4.23) zamiast zawartości danej klasy (frakcji) ziarn można zastosować masę ziarn i , liczbę tych ziarn lub ich objętość,

ale wtedy wartość liczbowa stałej k będzie inna. Po rozwiązaniu równania różniczkowego (4.23) otrzymuje się ogólną zależność opisującą stężenie frakcji na sicie w danej chwili procesu przesiewania okresowego, dla stężenia danej frakcji w nadawie α_i ,

$$\lambda_{i,t} = \alpha_i \exp(-k_i t). \quad (4.24)$$

Do opisu procesu przesiewania zachodzącego w sposób ciągły równania (4.23) i (4.24) należy zmodyfikować, gdyż należy uwzględnić fakt, że przesiewanie zależy także od miejsca na sicie, po którym przemieszcza się przesiewany materiał oraz od szybkości zasilania sita nadawą, a nie zależy od czasu, jaki upłynął od rozpoczęcia przesiewania.

Dla przesiewania ciągłego, gdy ruch ziarn nie jest krępowany innymi ziarnami, szybkość przesiewania swobodnego v_s , wyrażona jako zmiana przepływu masy materiału przemieszczającego się po sicie na jednostkę czasu i na jednostkę szerokości sita w danym miejscu, oddalonym o odcinek L od punktu zasilania sita nadawą, przypadająca na jednostkową zmianę odległości L , ma postać (Kelly, Spottiswood, 1982)

$$v_s = -\frac{dI_L}{dL} = k_s L_L, \quad (4.25)$$

gdzie:

I_L – specyficzna prędkość, czyli przepływ masy materiału na jednostkę czasu oraz na jednostkę szerokości sita, w danym miejscu sita,

L – odległość rozpatrywanego miejsca na sicie od punktu zasilania sita w materiał do przesiewania,

k_s – stała szybkości procesu.

Stała szybkości procesu k_s zależy od rodzaju klasy ziarnowej i , dlatego uwzględnienie tego przez wprowadzenie do równania zawartości klasy ziarnowej λ_i w materiale prowadzi do równania

$$-\frac{d(I_L \lambda_{iL})}{dL} = k_s I_L \lambda_{iL}, \quad (4.26)$$

gdzie λ_{iL} jest zawartością klasy ziarnowej i na sicie w miejscu L , mierzonym jako odległość od początku sita w kierunku przemieszczania się przesiewanego materiału.

Po scałkowaniu otrzymuje się

$$\frac{I_L \lambda_{iL}}{I \lambda_i} = \exp(-k_s L). \quad (4.27)$$

Ponieważ $I_L/I_{L=0} = I_L/I = \gamma_s$ jest stosunkiem strumienia materiału na sicie w danym punkcie długości sita do strumienia materiału w punkcie początkowym strumienia, czyli strumienia nadawy, jest to zatem wychód materiału na sicie γ_s . Z kolei $\lambda_i = \alpha_i$, czyli jest to zawartość danej klasy w nadawie, a ponieważ $\gamma_s \lambda_{iL}/\alpha_i = \varepsilon_i$, a procentowy uzysk na sicie w produkcie przechodzącym przez sito wynosi $\varepsilon_{+i} = 100\% - \varepsilon_{-i}$, otrzymuje się więc zależność (Kelly, Spottiswood, 1982)

$$\frac{100\% - \varepsilon_{+1}}{100\%} = \exp(-k_{si}L). \quad (4.28)$$

Kiedy ziarn podczas przesiewania jest dużo, mogą one na siebie oddziaływać, np. wtedy, gdy warstwa ziarn jest bardzo gruba i przesiewane są tylko ziarna znajdujące się najbliżej sita. Ziarna, które zostaną odsiane, są natychmiast zastępowane podobnymi ziarnami z wyższych warstw. Wtedy proces przesiewania można określić za pomocą równania zerowego rzędu (Kelly, Spottiswood, 1982)

$$-\frac{dI_L}{dL} = k_c, \quad (4.29)$$

w którym k_c jest stałą szybkości przemieszania się ziarn na sicie dla przesiewania skrzepowanego.

Ponieważ, tak jak poprzednio, każda klasa ziarnowa będzie miała swoją stałą szybkości przesiewania, więc

$$-\frac{d(I_L \lambda_{iL})}{dL} = k_{ci} \lambda_{iL}. \quad (4.30)$$

Do obliczenia uzysku danej klasy ziarnowej w produkcie odsianym do wybranego miejsca na sicie, stosuje się następujący wzór

$$-\ln\left(100\% - \frac{\varepsilon_{+i}}{100\%}\right) = k_{ci} \int_0^L \frac{dL}{I_L}, \quad (4.31)$$

który nakazuje całkowanie wyrażenia dL/I_L w zakresie wartości L od zera do punktu na długości sita, gdzie przesiewanie jest skrzepowane. Bardzo często w procesie przesiewania ciągłego pracę sita w początkowej części można opisywać równaniem dla przesiewania skrzepowanego, a w dolnej części sita – dla przesiewania nieskrzepowanego.

Z przedstawionych dotychczas równań kinetycznych wynika silny związek pomiędzy uzyskiem danej klasy ziarnowej a szybkością przesiewania, nazywaną – przez specjalistów zajmujących się klasyfikacją mechaniczną – najczęściej wydajnością. Wydajność można wyrażać w postaci ilości przesianej nadawy, przesianego składnika lub wybranej frakcji. Szybkość przesiewania można wyrazić nie tylko w postaci masy na jednostkę czasu czy na jednostkę masy i jednostkę szerokości sita, ale także na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni; Sztaba (1993) nazywa ją wydajnością jednostkową.

Według Malewskiego (1990) stałą szybkości dla wybranej klasy ziarnowej i dla nieskrzepowanego przesiewania w sposób okresowy można wyrazić zależnością

$$k_{si} = k_{0,5} \left[2 \left(1 - \frac{d_i}{d_t} \right) \right]^\delta, \quad (4.32)$$

w której:

$k_{0,5}$ – stała szybkości przesiewania dla ziarn o rozmiarze równym połowie wielkości oczka sita, dla $d_i = 0,5d_t$,

δ – stała.

Stała szybkości przesiewania $k_{0,5}$ zależy od wielu parametrów procesu przesiewania

$$k_{0,5} = 3600VBW\varphi s \frac{Cd_s}{Q_o}, \quad (4.33)$$

gdzie:

V – prędkość poruszania się materiału po sicie, m/s,

B – szerokość sita, m,

W – funkcja wpływu wilgotności na przesiewanie (dla materiału suchego $W = 1$),

φ – stała zależna od skali, w jakiej wykonuje się przesiewanie, zwana współczynnikiem skali,

s – współczynnik prześwietu ($s = [d_i/(d_i + a_d)]^2$),

C – stała wyznaczana empirycznie, zależna od nachylenia sita,

d_t – średnica oczka sita, m,

Q_o – natężenie strumienia nadawy, m³/h,

a_d – grubość drutu sita,

d – średnica ziarna.

Ostateczny wzór na uzysk danej klasy ziarnowej i w procesie przesiewania w zależności od czasu przesiewania ma zatem postać

$$\varepsilon_i = 1 - \exp(-tk_i) = 1 - \exp\left[-t \cdot 3600 \cdot VBW\varphi s \frac{Cd_s}{Q_o} \frac{2\left(1 - \frac{d}{d_t}\right)}{Q_o}\right] 100\%. \quad (4.34)$$

W literaturze istnieje bardzo dużo empirycznych równań opisujących przesiewanie ściśle określonych przesiewaczy i materiałów przesiewanych (Malewski, 1990; Banaszewski, 1990; Sztaba, 1993). Dla przesiewaczy o działaniu ciągłym najczęściej opisują one natężenie strumienia masy w czasie w formie strumienia nadawy lub wybranych produktów lub składników (frakcji) od uzysku wybranych ziarn, zwanego także skutecznością przesiewania. Wybrane przybliżone formuły takich zależności podano w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Wybrane przybliżone formuły wydajności przesiewania ciągłego

Autor formuły	Wzór	Źródło
Nawrocki	$Q = 900Fn^{0,5}sd_t\rho_u v_m C/Sb$ (Mg/h)	Banaszewski, 1990
Kluge	$Q = FQ_jW_gW_dSHM$ (Mg/h)	Banaszewski, 1990
Olewski	$Q = 2,23 \cdot 10^{-4} (100 - \varepsilon) d_t p_c \rho_u$ (Mg/h)	Sztaba, 1993

Q – wydajność skuteczna (strumień masowy) nadawy przy danym uzysku.

Formuła Nawrockiego:

- n – częstotliwość drgań, min^{-1} ,
- s – współczynnik prześwitu,
- d_t – wymiar boku otworu kwadratowego oczka sita, m,
- ρ_u – gęstość usypowa materiału, Mg/m^3 ,
- v_m – prędkość materiału na sicie, m/s,
- C – współczynnik trudności przesiewania,
- S – współczynnik skuteczności przesiewania,
- b – współczynnik lepkości materiału.

Formuła Klugego:

- F – powierzchnia sita,
 - Q_j – wydajność jednostkowa zależna od otworu sita i rodzaju przesiewanego materiału, $\text{Mg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$,
 - W_g – współczynnik zależny od procentowej zawartości w nadawie ziarn większych od wymiaru otworu sita,
 - W_d – współczynnik zależny od procentowej zawartości w nadawie ziarn mniejszych od połowy wymiaru otworu sita,
 - S – współczynnik zależny od żądanej sprawności przesiewania;
 - H – współczynnik zależny od rodzaju przesiewania (na sucho lub na mokro) i dla odpowiedniej wielkości otworów sita d_t ;
 - M – współczynnik uwzględniający liczbę pokładów sita w jednym rzeszocie, dla pierwszego pokładu $M = 1$, drugiego $M = 0,9$, trzeciego $M = 0,75$.
- Współczynniki W_g , W_d oraz S odczytuje się z nomogramów, podanych np. w pracy Banaszewskiego, 1990.

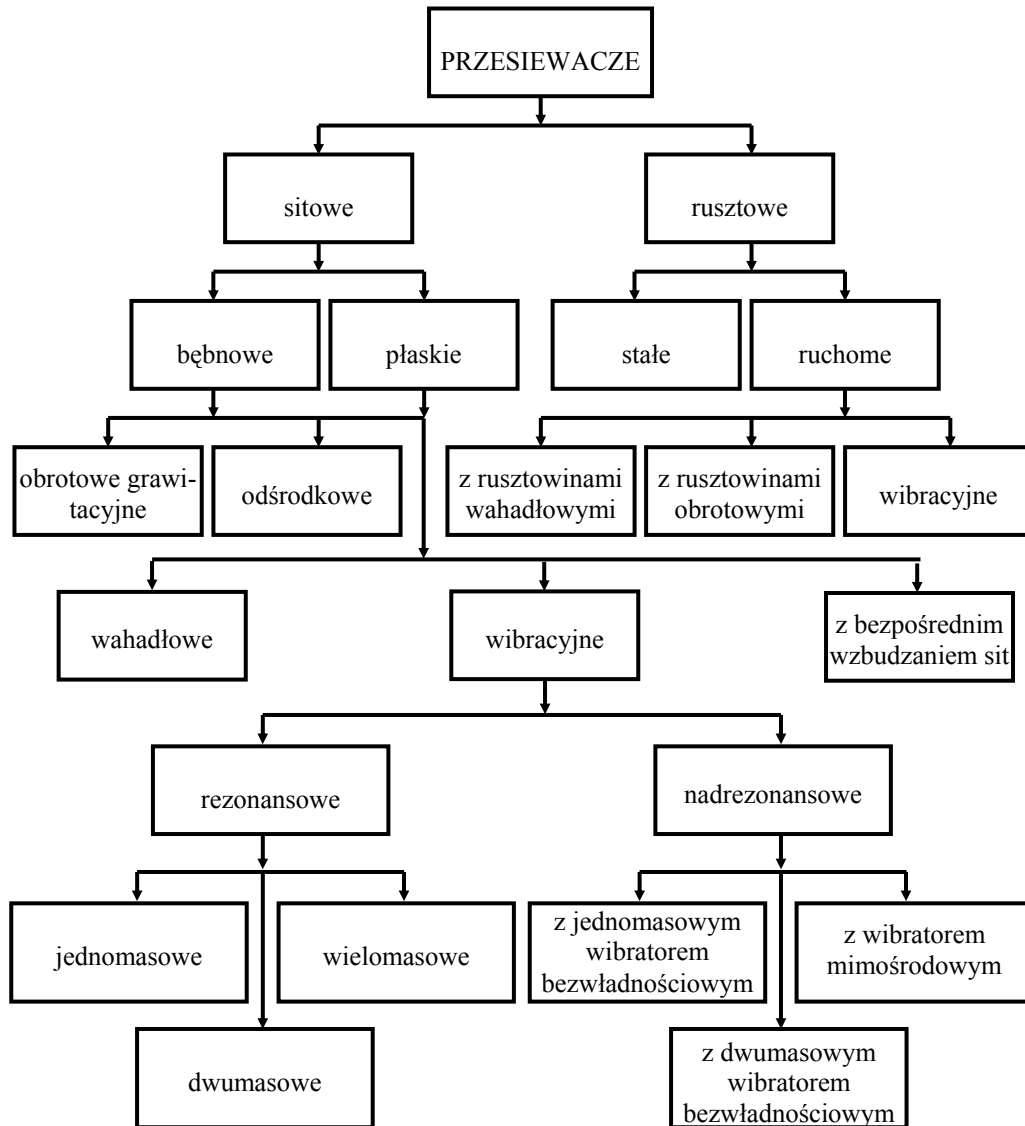
Formuła Olewskiego:

- p_e – pole powierzchni czynnej sita, m^2 ,
- ε – uzysk klasy drobnej,
- d_t – wielkość otworu sita,
- ρ_u – gęstość usypowa materiału.

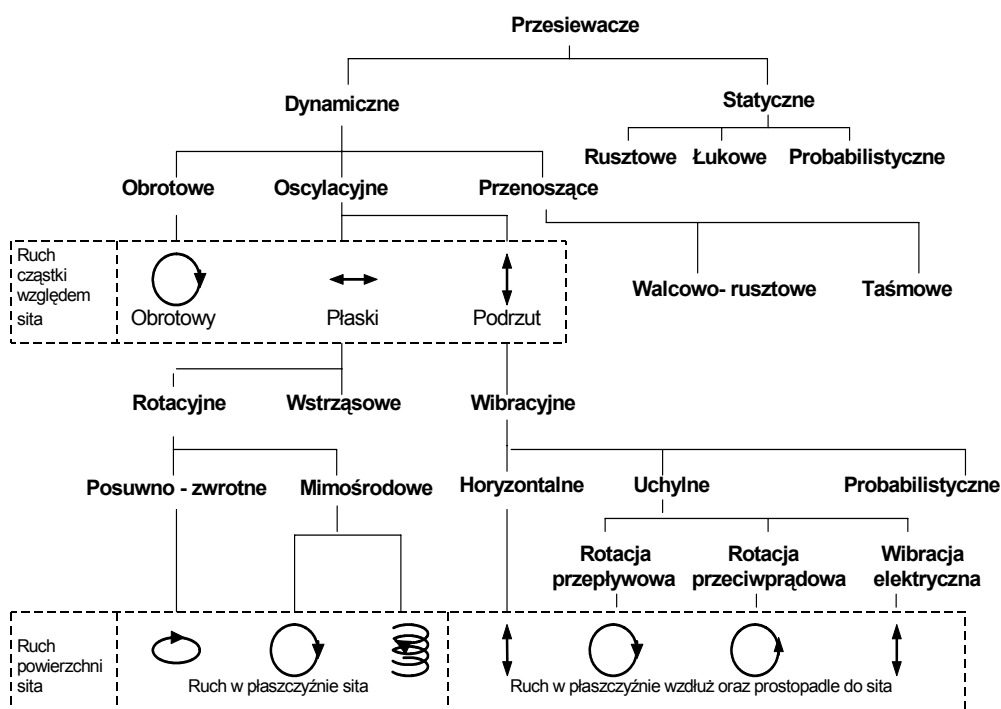
Jak widać z tabeli 4.4, formuły te są często skomplikowane, mimo że są tylko przybliżone. Według Banaszewskiego (1990) poprawnego określenia wydajności przesiewania może dokonać jedynie specjalista posiadający doświadczenie w określaniu wpływu wielu czynników na ten proces. Podział przesiewaczy za Banaszewskim (1990) podano na rysunku 4.9, a za Kellym i Spottiswoodem (1982) – na rysunku 4.10.

4.3.5. Inne parametry procesu przesiewania

W procesie przesiewania stosuje się wiele innych parametrów czy wielkości, np. wydajność transportową, obciążenie sita oraz inne. Są to wielkości, które są częścią fizyki procesu wzbogacania. Zagadnienia te szczegółowo omówiono w monografiach Sztaby (*Przesiewanie*, 1993), Banaszewskiego (*Przesiewacze*, 1990) i Wodzińskiego (*Przesiewanie i przesiewacze*, 1997).



Rys. 4.9. Podział przesiewaczy ze względu na rodzaj sita
(według Banaszewskiego, 1990; za zgodą Śląskiego Wydawnictwa Technicznego)



Rys. 4.10. Podział przesiewaczy ze względu na ich sposób działania (Kelly i Spottiswood, 1982)

4.4. Analiza i ocena procesu przesiewania

Przesiewanie jest przede wszystkim stosowane jako metoda rozdziału nadawy na klasy ziarnowe. Dlatego proces przesiewania ziarn najczęściej analizuje się jako proces klasyfikacji. W celu dokonania takiej analizy sporządza się bilans zachowania się poszczególnych klas ziarnowych w procesie. Wybraną klasę ziarnową można potraktować jako składniki i analizować jej zachowanie w procesie separacji pod kątem wzbogacania. Oba podejścia wymagają także znajomości wychodów produktów separacji, a zatem zawierają w sobie bilans rozdziału na produkty. Przesiewanie jest jednym z nielicznych procesów, które łatwo opisywać na te trzy sposoby. Szczegóły analizy i oceny przesiewania pod kątem separacji na produkty, klasyfikacji i wzbogacania opisano w p. 2.2.

Literatura

- Banaszewski T., 1990. *Przesiewacze*, Śląsk, Katowice.
- Czubak A., 1964. *Przenośniki wibracyjne*, Śląsk, Katowice.
- Gaudin A.M., 1946. *Osnovy obogaščenija poleznych iskopaemych*, Metallurgizdat, Moskva.
- Kaye B.H., 1966. *Determination of the characteristics of particles*, Chem Eng. 73, 239–246.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*, Wiley, New York.,
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., Malewski J., 1977. *Przeróbka kopalin*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Malewski J., 1990. *Modelowanie i symulacja systemów wydobywania i przeróbki skał*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa nr 60, Monografie nr 27, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Sztaba K., 1993. *Przesiewanie*, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice.
- Wodziński D., 1997. *Przesiewanie i przesiewacze*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.

5. Klasyfikacja hydrauliczna i powietrzna

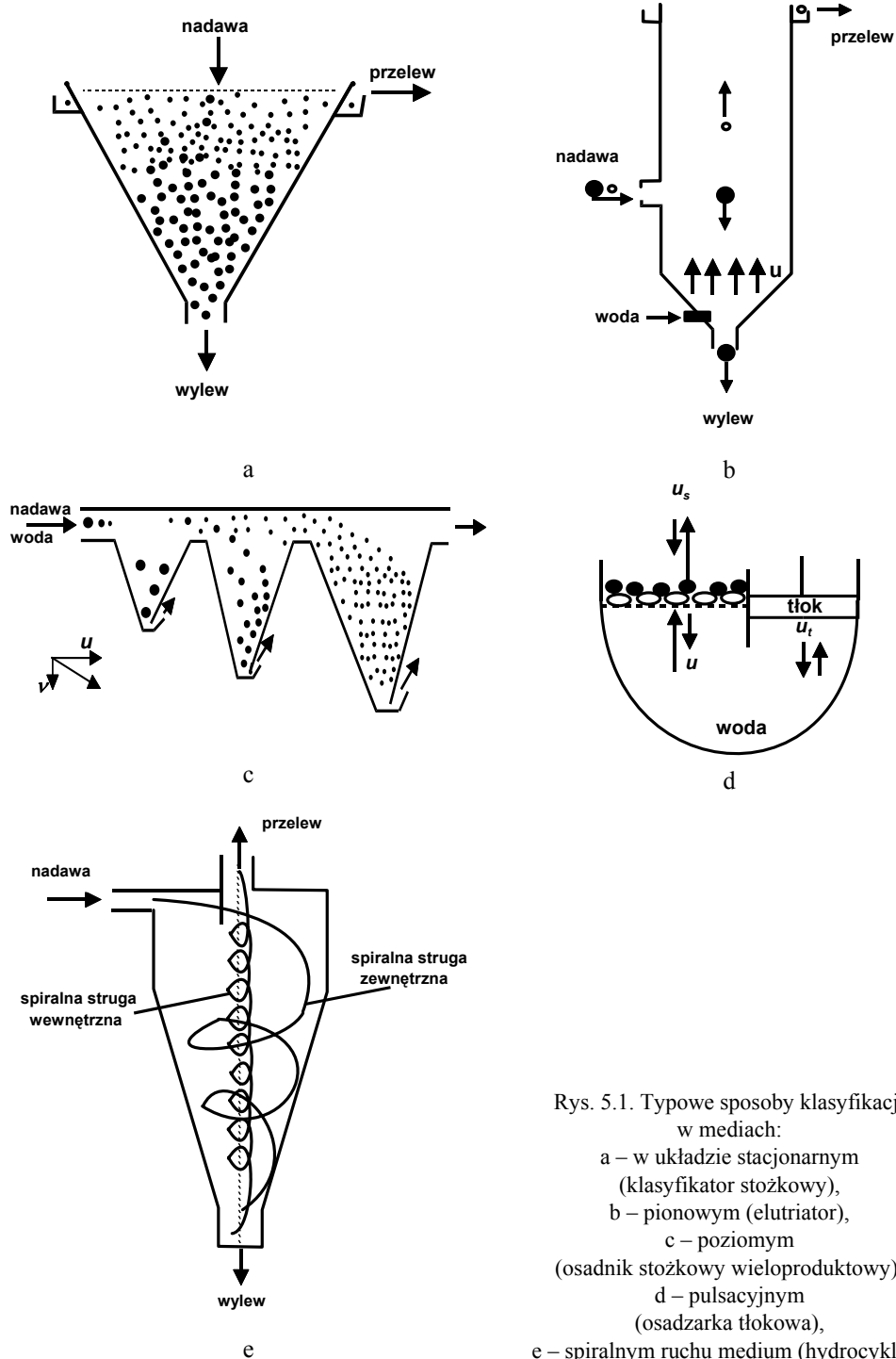
5.1. Podstawy procesu

Klasyfikacje hydrauliczna lub powietrzna są procesami polegającymi na separacji ziarn według ich prędkości opadania. Użycie przy słowie *klasyfikacja* przymiotników *hydrauliczna* i *powietrzna* jest ważne, gdyż pozwala to odróżnić je od ogólnego pojęcia *klasyfikacja*, oznaczającego sposób analizy dowolnego procesu separacji pod kątem zachowania się cechy. Terminy klasyfikacja hydrauliczna i powietrzna najlepiej zastąpić określeniem ogólnym *separacja w mediach*. Produkt separacji hydraulicznej zawierający szybciej sedymentujące ziarna nazywany jest zwykle *wylewem*, a drugi produkt – zawierający ziarna wolniej sedymentujące – *przelewem*. Separatory klasyfikujące stosuje się do odszlamiania, czyli usuwania bardzo drobnych ziarn z nadawy, oddzielania mniejszych i cięższych ziarn od lżejszych i większych, dzielenia nadawy na dwie klasy ziarnowe, ograniczenia dolnego lub górnego zakresu rozmiaru ziarn, z powodu wymagań stawianych przez stosowaną technologię, oraz do regulowania stopnia zmielenia nadawy.

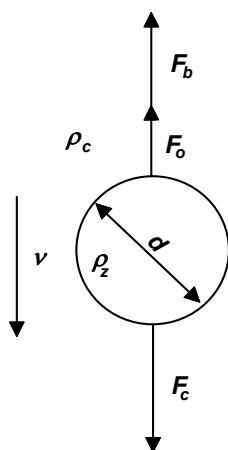
Istnieje wiele sposobów separacji hydraulicznej i powietrznej. Mogą one być prowadzone w medium nieruchomym lub mediach przemieszczających się w kierunkach pionowym, poziomym, ukośnym, pulsacyjnym czy też ruchem spiralnym dookoła osi zbiornika. Na rysunku 5.1 schematycznie pokazano typowe urządzenia stosowane w wymienionych odmianach klasyfikacji w mediach.

Punktem wyjściowym do opisu dowolnej klasyfikacji hydraulicznej i powietrznej jest swobodne, pionowo w dół, opadanie ziarn w mediach pod wpływem siły grawitacji. Równanie, które określa zależność prędkości opadania kulistego ziarna v (m/s) od ich gęstości w medium $\Delta\rho$ (kg/m³), średnicy d (m) oraz bezwymiarowego współczynnika ζ , opisującego opór, jaki stawia medium poruszającemu się ziarnu, ma postać

$$v \cong \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\Delta\rho d g}{\zeta \rho_c}}, \quad (5.1)$$



Rys. 5.1. Typowe sposoby klasyfikacji w mediach:
 a – w układzie stacjonarnym (klasyfikator stożkowy),
 b – pionowym (elutriator),
 c – poziomym (osadnik stożkowy wieloproduktowy),
 d – pulsacyjnym (osadzarka tłokowa),
 e – spiralnym ruchu medium (hydrocyklon)



gdzie: $\Delta\rho$ jest różnicą gęstości ziarna w próżni ρ_z (kg/m^3) a gęstością medium ρ_c (kg/m^3), czyli $\Delta\rho = \rho_z - \rho_c$ (kg/m^3).

Równanie (5.1) wyprowadza się na podstawie mechaniki procesu, czyli bilansu sił biorących udział w procesie, tj. siły ciężkości ziarna w medium F_c , siły oporu F_o , która przeciwstawia się opadaniu ziarna, oraz siły bezwładności F_b . W dowolnej chwili opadania suma sił powinna wynosić zero

$$F_c + F_o + F_b = 0. \quad (5.2)$$

Rys. 5.2. Siły działające na cząstkę opadającą w medium

Poszczególne siły są określane zależnościami:

$$F_c = V_d \Delta\rho g, \quad (5.3)$$

$$F_o = 0,5 \zeta \rho_c v^2 A, \quad (5.4)$$

$$F_b = V_d (\rho_z + a_d \rho_c) \frac{dv}{dt}, \quad (5.5)$$

w których:

A – powierzchnia rzutu największego przekroju elementu fazy rozproszonej w kierunku prostopadłym do ruchu, m^2 ,

V_d – objętość ziarna, m^3 ,

a_d – współczynnik przyspieszenia (wielkość bezwymiarowa wynosząca 0,5 dla kul, a 0,75 dla walców),

t – czas, s,

g – przyspieszenie ziemskie, m/s^2 .

Po podstawieniu i uporządkowaniu otrzymuje się ogólne równanie, obowiązujące dla ziarna o dowolnym kształcie

$$V_d \Delta\rho g + 0,5 \zeta \rho_c v^2 A + V_d (\rho_z + a_d \rho_c) \frac{dv}{dt} = 0. \quad (5.6)$$

Dla cząstek kulistych równie (5.6) można uprościć przez wprowadzenie zależności

$$A = \frac{\pi d^2}{4}, \quad V_d = \frac{\pi d^3}{6} \quad \text{oraz} \quad a_d = 0,5.$$

Ponieważ po początkowym okresie przyspieszonego opadania ziarna osiągają stałą prędkość, więc $dv/dt = \text{const}$. Równanie określające prędkość opadania kulistych ziarn

od ich gęstości w medium i wielkości ziarna przyjmuje postać zapisaną w równaniu (5.1).

Istnieją inne formy równania (5.1). Koch i Noworyta (1992) podają je jako kombinację bezwymiarowych liczb Reynoldsa (Re), Archimedesesa (Ar)

$$4/3Ar = \zeta Re^2, \quad (5.7)$$

gdzie:

$$Re = \frac{vd \rho_c}{\eta_c}, \quad (5.8)$$

$$Ar = \frac{d^3 \Delta \rho \rho_c g}{\eta_c^2} \quad (5.9)$$

a η_c oznacza lepkość cieczy.

Współczynnik oporu ziarna ζ zależy od warunków hydrodynamicznych panujących w układzie, które można charakteryzować za pomocą liczby Reynoldsa. W tabeli 5.1 przedstawiono wyrażenia na współczynnik oporu, jaki należy wprowadzić do równania (5.1), aby obliczyć prędkość opadania ziarn. Równanie (5.1) na prędkość opadania ziarn kulistych można również z dobrym przybliżeniem zastosować do ziarn niekulistych, wprowadzając do niego odpowiedni współczynnik oporu, zależny nie tylko od liczby Reynoldsa, ale także od kształtu ziarna. Wybrane zależności dla ziarn niekulistych podano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Bezwymiarowe współczynniki oporu dla ziarn o różnych kształtach i różnym charakterze przepływu

Charakter przepływu ziarn	Liczba Reynoldsa (dla ziarn)	Współczynnik oporu ζ	
		ziarna kuliste	ziarna niekuliste
Laminarny (Stokesa)	$Re < 0,2$	$24/Re$	$28,46/[Re \lg(\Phi/0,065)]^*$
Przejściowy (Allena)	$0,2 < Re < 5 \cdot 10^2$	$18,5Re^{-0,6}$	–
Burzliwy (turbulentny, Newtona, Rittingera)	$5 \cdot 10^2 < Re < 3 \cdot 10^5$	0,44	0,44–1,9**

* Φ jest sferycznością ziarna.

** Wartości dla różnych kształtów i sposobów opadania podano w pracy Kocha i Noworyty (1992).

Zależność współczynnika oporu od liczby Reynoldsa dla $Re < 3 \cdot 10^5$ podaje równanie Yilmaza (Koch i Noworyta, 1992)

$$\zeta = \frac{24}{Re} + \frac{3,73}{\sqrt{Re}} - \frac{0,00483 \sqrt{Re}}{1 + 3 \cdot 10^{-6} Re^{1,5}} + 0,49. \quad (5.10)$$

Przedstawione równania na prędkość opadania ziarn nie podają wprost relacji pomiędzy prędkością opadania a gęstością i wielkością ziarna. Dlatego użyteczne jest rozpisanie ogólnego wyrażenia na prędkość opadania ziarn na równania dla podanych w tabeli 5.1 trzech zakresów liczb Reynoldsa. Dla $Re < 0,2$, czyli dla ziarn kulistych o przybliżonej średnicy od 0,01 mm do 0,1 mm (dokładny zakres rozmiaru ziarn zależy od ich gęstości i kształtu) stosuje się równanie

$$v = 0,0556 \frac{\Delta\rho g d^2}{\eta} = f(\Delta\rho^{0,5} d). \quad (5.11)$$

Jest to tzw. *zakres Stokesa swobodnego opadania ziarn*, zwany także zakresem laminarnych warunków opadania.

Dla liczb Reynoldsa $0,2 < Re < 5 \cdot 10^2$ (*zakres przejściowy Allena*) współczynnik oporu od liczby Reynoldsa opisuje podany w tabeli 5.1 wzór $\zeta = 18,5Re^{-0,6}$. Przedstawienie prostego równania opisującego prędkość opadania ziarn w zakresie Allena nie jest jednak łatwe. Wynika to z faktu, że prędkość opadania zależy od liczby Reynoldsa, a liczba Reynoldsa z kolei zależy od tej samej prędkości, którą chcemy obliczyć. W różnych pracach podawane są przybliżone wyrażenia, ale zwykle są one niekompletne, gdyż zawierają stałe, dla których nie podaje się wartości (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989; Bogdanow, 1972; Malewski, 1981). Najlepsze do tego celu są wykresy podane np. w pracy Kelly'ego i Spottiswooda (1982). Należy dodać, że jeżeli nie jest ważne posiadanie równania, lecz tylko wartości liczbowych prędkości opadania ziarna, to łatwo je obliczyć przez wstawienie wyrażenia $\zeta = 18,5Re^{-0,6}$ do równania (5.1). Dla orientacyjnego zapisania zależności prędkości opadania od gęstości i wielkości ziarn dla zakresu Allena, czyli dla ziarn o średnicy w zakresie od około 0,1 mm do 1 mm, można wykorzystać formułę podaną przez Laskowskiego i Łuszczkiewicza, (1989),

$$v = k_A d \sqrt[3]{\frac{\Delta\rho^2}{\eta\rho_c}} = f(\Delta\rho^{2/3} d), \quad (5.12)$$

gdzie k_A jest bezwymiarową stałą.

Jest to wzór przybliżony, gdyż powstał przy założeniu, że ζ jest proporcjonalne do $Re^{-0,5}$, zamiast do $Re^{-0,6}$.

Dla burzliwego ruchu cieczy wokół opadającego ziarna (zakres Rittingera–Newtona dla $5 \cdot 10^2 < Re < 3 \cdot 10^5$, przybliżona średnica ziarn $d > 1$ mm) prędkość sedymentacji ziarn wynosi

$$v = 1,74 \sqrt{\frac{\Delta\rho d g}{\rho_c}} = f(\Delta\rho d). \quad (5.13)$$

Z formuł tych wynika, że na prędkość opadania ziarn, a więc i na ich rozdział w procesie klasyfikacji hydraulicznej lub powietrznej, rosnący wpływ ma gęstość

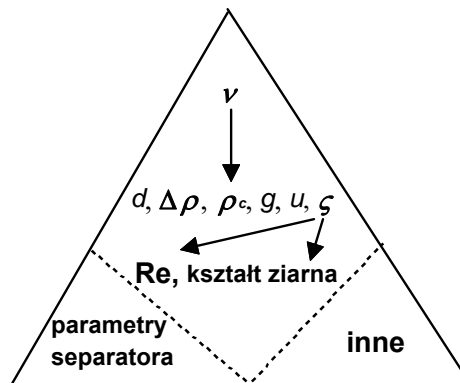
ziarn, gdyż wraz ze wzrostem liczby Reynoldsa wykładnik potęgowy gęstości rośnie. Do opisu wzajemnego opadania ziarn można także zastosować *wzory równoopadania* (Wills, 1985). Powstają one przez podzielenie wyrażenia na prędkość opadania dla jednego rodzaju ziarn przez prędkość opadania dla drugiego rodzaju ziarna. Na przykład dla ruchu turbulentnego i ziarn kulistych, gdy prędkości opadania ziarn *A* i ziarn *B* są identyczne, otrzymuje się zależność na współczynnik równoopadania *C*

$$C = \frac{d_A}{d_B} = \frac{\Delta \rho_B}{\Delta \rho_A} . \quad (5.14)$$

Wartość współczynnika równoopadania mówi o zdolności do separacji.

Głównym parametrem materiałowym separacji w mediach jest prędkość opadania ziarn (rys. 5.3), która zależy przede wszystkim od gęstości i wielkości ziarna. Jeżeli klasyfikacji w mediach poddaje się materiał o zbliżonej wielkości ziarn lub o zbliżonej gęstości, to głównym parametrem klasyfikacji hydraulicznej czy też powietrznej staje się ten drugi, zmienny parametr.

Rys. 5.3. Ogólna charakterystyka procesu klasyfikacji hydraulicznej i powietrznej, której podstawowym parametrem jest prędkość opadania ziarn *v*. Znaczenie innych parametrów podano w tekście

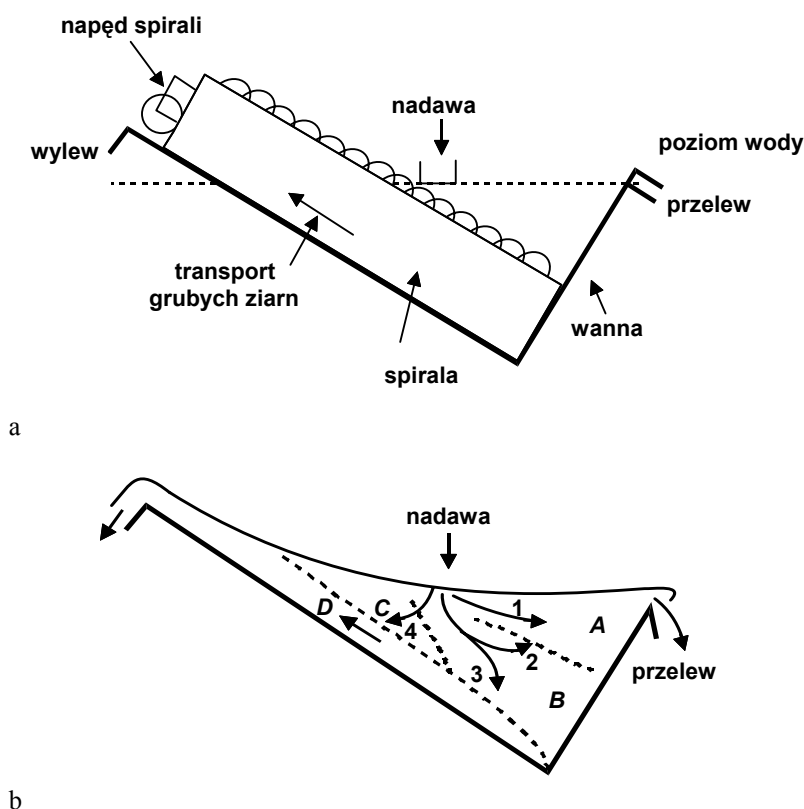


W procesie sedymentacji mogą brać udział dodatkowe siły, na przykład siły wynikające z narzuconego przepływu medium. Wtedy należy to uwzględnić przy opisie ruchu ziarn. Ruch ziarn w takich układach jest zwykle złożony, a opis staje się trudny. Dodatkową przeszkodą w opisie ruchu ziarn w realnych warunkach klasyfikacji hydraulicznej jest ich skrępowane opadanie, np. przy dużych zagęszczeniach ziarn w klasyfikatorach. Powoduje to, że podane dotychczas wzory na swobodne opadanie ziarn muszą być modyfikowane. Odpowiednie wzory można odszukać w literaturze.

5.2. Klasyfikacja sedymentacyjna

W klasyfikatorach sedymentacyjnych nadawa jest doprowadzana od góry zbiornika, a ziarna opadają w wodzie lub powietrzu pionowo lub prawie pionowo. Separacja ziarn następuje według różnicy w prędkości ich opadania. Ziarna drobne i lekkie, czyli sedymentujące wolno, wyprowadza się z klasyfikatora wraz wodą w formie przelewu. Ziarna szybko sedymentujące wyprowadza się albo wylewem w dnie zbiornika, albo

za pomocą odpowiednich urządzeń mechanicznych, dlatego separatory sedymentacyjne dzieli się na mechaniczne i niemechaniczne. Niemechaniczny klasyfikator stożkowy pokazano już na rysunku 5.1a, a na rysunku 5.4 zamieszczono typowy separator mechaniczny, nazywany klasyfikatorem zwojowym. W urządzeniu tym ziarna szybko sedymentujące wyprowadza się w górę z dna zbiornika za pomocą spirali, a ziarna wolno sedymentujące są usuwane jako wylew w górnej części klasyfikatora.



Rys. 5.4. Klasyfikator zwojowy: a – elementy jego budowy, b – obszary oraz kierunki ruchu ziarn (według Stewarda i Restaricka, 1967)

Stwierdzono, że w małym modelowym klasyfikatorze zwojowym (Steward i Restarick, 1967) ziarna nadawy przemieszczają się w czterech głównych kierunkach, zaznaczonych cyframi 1–4, tworząc obszary A–D. W obszarze A, znajdującym się powyżej spirali, jest niewielkie zagęszczenie ziarn, które przemieszczają się w kierunku przelewu. W obszarze B cząstki drobne przechodzą do przelewu, a grube do wylewu. W obszarze C większość ziarn przechodzi do frakcji grubych ziarn, zwanej zwykle piaskową, a w przestrzeni D ziarna grube są transportowane za pomocą urządzenia zwojowego (spirali) do wylewu.

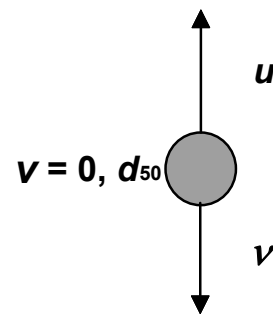
Istnieje wiele rodzajów separatorów sedymentacyjnych mechanicznych, w których spirale zastępuje się na przykład grabiami lub łopatkami. W niektórych klasyfikatorach grabie kierują ziarna grube do wylewu na dnie zbiornika (Kelly i Spottiswood, 1982).

Jednym z najważniejszych parametrów klasyfikacji (dla danego zagęszczenia ziarn) jest d_{50} . Dla niewielkich zagęszczeń, gdy zachodzi opadanie nieskrępowane, d_{50} można oszacować z równania (5.1). Gdy podczas separacji w mediach zachodzi opadanie skrępowane, a także gdy zachodzi ruch tego medium, wyznaczanie wartości d_{50} staje się trudniejsze.

Dotychczas nie ma pełnego opisu działania klasyfikatorów zwojowych z powodu znacznej liczby parametrów wpływających na proces separacji. Sztaba i Nowak (2000) zdefiniowali i uporządkowali znaczną część tych parametrów.

5.3. Klasyfikacja fluidyzacyjna

W klasyfikatorach fluidyzacyjnych (elutriatorach) (rys. 5.1b) do zbiornika z sedymentującymi ziarnami dodatkowo od dołu doprowadza się strumień wody. Wtedy w bilansie sił, lub prędkości opadania cząstek, należy uwzględnić przepływ medium do góry. Zasada separacji w tych urządzeniach jest prosta, gdyż w warunkach idealnego prowadzenia procesu ziarna, których prędkość opadania jest mniejsza niż prędkość wznoszącego przepływu medium, są przez medium unoszone do przelewu, podczas gdy cząstka o wyższej prędkości opadania znajdzie się w wylewie (rys. 5.5). Ziarno podziałowe d_{50} ma zerową lub bliską zeru prędkość przemieszczania się względem separatora i dlatego ma równą szansę znalezienia się po odpowiednim czasie albo w wylewie, albo w przelewie klasyfikatora.



Rys. 5.5. W klasyfikatorach fluidyzacyjnych ziarna d_{50} mają taką samą szansę na powolne wznoszenie się lub opadanie: u – prędkość wznoszenia się medium, v – prędkość swobodnego opadania ziarna w medium, $v = (v - u)$ – prędkość przemieszczania się ziarn względem klasyfikatora

Wartości d_{50} dla danego separatora można oszacować z równań na swobodne opadanie. Jednym z równań na uwzględnienie skrępowanego opadania jest zależność (Kelly i Spottiswood, 1982)

$$v_h = v(\varepsilon)^n, \quad (5.15)$$

w której:

v – prędkość ziarn podczas opadania nieskrępowanego,

v_h – prędkość opadania skrępowanego,

ε – porowatość warstwy fluidyzacyjnej $(\rho_z - \rho_m)/(\rho_z - \rho_c)$,

n – stała zależna od liczby Reynoldsa,

ρ_z – gęstość ziarna,

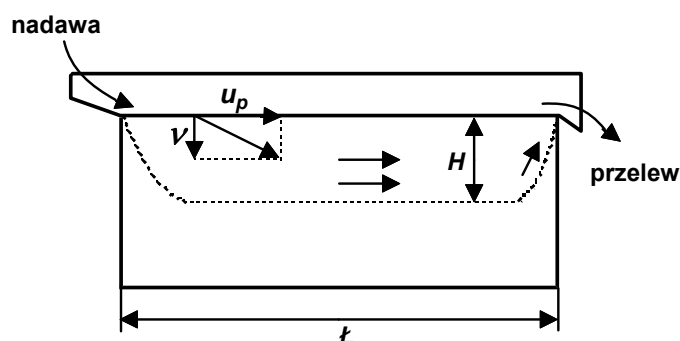
ρ_m – gęstość zawiesiny,

ρ_c – gęstość medium.

Nierównomierny przepływ medium w kolumnach fluidyzacyjnych może także znacznie wpłynąć na zmianę d_{50} separacji.

5.4. Klasyfikacja w poziomym strumieniu medium

W klasyfikatorach hydraulicznych i powietrznych można również podawać ziarna nadawy oraz medium z boku urządzenia. Wtedy na ziarno działa dodatkowa siła horyzontalna, która wraz z pozostałymi siłami (gravitacji, wyporu, oporu) powoduje ukośne ich opadanie. Schematycznie pokazano to na rysunku 5.6.



Rys. 5.6. Zasada separacji ziarna w poziomym strumieniu cieczy (według Laskowskiego i współ., 1977)

W separatorze nadawa jest podawana z jednej, a odbierana z drugiej jego strony. Struga cieczy przemieszczająca się w separatorze sięga do głębokość H , długość separatora wynosi L , a strumień zawiesiny przemieszcza się z prędkością u_p . Czas potrzebny do poziomego przemieszczania się zawiesiny wynosi

$$t_{\text{poziom}} = \frac{L}{u_p}, \quad (5.16)$$

a czas pionowego opadania ziarna na głębokość H wyrazi się zależnością

$$t_{\text{pion}} = \frac{H}{v}. \quad (5.17)$$

Dla największego ziarna, czyli ziarna podziałowego d_{50} , które znajdzie się w narozu klasyfikatora i będzie miało jeszcze szansę znalezienia się w przelewie $t_{\text{pion}} = t_{\text{poziom}}$. Zachodzi zatem zależność

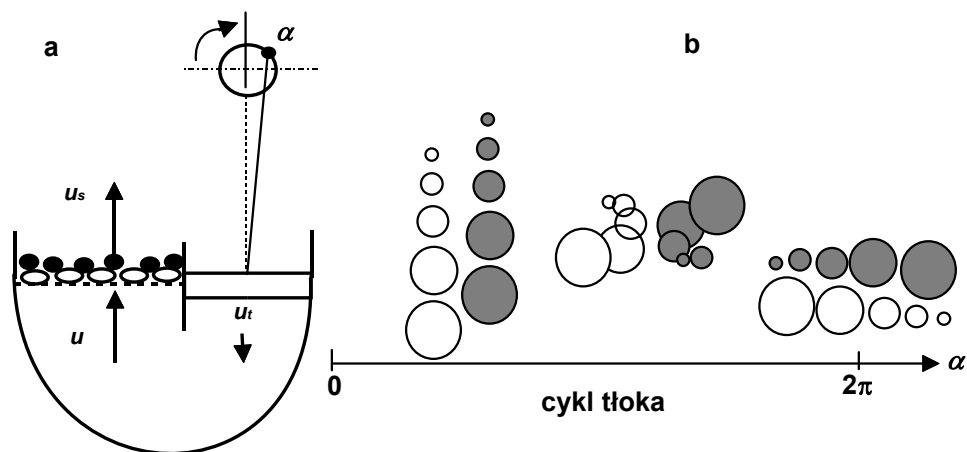
$$v_{d_{50}} = \frac{Hu_p}{L}. \quad (5.18)$$

Równanie (5.18) określa zatem zależność pomiędzy podstawowymi parametrami separatora a prędkością opadania ziarna podziałowego d_{50} .

Istnieje wiele konstrukcji klasyfikatorów hydraulicznych wykorzystujących poziomy ruch strugi. Schemat klasyfikatora wieloproduktowego zamieszczono na rysunku 5.1c.

5.5. Klasyfikacja w strumieniu pulsacyjnym

Klasyfikację z wykorzystaniem pulsującego strumienia medium prowadzi się w osadzarkach. Nadawę podaje się na sito osadzarki i poddaje pulsacyjnemu strumieniowi medium, którym z reguły jest woda. Wznoszenie się wody przez sito rozluźnia osad, ruch opadający strumienia powoduje natomiast opadanie osadu i jego stratyfikację (rys. 5.7). Pulsowanie medium osiąga się dzięki ruchowi tłoka, membrany lub sita, zmianom ciśnienia, a także innym zabiegom.



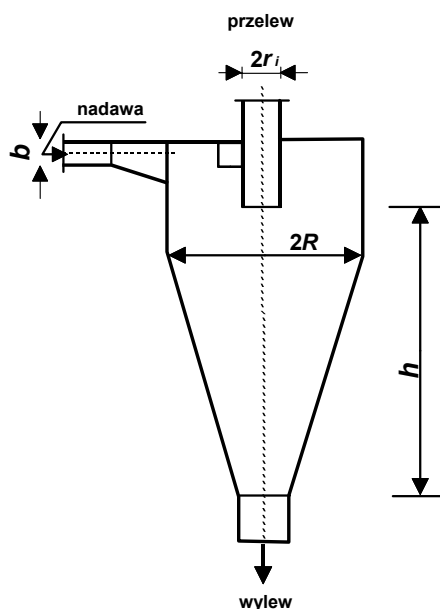
Rys. 5.7. Zasada działania osadzarki tłokowej: u_s – prędkość wznosząca wody, u – prędkość wody pod sitem, u_t – prędkość tłoka

Osadzarki pracują w sposób ciągły i są stosowane przede wszystkim do klasyfikacji hydraulicznej ziarn grubych według różnicy ich gęstości. Rozdział warstwy na ziarna szybko opadające i wolno opadające uzyskuje się dzięki odpowiednio ustawio-

nej przegrodzie. Dokładniejszy opis działania osadzarek oraz wpływ różnych parametrów na opadanie można znaleźć w literaturze naukowej.

5.6. Hydrocyklony

Klasyfikację hydrauliczną można także prowadzić w cieczy przemieszczającej się przez klasyfikator ruchem spiralnym. Taki ruch cieczy zachodzi w hydrocyklonach i wynika z cylindrycznego kształtu separatora (rys. 5.1e) oraz tłoczenia zawiesiny stycznie do jego ścianek. W wyniku spiralnego ruchu ziarna podlegają sile odśrodkowej, która jest główną siłą separującą. Do urządzeń pracujących z wykorzystaniem siły odśrodkowej należą także cyklony powietrzne oraz wirówki. Budowę hydrocyklonu w sposób schematyczny pokazano na rysunku 5.8.



Rys. 5.8. Wybrane parametry hydrocyklonu

Ruch ziarna w hydrocyklonie wynika z bilansu sił w układzie. Siła wypadkowa działająca na ziarno F_w jest różnicą pomiędzy wartością siły odśrodkowej F_{od} , powodującej ruch ziarna w kierunku ścian hydrocyklonu F_o , oraz siły oporu ośrodka skierowanej do osi hydrocyklonu

$$F_w = F_{od} + F_o. \quad (5.19)$$

Po wstawieniu do równania (5.19) fizycznego wyrażenia na poszczególne siły otrzymuje się ogólne równanie opisujące ruch ziarna w hydrocyklonie

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_z - \rho_c) \frac{v_t^2}{R} - \zeta \frac{\rho_c}{2} v_w^2 \frac{\pi d^2}{4}, \quad (5.20)$$

w którym:

m – masa ziarna ($\pi d^3 \rho_z / 6$),

t – czas,

v – prędkość względna ruchu ziarna w zawieszynie w hydrocyklonie,

v_t – prędkość styczna cieczy w zawieszynie zależna od ciśnienia wlotowego,

ρ_z – gęstość ziarna,

ρ_c – gęstość cieczy,

R – promień hydrocyklonu w rozpatrywanym miejscu,

d – średnica ziarna,

ζ – współczynnik oporu ziarna.

Ponieważ opis ruchu ziarn jest skomplikowany, do projektowania hydrocyklonów stosuje się zależności empiryczne. Koch i Noworyta (1992) podają na przykład równanie do wyznaczania granicznej średnicy cząstki d_{50} , która może być wydzielona w cyklonie

$$d_{50} = \sqrt{\frac{18 \eta_c V_o R \rho_m}{2 \pi d_i h (\rho_z - \rho_c) \Delta p}}, \quad (5.21)$$

gdzie:

η_c – lepkość zawiesiny,

V_o – strumień zawiesiny (objętość na jednostkę czasu),

$d_i = 2r_i$ – średnica wylotu przelewu,

h – wysokość hydrocyklonu od wylewu do rury przelewowej,

g – przyspieszenie ziemskie,

ρ_c – gęstość zawiesiny,

R – promień hydrocyklonu,

Δp – spadek ciśnienia w hydrocyklonie.

Zasadę działania hydrocyklonu schematycznie pokazano na rysunku 5.1e. Tłoczona stycznie do ściany hydrocyklonu zawieszina, dzięki jego zmiennej średnicy, tworzy wokół jego ścian zewnętrznych spiralną, skierowaną w dół, strugę. Ponieważ ziarna grube ulegają mocniej sile odśrodkowej, spirala pierwotna niesie więc ze sobą przede wszystkim ziarna grube. Specyficzna budowa hydrocyklonu powoduje, że wokół jego osi powstaje dodatkowo rdzeń powietrzny, w pobliżu którego tworzy się druga spiralna struga cieczy, skierowana do góry. Ta wtórna spiralna struga niesie ze sobą do przelewu ziarna drobne.

Istnieje wiele rodzajów hydrocyklonów. Ogólnie można je na przykład podzielić na: cylindryczne, stożkowe i cylindryczno-stożkowe. Hydrocyklony stosuje się w obiegach mielenia do wyprowadzania z układu ziarn wystarczająco zmielonych. Głównymi zaletami hydrocyklonów są prostota działania, małe rozmiary i niska cena. Hydrocyklony nie mają ruchomych części. Mogą pracować pod różnymi kątami, chociaż preferuje się pozycję pionową, aby wylew był grawitacyjny. Czas separacji w klasyfi-

katorach jest krótki. Do wad hydrocyklonów należy nie zawsze ostra klasyfikacja ziarn. Hydrocyklony nie nadają się do ziarn zbyt drobnych, zwłaszcza mikronowych. Wymagają stałego składu nadawy, a ściany hydrocyklonu wycierają się.

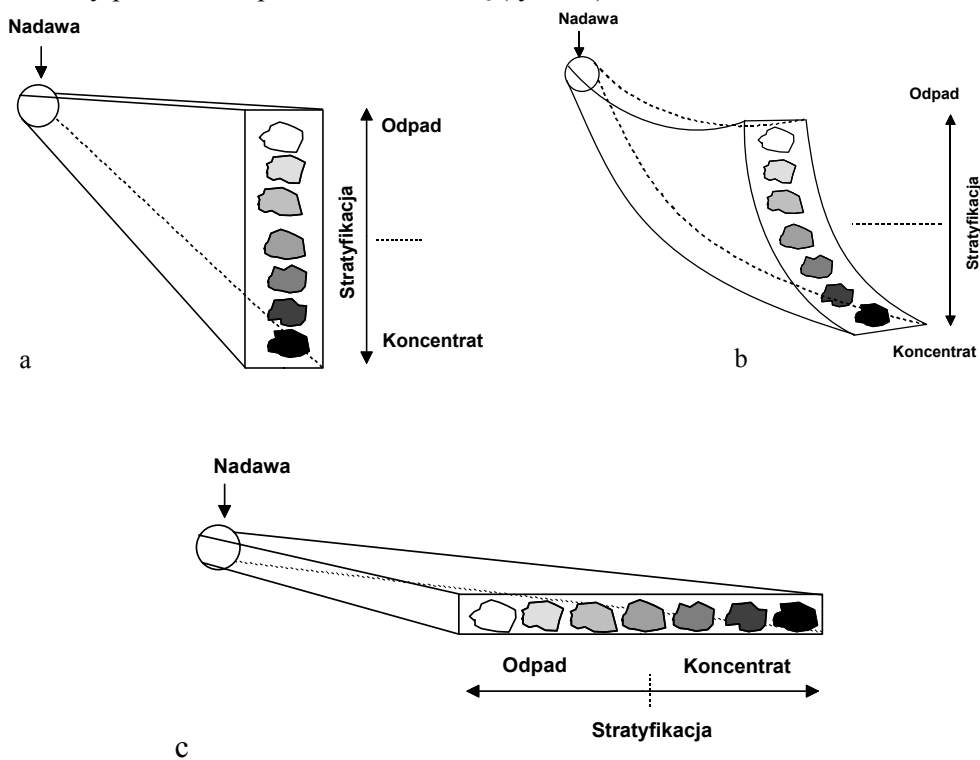
Literatura

- Bogdanov O.S., 1972. *Spravočnik po abogaščeniju rud*, t. 1, Nedra, Moskva, 22.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*, Wiley, New York.
- Koch R., Noworyta A., 1992. *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, PWN, Warszawa.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., Malewski J., 1977. *Przeróbka kopalni*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Malewski J., 1981. *Przeróbka kopalni. Zasady rozdrabiania i klasyfikacji*, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Steward P.S.B., Restarick C.J., 1967. *Dynamic flow characteristics of a small spiral classifier*, Trans. IMM Sec.C., 76, C225–C230.
- Sztaba K., Nowak A., 2000. *Assumptions for modeling separation in coil classifiers*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 34, 2000, 77–94.
- Wills B., 1985. *Mineral Processing Technology*, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford.

6. Separacja w cienkiej strudze cieczy

6.1. Wprowadzenie

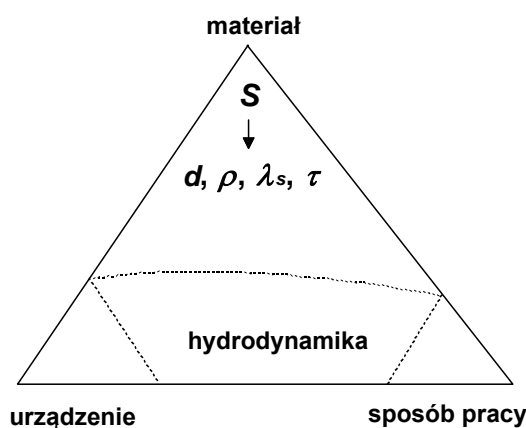
Separacja w cienkiej strudze cieczy wykorzystuje układanie się ziarn w warstwy lub strefy podczas ich przemieszczania się (rys. 6.1).



Rys. 6.1. Separacja ziarn poruszających się wraz z cienką strugą cieczy:
a – separacja pionowa, b – separacja spiralna, c – separacja pozioma

Strumień cieczy może mieć różną grubość, porusza się on zwykle poziomo lub pod niewielkim nachyleniem do poziomu. Ruch cieczy, a z nią ziarna, może być prostoliniowy lub krzywoliniowy, w tym także spiralny. Zdolność ziarn do stratyfikacji zależy przede wszystkim od rozmiaru ziarna, jego gęstości i kształtu oraz od siły tarcia ziarn o podłoże, z którym się stykają. Do opisu separacji w cienkiej strudze cieczy nie wystarczy już sama prędkość opadania, jak w separacji hydraulicznej, gdyż w tym celu należy użyć parametru, który łączy w sobie gęstość, rozmiar oraz kształt ziarna, a także jego bezwładność i współczynnik tarcia. Można go nazwać *zdolnością do stratyfikacji* i byłby to główny parametr procesu (rys. 6.2), ale dotychczas takiego parametru nie zdefiniowano.

W stratyfikowanej strudze można wyróżnić ziarna zajmujące centralną pozycję w wachlarzu i ziarna o wychyleniu w kierunku zajmowanym przez ziarna „lekkie” oraz ziarna o wychyleniu w stronę przeciwną, tzn. ziarna ciężkie. Punkty maksymalne mogą być zatem miejscami odniesienia dla skali opisującej zdolność ziarn do stratyfikacji. Po odpowiedniej kalibracji stratyfikacja dla „ciężkich” ziarn wyniosłaby 1, a dla „lekkich” ziarn -1 . Proponowana definicja stratyfikacji w separacji w strudze cieczy byłaby właściwością ziarn, łączącą w sobie wielkość ziarna, jego gęstość i kształt oraz bezwładność i ich zdolność do tarcia podłoża urządzenia separującego.



Rys. 6.2. Głównym parametrem separacji w strudze cieczy może być zdolność do stratyfikacji S , która będzie zależna od rozmiaru ziarna d , jego gęstości ρ , kształtu λ_s oraz współczynnika tarcia ziarna o powierzchnię separatora τ

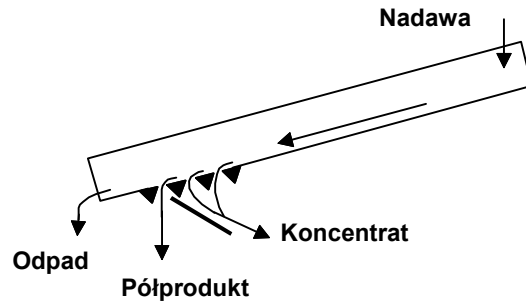
Do separacji w cienkiej strudze stosuje się separatory strumieniowe, strumieniowo-zwojowe, stożki Reicherta, stoły koncentracyjne, separatory Bartlesa–Mozleya i inne urządzenia.

6.2. Separatory strumieniowe

Są to najstarsze i najprostsze separatory stosowane od zarania mineralurgii. Agrikola (1494–1555), na jednej z rycin poświęconych górnictwu i przeróbce kopalnin,

przedstawił separator strumieniowy. Ogólny schemat działania separatora strumieniowego podano na rysunku 6.3. W separatorach strumieniowych nie ma części ruchomych. Ich zasada działania opiera się na stratyfikowaniu ziarn w procesie opadania i tarcia opadłych ziarn o podłoże w trakcie ruchu ziarn wraz z cieczą. Precyzyjny opis rozdziału w separatorach strumieniowych jest tym trudniejszy, im cieńsza jest struga. Gdy struga jest gruba, przybliżonego opisu procesu separacji można dokonać na podstawie zależności dla klasyfikatorów pracujących przy poziomym strumieniu wody (p. 5.3) i uwzględnieniu ich nachylenia.

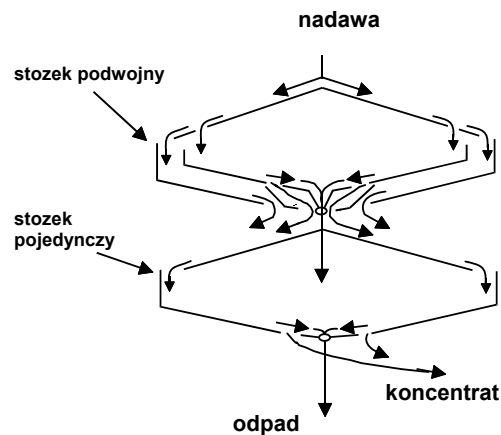
Dla prawidłowego działania separatora strumieniowego ważny jest dobór, dla danej nadawy, prędkości przepływu cieczy i położenia otworów, przez które odbiera się koncentrat i półprodukty.



Rys. 6.3. Płuczka korytowa (separator strumieniowy)

6.3. Stożki separujące Reicherta

Zaletą stożków Reicherta jest także brak części ruchomych. Chociaż separacja w nich odbywa się na podobnej zasadzie, jak w separatorach strumieniowych, to rozwiązanie techniczne stożków Reicherta (rys. 6.4) jest inne.



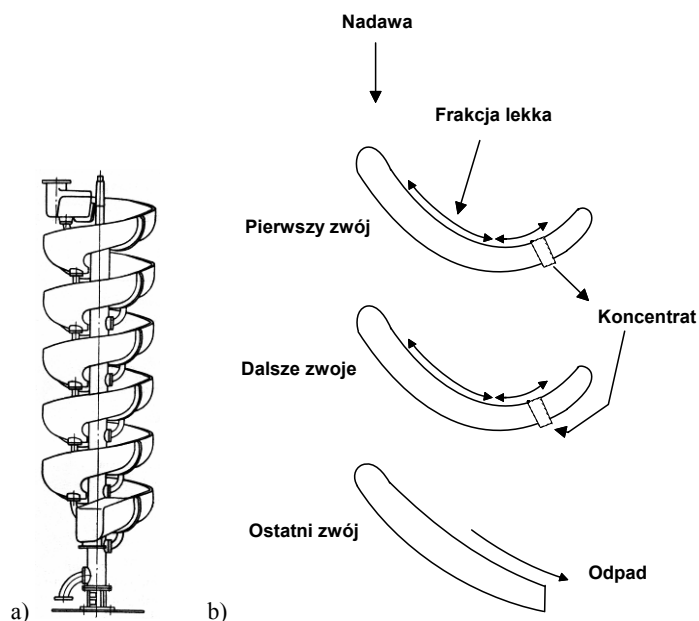
Rys. 6.4. Stożki Reicherta

Nadawa zawarta w wodzie płynie równomiernie po powierzchni spłaszczonych stożków o średnicy zwykle około dwóch metrów. Ziarna ciężkie koncentrują się w dolnej strefie strugi i wpadają do szczeliny, a ziarna lekkie wraz z wodą są transportowane w dół urządzenia. Ziarna cięższe są poddawane wielokrotnej separacji na kolejnych stożkach, w wyniku czego uzyskuje się zróżnicowane produkty.

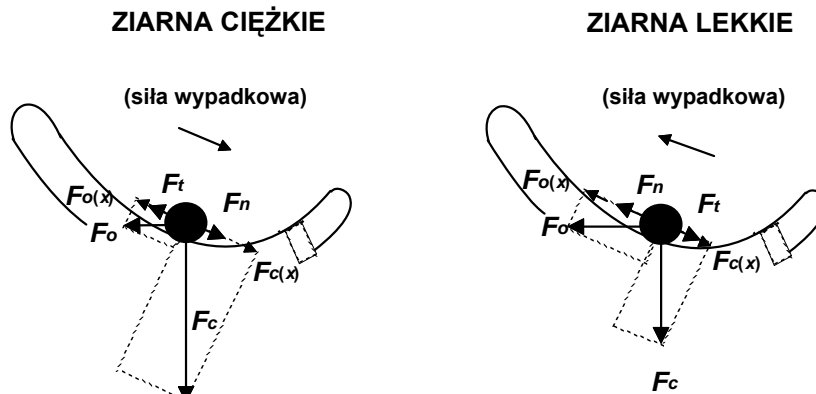
Jedno urządzenie separujące zawiera od kilku do kilkunastu stożków nałożonych na siebie, a jego wysokość ma nawet powyżej 6 m. Stożki Reicherta są dość wydajne i mogą przerabiać do około 100 Mg nadawy na godzinę. Mogą być stosowane do wszelkiego rodzaju rud i surowców po odpowiednim ich rozdrobieniu.

6.4. Separatory strumieniowo-zwojowe

Separatory strumieniowo-zwojowe działają podobnie jak separatory strumieniowe, ale dodatkowo wykorzystuje się w nich siłę odśrodkową (rys. 6.5). Wynika ona z kształtu separatora, który jest zwinięty śrubowo wokół osi. Siły działające na ziarno w separatorze strumieniowo-zwojowym pokazano na rysunku 6.6. Są to siły: odśrodkowa (F_o), ciężkości (F_c), tarcia (F_t) oraz naporu cieczy (F_n). Siłami decydującymi o separacji są siły F_t i F_n oraz działające w tym samym kierunku składowe siły ciężkości $F_{c(x)}$ i siły odśrodkowej $F_{o(x)}$.



Rys. 6.5. Zasada działania separatora strumieniowo-zwojowego: a) widok ogólny, b) przekrój boczny



Rys. 6.6. Siły działające na ziarna w separatorze strumieniowo-zwojowym

Siłą decydującą o przemieszczaniu się ziarna w wachlarzu na stronę w kierunku ziarn lekkich o małym tarciu lub na stronę zajmowaną przez ziarna ciężkie o dużym tarciu jest nadmiarowa siła wypadkowa F_w wynikająca z bilansu sił. Dla ziarn „lekkich” podczas separacji zachodzi nierówność

$$F_n + F_{o(x)} > F_t + F_{c(x)}, \quad (6.1)$$

co oznacza, że istnieje siła separująca F_w

$$F_w = F_n + F_{o(x)} - (F_t + F_{c(x)}). \quad (6.2)$$

Te same zależności dla ziarn „ciężkich” mają postać

$$F_n + F_{c(x)} > F_t + F_{o(x)} \quad (6.3)$$

oraz

$$F_w = F_n + F_{c(x)} - (F_t + F_{o(x)}). \quad (6.4)$$

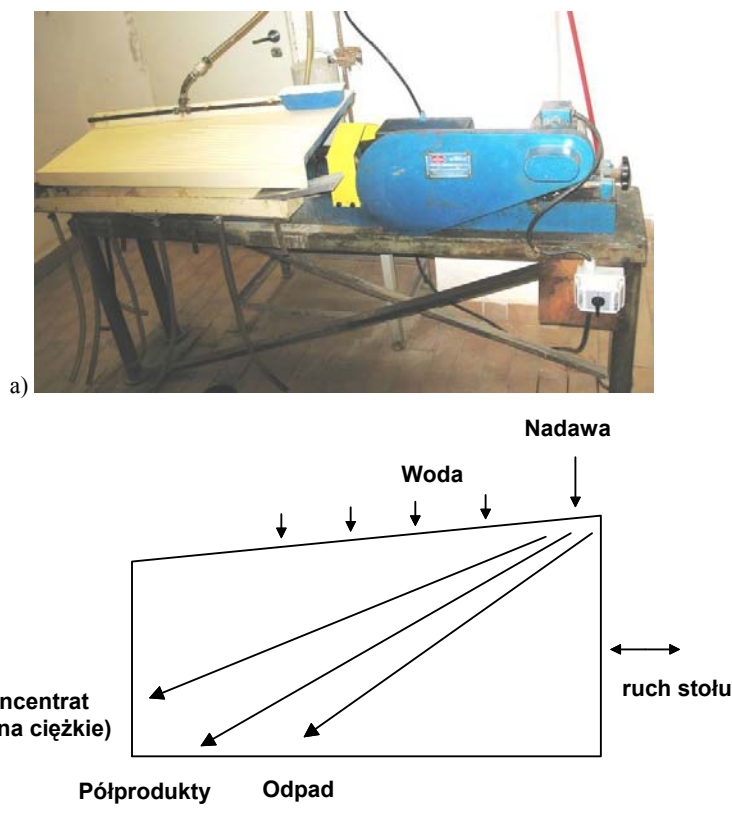
Ziarna będą się przemieszczać w strudze aż do chwili, gdy usytuują się we właściwym dla siebie miejscu w wachlarzu i wtedy siła wypadkowa będzie zerowa ($F_w = 0$). W tej równowagowej sytuacji pozycję ziarna w wachlarzu można opisać zaproponowanym parametrem zwanym stratyfikacją.

W separatorze strumieniowo-zwojowym odpady zawierające ziarna lekkie odbiera się na ostatnim zwoju. Koncentrat odbiera się z kolejnych 2–3 zwojów przez znajdujące się w nich otwory. Do separacji nadają się ziarna nie mniejsze niż około 0,05 mm.

6.5. Stoły koncentracyjne

W urządzeniach tych wykorzystuje się zdolność ziarn nadawy do rozplywania się wachlarzowego po powierzchni stołu w taki sposób, że z jednej strony wachlarza

znajdują się ziarna ciężkie, a z drugiej ziarna lekkie (rys. 6.7). Stratyfikacja ziarn następuje zatem nie w pionie strugi, lecz w kierunkach bocznych płaszczyzny stołu. Powstawanie wachlarza na stole koncentracyjnym, podobnie jak w separatorze strumieniowo-zwojowym, jest wynikiem działania wielu sił. Są to siły ciężkości ziarn, siły tarcia między ziarnem a powierzchnią stołu, wywołane ruchem blatu stołu oraz ruchem cieczy, siła naporu cieczy na ziarno oraz siła bezwładności. Całkowita siła działająca na ziarno jest sumą wektorową tych sił. Siła wypadkowa dla ziarn ciężkich ma nieco inny kierunek niż wypadkowa siła dla ziarn lekkich. Wynika to z faktu, że dla ziarn ciężkich składowa, determinowana głównie siłą bezwładności, jest duża, a składowa determinowana siłami tarcia, ciężkości i naporu wody jest mała. Dla ziarn lekkich jest odwrotnie (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).



Rys. 6.7. Stół koncentracyjny: a) widok ogólny, b) widok z góry

Wydajność stołów koncentracyjnych nie jest duża. Wydajność oraz częstość wahań stołu, a także długość skoku płyty stołu, oblicza się z równań empirycznych. Wyrażenie na wydajność W (kg/h) ma postać (Krukowiecki, 1979; Koch i Noworyta, 1992)

$$W = 0,1\rho_m \left[\frac{Ad_d(\rho_1 - 1000)}{\rho_2 - 1000} \right]^{0,6}, \quad (6.5)$$

gdzie:

ρ_m – gęstość mieszaniny, kg/m^3

ρ_1 – gęstość frakcji ciężkiej, kg/m^3

ρ_2 – gęstość frakcji lekkiej, kg/m^3 ,

A – powierzchnia stołu, m^2 ,

d_d – średni rozmiar ziarn, mm.

Do obliczenia częstości wahań stołu n (1/s) można zastosować formułę

$$n = 4,17(d_{d\max})^{-0,2}, \quad (6.6)$$

gdzie $d_{d\max}$ jest maksymalnym rozmiarem ziarn.

Do wyznaczenia długości skoku płyty stołu koncentracyjnego l (mm) można zastosować równanie

$$l = 18(d_{d\max})^{0,25}. \quad (6.7)$$

Stoły koncentracyjne są stosowane do wzbogacania ziarn rud metali kolorowych, zwłaszcza okruszonych o wymiarach mniejszych niż około 3 mm. Tylko w przypadku węgla, z powodu jego znacznie niższej gęstości, można użyć ziarna do 6 mm. Dla ziarn drobnych około 0,1 mm stosuje się płytę gładką. W innych przypadkach powierzchnia stołu jest modyfikowana w postaci rowków lub listew. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym rozdzielanie jest stosowanie asymetrycznego ruchu posuwisto-zwrotnego płyty stołu koncentracyjnego.

6.6. Inne separatory

Istnieją jeszcze inne urządzenia do separacji w cienkiej strudze cieczy. Należą do nich stół Bartlesa–Mozleya (Burt i Ottley, 1974) i separator Bartles Crossbelt (Burt, 1975a, 1975b). Separator Bartlesa–Mozleya działa okresowo. W pierwszym cyklu nadawę przepuszcza się przez separator, który składa się z 40 pokładów (płyt) o wymiarach $1,1 \text{ m} \times 1,4 \text{ m}$, nachylonych pod kątem 3° – 4° do poziomu, zawieszoną wodną ziarn i czyni się to przez okres około 36 minut. W tym czasie ziarna cięższe osadzają się na powierzchni płyt, a ziarna lekkie wraz wodą wylewają się poza separator. W drugim etapie przerywa się dostarczanie nadawy, nachyla separator pod kątem 45° do poziomu, a wodą wypłukuje ziarna cięższe. W czasie osadzania się ziarn cały separator drga pod wpływem wahań specjalnego niewyważonego ciężaru. Wydajność separacji wynosi około 2,5–4 Mg na godzinę (Burt, 1975a, 1975b). W separatorze Bartlesa–Mozleya można przerabiać materiał o uziarnieniu od 5 do 100 mikrometrów.

Stopień wzbogacania na separatorach w strudze cieczy wynosi około 4 przy około 90% uzysku minerałów ciężkich (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Wyniki w istotnym stopniu zależą od rodzaju separatora, warunków jego pracy oraz przerabianego materiału.

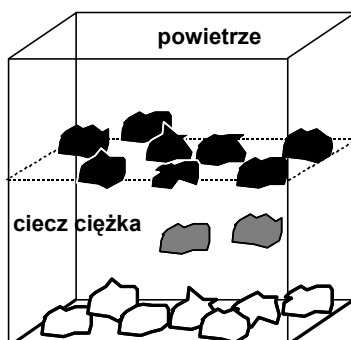
Literatura

- Burt R.O., 1975a. *Development of the Bartles cross-belt concentrator for the gravity concentration of fines*, Int. J. Mineral Process., 2, 219–234.
- Burt R.O., 1975b. *Gravity concentration of fine minerals*, Chemistry and Industry, 18, 64–69.
- Burt R.O., Ottley D.J., 1974. *Fine gravity concentration using the Bartles–Mozley concentrator*, Int. Journal of Mineral Processing, 1, 347–366.
- Koch R., Noworyta A., 1992. *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa.
- Krukowiecki W., 1979. *Przeróbka mechaniczna rud, węgla, soli i innych kopalin*, PWN, Warszawa.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin – wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

7. Separacja grawitacyjna w wodzie i cieczach ciężkich

7.1. Podstawy procesu

Jedną z metod separacji ziarn o zróżnicowanej gęstości jest umieszczanie ich w cieczy o takiej gęstości, aby jedne z nich tonęły, a inne wypływały na powierzchnię.



Rys. 7.1. Zasada rozdzielania ziarn z wykorzystaniem różnic w gęstości cieczy i ciała stałego. Gęstość cieczy jest tak dobrana, że część ziarn nadawy tonie, część pływa, a część jest zawieszona w wodzie

W metodzie tej wykorzystuje się prawo Archimedsa, zgodnie z którym ciała o gęstości większej niż gęstość cieczy, w której są umieszczone, toną, ziarna zaś o gęstości mniejszej niż gęstość cieczy wypływają na powierzchnię. Ziarna o gęstości równej gęstości cieczy są w niej zawieszona. Zjawisko to wynika z faktu, że siła ciężkości działająca na ziarno zanurzone w cieczy jest siłą wypadkową siły ciężkości ziarna w powietrzu (F_c) oraz siły wyporu (F_w), jakie to ziarno wywołuje w cieczy i jest wyrażona zależnością

$$F = F_c - F_w = m_p g - m_c g = v \rho_p g - v \rho_c g = (\rho_p - \rho_c) v g, \quad (7.1)$$

w której:

m_p – masa ziarna,

ρ_p – gęstość ziarna,

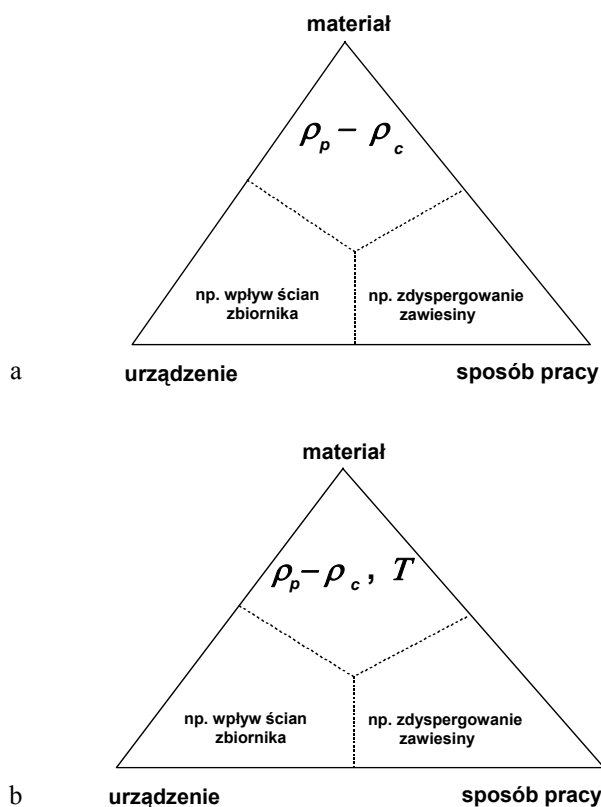
m_c – masa cieczy wypartej przez ziarno,

ρ_c – gęstość cieczy,

g – stała przyspieszenia ziemskiego,

v – objętość ziarna.

Z wzoru (7.1) wynika, że gdy gęstość ziarn jest równa gęstości cieczy, wówczas na ziarno w cieczy nie będzie działała żadna siła wypadkowa, czyli ziarno nie będzie nic ważyć, a zatem będzie tkwić w niej nieruchomo. Jeżeli jednak ziarno ma gęstość większą niż gęstość cieczy, to ziarno będzie, pod wpływem siły ciężkości, sedymentować, czyli tonąć. Z kolei ziarno o gęstości mniejszej od gęstości cieczy będzie wypływało na jej powierzchnię, dzięki sile ciężkości skierowanej ku górze, co oznacza, że siła wyporu przeważa nad siłą ciężaru w powietrzu. Jeżeli pozwoли się ziarnom na separację nieograniczoną czasowo, to rozdział nastąpi wyłącznie na podstawie różnicy w gęstości ziarna i cieczy. Podstawowym zatem parametrem statycznej separacji grawitacyjnej w danej cieczy będzie gęstość ziarna, a dla dowolnej cieczy – różnica między gęstością ziarna a gęstością cieczy.



Rys. 7.2. Podstawowym parametrem separacji grawitacyjnej w cieczach jest: a – różnica gęstości ziarna i cieczy ($\rho_p - \rho_c$) (proces statyczny), b – różnica gęstości ziarna i cieczy oraz tarcie T (proces dynamiczny)

Jeżeli istnieje potrzeba rozdziału ziarn w określonym czasie, to na wynik rozdziału będzie miał wpływ dodatkowy parametr, którym jest tarcie. Siła tarcia F_T zależy od średnicy ziarna d , prędkości jego przemieszczania się w oraz lepkości cieczy η

$$F_T = 3\pi d\eta w. \quad (7.2)$$

Lepkość cieczy czy zawiesin jest wynikiem tarcia między cząsteczkami cieczy oraz ziarn z cieczą w wyniku ich przemieszczania się. Gdy lepkość cieczy jest dla danej temperatury stała, wtedy jest ona nazywana *cieczą niutonowską*. Jednakże lepkość cieczy zawierających w sobie ziarna mineralne z reguły nie jest stała i dodatkowo zależy od ich zawartości w cieczy. Ciecze takie nazywa się *nieniuonowskimi*. Lepkość cieczy zawieszinowych nieniuonowskich opisuje się ogólnym równaniem (Kelley i Spottiswood, 1982)

$$\tau_s = \eta_{\text{poz}} q, \quad (7.3)$$

w którym:

τ_s – naprężenie ścinające,

q – prędkość ścinania,

η_{poz} – lepkość pozorna, zależna od naprężenia ścinającego.

Dla wielu cieczy nieniuonowskich zależność pomiędzy napięciem ścinania a prędkością ścinania można opisać równaniem przybliżonym (Laskowski, 1969)

$$\tau_s \approx \tau_d + \eta_{\text{plas}} q, \quad (7.4)$$

w którym:

τ_d – dynamiczne naprężenie ścinające,

η_{plas} – lepkość plastyczna mierzona w takich obszarach naprężeń, gdy ciecz staje się niutonowską.

Równanie (7.4) określa zatem sytuację, gdy dla małych naprężeń ścinających ciecz nie ulega przemieszczaniu lub przemieszcza się bardzo wolno. Dopiero po osiągnięciu τ_d , zwanego dynamicznym naprężeniem ścinającym, ciecz zaczyna płynąć.

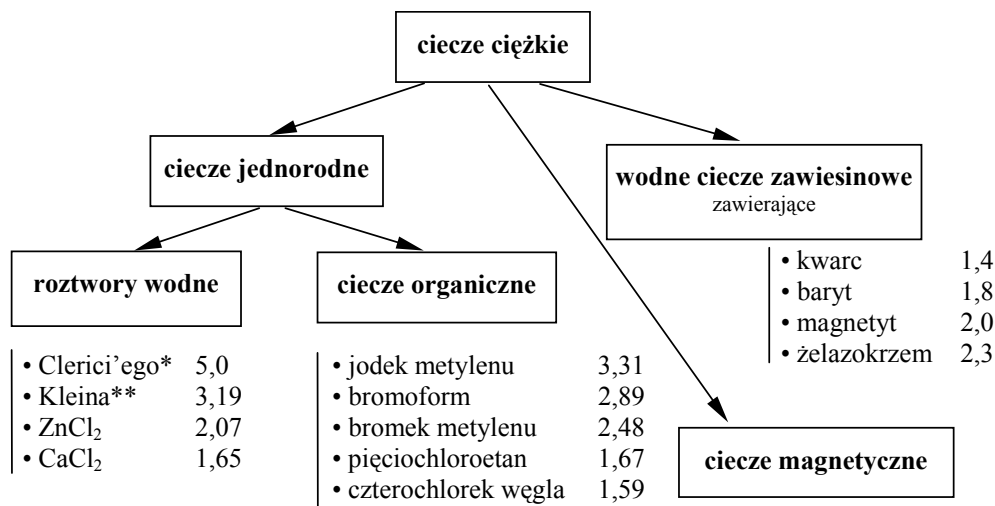
Uwzględnienie siły tarcia w bilansie sił działających na cząstkę prowadzi do zależności

$$F = F_c - F_w - F_T. \quad (7.5)$$

Oznacza to, że przy dużej sile tarcia nie może nastąpić szybki rozdział ziarn, gdyż różnica gęstości cieczy i ziarna jest niwelowana tarciami ziarn o cząsteczki cieczy.

Procesy separacji przeprowadza się najczęściej w wodzie, gdyż jest to najtańsza i najbezpieczniejsza ciecz, a jej gęstość wynosi $0,99823 \text{ g/cm}^3$ w 293 K (20 °C) (CRC, 1986). Jednakże oprócz lodu i niektórych substancji polimerowych, których gęstość jest mniejsza niż 1 g/cm^3 , nie ma wiele substancji stałych, które można rozdzielać w wodzie. Dlatego też do separacji stosuje się ciecze o gęstości większej niż gęstość wody, przyjęło się, że ciecze takie nazywa się *cieczami ciężkimi*. Ciecze ciężkie mogą być jednorodne (jednofazowe) i niejednorodne (dwu- lub wielofazowe, zwane zawie-

sinami). Z kolei ciecze jednorodne dzielą się na ciecze organiczne i nieorganiczne (najczęściej wodne roztwory soli). Na rysunku 7.3 przedstawiono podział cieczy ciężkich na grupy z podaniem ich typowych przedstawicieli.



Rys. 7.3. Podział cieczy stosowanych w procesach separacji w cieczach ciężkich.

* zawiera $(\text{TICOOH})_2\text{C}/\text{TICOOH}$, ** zawiera $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Liczby oznaczają gęstość podaną w g/cm^3 lub Mg/m^3

Ciecze jednorodne organiczne tylko wyjątkowo są stosowane do separacji, chociaż istnieje wiele technologii i patentów. Podane na rysunku 7.3 ciecze ciężkie organiczne to najczęściej wymieniane w literaturze substancje. Można zastosować także inne ciecze, ale należy zwrócić uwagę, aby nie były trujące i nie reagowały z minerałami oraz nie penetrowały ich struktury.

Ciecze jednorodne w postaci roztworów soli nieorganicznych, zwłaszcza ZnCl_2 i CaCl_2 w wodzie, są znacznie bardziej atrakcyjne w użyciu niż ciecze organiczne, jednak i one w procesach przemysłowych są rzadko stosowane.

W procesach przemysłowych jako ciecze ciężkie najczęściej stosuje się *ciecze ciężkie zawiesinowe*. Substancje, które stosuje się do sporządzenia zawiesiny, nazywa się *obciążnikami*. Typowe obciążniki to: magnetyt, żelazokrzem, kwarc, baryt, a nawet glina (rys. 7.3). Separacji w cieczach ciężkich zawiesinowych poddaje się węgiel oraz inne materiały, w tym rudy i surowce (Laskowski i współ., 1979; Stępiński, 1964). Do separacji najlepiej nadają się ciecze ciężkie zawiesinowe, które mają duże naprężenie ścinające dynamiczne τ_d i niewielkie wartości lepkości plastycznej η_{plas} . Wynika to stąd, że ciecz zawiesinowa jest tym bardziej stabilna, im większą ma wartość τ_d . Dla zwiększenia trwałości cieczy ciężkiej zawiesinowej stosuje się odczynniki dyspergujące, takie same jak stosowane we flotacji, a więc: polifosforany, krótkołańcuchowe polielektrolity, modyfikowane węglowodany, szkło wodne. Typowe wartości lepkości

cieczy ciężkich zaczerpniętych z prac Laskowskiego i współ. (1979) oraz Laskowskiego i Łuszczkiewicza (1989) podano w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Lepkość dynamiczna (niutonowska lub plastyczna) cieczy

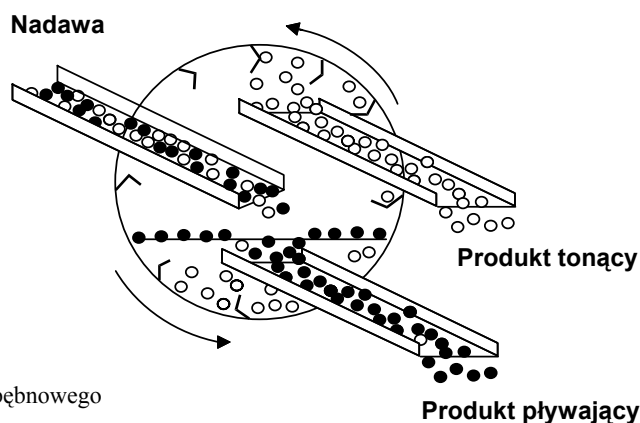
Ciecz	Lepkość cP (10^{-3} N·s/m ²)	Gęstość g/cm ³	Uwagi
Woda	1,002	0,99823	293 K (20 °C)
Bromoforn	1,89	2,89	298 K (25 °C)
Bromek metylenu	1,09	2,48	288 K (15 °C)
CaCl ₂ w wodzie	1,21	1,043	299,8 K (26,8 °C), 5% CaCl ₂
	4,88	1,33	299,8 K (26,8 °C), 35% CaCl ₂
	33,20	1,52	299,8 K (26,8 °C), 51% CaCl ₂
ZnCl ₂ w wodzie	1,94, 298 K (25 °C)	1,18, 293 K (20 °C)	20% ZnCl ₂
	4,04, 298 K (25 °C)	1,55, 293 K (20 °C)	50% ZnCl ₂
	137, 298 K (25 °C)	2,07, 293 K (20 °C)	75% ZnCl ₂
Fe ₃ O ₄ w wodzie	100	2,3	ziarna 0,017 mm
	45	2,3	ziarna 0,026 mm
	45	2,6	ziarna 0,038 mm
	30	2,6	ziarna 0,051 mm

Do separacji w cieczach ciężkich stosuje się najróżniejsze urządzenia. W skali laboratoryjnej separację w cieczach ciężkich wykonuje się w rozdzielaczach: Grossa, Salzmana, Jewsiowicza i Humboldta. Ich opis można znaleźć w wielu źródłach, w tym w pracy Laskowskiego i współ. (1979). W skali wielkolaboratoryjnej stosuje się separatory: stożkowy i bębnowy (Laskowski i współ., 1979). W skali przemysłowej stosuje się separatory oraz *pluczki*. Płuczki są stosowane we wzbogacaniu węgla w cieczach ciężkich jednorodnych w warunkach statycznych. Wśród płuczek można wymienić płuczki: Lessinga, Bertranda i du Ponta.

Urządzenia stosowane do separacji w cieczach ciężkich zawiesinowych w warunkach dynamicznych są nazywane separatorami. Istnieje wiele ich rodzajów i typów. W monografii dotyczącej separacji kopaliny w cieczach ciężkich Laskowskiego i współ. (1979) wymienia się następujące separatory: Wemco, Cyanamid, Humbolt, Neldco, Trompa, Menzis, ZSRR, CRRS, Potasse d'Alsace, Bac Static, SM, JGPSz, KKN, Ridley-Scholes, Vogel, Link-Belt, Nelson-Davis, HRS, Norwalt, Teska, Hardinge, SKB, Rheinhausen, Don-Ugi, Krupp, Tromp, Drew-Boy, de Voys, Disa, Huntington, Teska, Chance, IWAR, SWS. Wśród hydrocyklonów Turpison, Dyna-Whirlpool oraz Haldex.

Zasadę działania jednego z separatorów w cieczach ciężkich zawieszinowych (separator bębnowy) pokazano na rysunku 7.4.

Separator współpracują z innymi urządzeniami, które odzyskują ciecz zawieszinową. Ciecz zawieszinową poddaje się regeneracji, polegającej na usunięciu z niej obcych substancji, zwanych obciążnikami błędnymi, i przywróceniu jej żądanych parametrów jakościowych, głównie ciężaru właściwego i lepkości.



Rys. 7.4. Zasada działania separatora bębnowego

Separacja w cieczach ciężkich znalazła także zastosowanie w metodzie analitycznej, zwanej analizą densymetryczną.

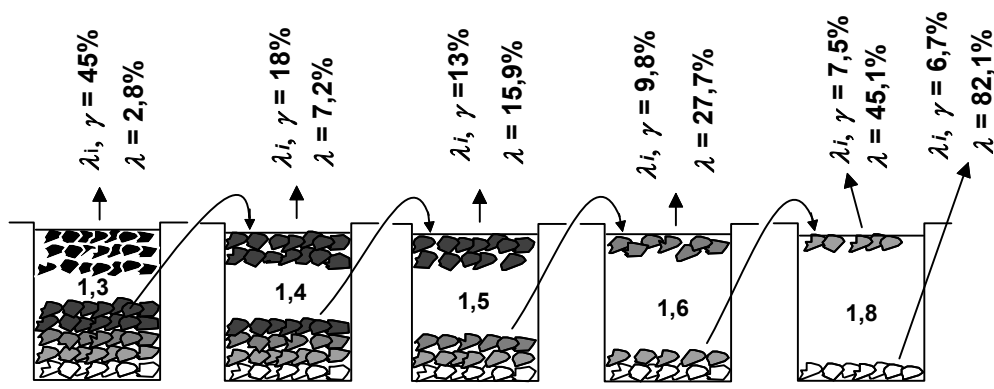
Gęstości wybranych materiałów podano w tabeli 7.2

Tabela 7.2. Gęstości (w g/cm³) wybranych substancji

Korek	0,22–0,26	Piasek (suchy)	1,55–1,80	Żeliwo (szare)	6,80–7,25
Drewno dębowe	0,6–0,9	Magnez	1,74	Chrom	6,92
Skóra (sucha)	0,86	Beton	1,8–2,4	Cynk	7,13–7,2
Parafina	0,87–0,91	Kreda	1,8–2,6	Cyna (biała)	7,2–7,4
Lód (0°C)	0,88–0,92	Siarka rombowa	2,07	Stal	7,5–7,9
Tłuszcze	0,92–0,94	Saletra sodowa	2,26	Żelazo czyste(α)	7,87
Wosk	0,95–0,98	Grafit	2,30–2,72	Mosiądz	8,4–8,7
Guma (wyroby)	1,1–1,2	Porcelana	2,3–2,5	Kadm	8,64
Ebonit	1,1–1,3	Krzem	2,3	Kobalt	8,9
Nylon	1,14	Gips	2,31	Miedź	8,93
Pleksiglas	1,18	Szkło zwykłe	2,4–2,8	Molibden	10,2
Bakelit	1,34	Kwarc	2,5–2,80	Srebro	10,5
Igelit	1,35	Mika	2,6–3,2	Ołów	11,3–11,4
Celuloid	1,38	Marmur	2,67	Pallad	11,97
Cegła	1,4–2,2	Glin	2,72	Wolfram	19,1
Gлина (sucha)	1,5–1,8	Fluoryt	3,18	Złoto	19,28
		Baryt	4,5	Platyna	21,4

7.2. Analiza densymetryczna

Metodą pozwalającą na określanie zawartości poszczególnych frakcji, które różnią się gęstością, dla nadawy czy też produktów separacji, jest *analiza densymetryczna*. Analizę densymetryczną prowadzi się w cieczach ciężkich nieorganicznych lub organicznych. Wyniki analizy densymetrycznej, w postaci zależności pomiędzy zawartością poszczególnych frakcji gęstościowych i średniej, dolnej lub górnej granicy gęstości danej frakcji, pozwalają na charakteryzowanie nadaw i produktów separacji. Analiza densymetryczna produktów separacji lub jednego produktu i nadawy umożliwia także analizę procesu separacji oraz jego ocenę pod kątem klasyfikacji na podstawie bilansu oraz krzywych klasyfikacji. Jeszcze inne ważne zastosowanie analizy densymetrycznej to możliwość określania wzbogacalności materiałów. Jest to możliwe, jeżeli dodatkowo przeprowadzi się analizę chemiczną zawartości wybranego składnika w nadawie. Analizę densymetryczną wykonuje się na przykład dla węgla. Typowy sposób prowadzenia analizy densymetrycznej przedstawiono na rysunku 7.5.



Rys. 7.5. Analiza densymetryczna, na przykładzie węgla, pozwalająca na jego charakteryzowanie polegające na określeniu zależności pomiędzy zawartością λ_i różnych frakcji densymetrycznych w próbce od ich gęstości. Gęstość cieczy ciężkiej (g/cm³) podano w postaci liczby na pojemniku. Po oznaczeniu zawartości popiołu (λ) we frakcjach analiza densymetryczna staje się analityczną metodą separacji pozwalającą na określenie wzbogacalności węgla. Wtedy zawartość frakcji λ_i należy traktować jako wychód (γ) produktów separacji

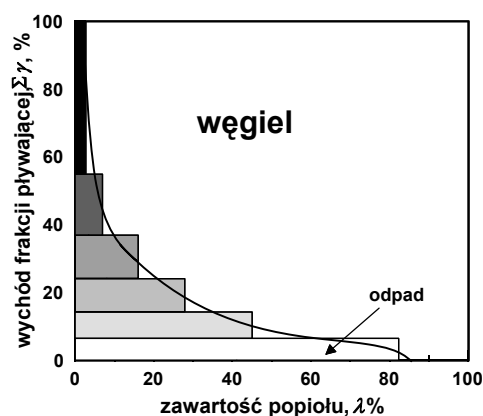
W celu wykonania analizy densymetrycznej przygotowuje się cieczy ciężkie o wzrastającej gęstości. Dla węgla mogą to być roztwory ZnCl₂ o gęstości od 1,3 do 1,8 g/cm³, ponieważ węgiel ma gęstość od 1,17 do 1,35, a minerały płonne od 1,8 (łupki) do 5,2 (piryt) g/cm³. Próbkę materiału zanurza się najpierw w cieczy najlżejszej. Materiał najlżejszy, o gęstości poniżej 1,3, wypływa na powierzchnię cieczy ciężkiej. Na rysunku 7.5 najlżejsza frakcja węglowa stanowiła wagowo 45% masy próbki, czyli jej zawartość (wychód) wynosił 45%, a zawartość w niej popiołu wyno-

siła 2,8%. Ziarna tonące o zawartości 55% kieruje się do drugiego naczynia o wyższej gęstości, np. $1,4 \text{ g/cm}^3$, i uzyskuje następną frakcję, posiadającą ziarna w zakresie gęstości od $1,3$ do $1,4 \text{ g/cm}^3$. Procedurę powtarza się, aż w ostatniej cieczy ciężkiej otrzymuje się dwie frakcje: ziarna pływające o gęstości od $1,6$ do $1,8 \text{ g/cm}^3$ i ziarna tonące o gęstości powyżej $1,8 \text{ g/cm}^3$.

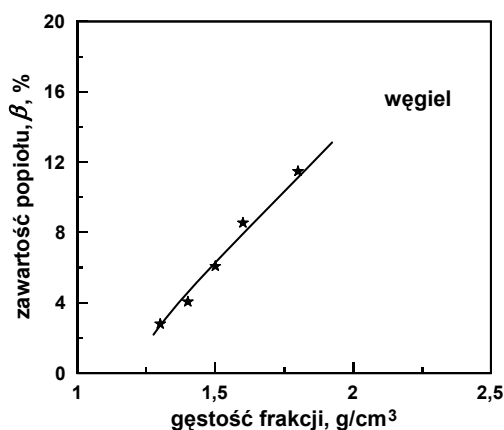
Jak wspomniano, na podstawie analizy densymetrycznej można wykreślić zależność zawartości poszczególnych frakcji gęstościowych w próbce od gęstości tej frakcji w postaci zwykłej (krzywa częstości) lub zawartości skumulowanej, czyli krzywej rozkładu. Są to krzywe charakteryzujące produkt. Jeżeli analizie densymetrycznej podda się produkty separacji, tzn. koncentrat i odpad lub nadawę i jeden z produktów separacji, to można wykonać analizę separacji pod kątem klasyfikacji i wykreślić pary krzywych częstości, krzywych rozkładu lub krzywą rozdziału.

Frakcje uzyskane podczas analizy densymetrycznej nadawy można dodatkowo poddać analizie chemicznej na zawartość wybranego składnika, którym w przypadku węgla może być popiół. Wtedy analiza densymetryczna staje się metodą separacji, a uzyskane dzięki niej frakcje gęstościowe należy traktować jako produkty separacji. Wtedy też zawartość poszczególnych frakcji gęstościowych należy traktować jako wychody produktów separacji. Dobrze wykonane testy densymetryczne są metodą analityczną, a zatem uzyskane wyniki separacji są idealne lub prawie idealne. Dlatego uzyskane wyniki separacji, poparte analizą chemiczną na zawartość wybranego składnika, mogą być podstawą do wykreślenia krzywych wzbogacalności w formie wychodu (zawartości) danej frakcji gęstościowej w nadawie od zawartości w nich składnika. Na wykresie Henry'ego (rys. 7.6) pokazano krzywą wzbogacalności dla węgla opisanego na rysunku 7.5. Uzyskane krzywe wzbogacalności mogą być wzorcem lub odniesieniem dla wyników separacji uzyskanych za pomocą innych metod lub urządzeń. Krzywe wzbogacalności oparte na wynikach analizy densymetrycznej i analizy chemicznej nazywane są także krzywymi płukania (*washability curves*), które wiążą ze sobą wyniki analizy densymetrycznej i analizy chemicznej na zawartość składnika.

Rys. 7.6. Krzywa wzbogacalności w układzie Henry'ego dla węgla poddanego analizie densymetrycznej dla otrzymania produktów, a następnie analizie na zawartość popiołu w poszczególnych produktach (frakcjach gęstościowych). Dane z rysunku 7.5



Na podstawie wyników analizy densymetrycznej i analizy chemicznej otrzymanych frakcji gęstościowych badanego materiału można sporządzić jeszcze inne zależności, w tym *krzywe korelacyjne* wiążące zawartość składnika (popiołu) we frakcji gęstościowej i gęstość frakcji. Krzywą taką, dla rozpatrywanego węgla, pokazano na rysunku 7.7.



Rys. 7.7. Krzywa korelująca zawartość popiołu w produktach analizy sedymentacyjnej z ich średnią gęstością. Dane z rysunku 7.5

7.3. Separacja grawitacyjna w cieczach magnetycznych

Separację grawitacyjną w cieczach ciężkich cząstek o dużych gęstościach można przeprowadzić w *cieczach magnetycznych*. Ciecze te zmieniają swoją pozorną gęstość w zależności od natężenia pola magnetycznego. Ciecz magnetyczna zwykle zawiera nanocząstki (~10 nm) magnetytu, umieszczone w takich cieczach, jak woda, oleje, estry, nafta, w których obecne są surfaktanty, zapewniające stabilność zawiesiny magnetycznej. Drobne ziarna magnetytu otrzymuje się przez precypitację z roztworów wodnych mieszaniny soli żelaza II i III (Odenbach, 1998).

Do separacji w cieczach ciężkich magnetycznych nadają się materiały niemagnetyczne o zróżnicowanej gęstości, a zwłaszcza metale kolorowe ze złomu samochodowego.

Gęstość cieczy magnetycznych wynosi od około 1,3 do około 1,9 g/cm³, podczas gdy w polu magnetycznym może ona pozornie wzrosnąć nawet do 20 g/cm³.

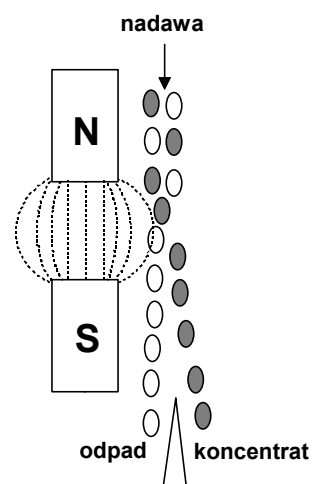
Literatura

- CRC, 1986/87. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th ed., CRC, Boca Raton, Florida, USA.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York.
- Laskowski J., 1969. *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin – wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., Malewski J., 1977. *Przeróbka kopalin*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski T., Błaszczynski S., Ślusarek M., 1979. *Wzbogacanie w cieczach ciężkich*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Odenbach S., 1998. *Ferrofluids – magnetisable liquids and their application in density separation*, Magnetic and Electric Separation, 9, 1–25.
- Stępiński W., 1964. *Wzbogacanie grawitacyjne*, PWN, Łódź.

8. Separacja magnetyczna

8.1. Właściwości magnetyczne substancji

Podczas separacji magnetycznej wykorzystuje się zjawisko polegające na tym, że ziarno umieszczone w polu magnetycznym z nim oddziałuje, w wyniku czego jest ono wciągane lub wypychane z pola. Cecha, która decyduje o tym, w jaki sposób ziarna oddziałują z polem magnetycznym, nazywa się *podatnością magnetyczną*. Dla ciał wciąganych w pole podatność magnetyczna jest dodatnia (paramagnetyki), a dla ciał wypychanych – ujemna (diamagnetyki). Separacja magnetyczna jest możliwa, jeżeli ziarna różnią się znakiem podatności lub mają taki sam znak, ale różne jej wartości (rys. 8.1).



Rys. 8.1. Zasada separacji magnetycznej. Ziarna paramagnetyczne (białe) są kierowane w głąb, a diamagnetyczne (czarne) na zewnątrz pola magnetycznego

Z badań nad polem magnetycznym wynika, że jeżeli wytworzymy pole magnetyczne o natężeniu H (A/m), to w próżni powstaje indukcja magnetyczna B_0 ($V \cdot s/m^2 = T$), którą wyraża się zależnością

$$B_0 = \mu_0 H, \quad (8.1)$$

w której μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni,

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{V \cdot s}{A \cdot m} = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m},$$

A – amper,
 V – wolt,
 s – sekunda,
 m – metr,
 Wb – weber,
 H – henr (nie mylić z symbolem H , którym zwyczajowo oznacza się natężenie pola magnetycznego (w A/m)),
 T – tesla,

$$T = \frac{V \cdot s}{m^2} = \frac{Wb}{m^2} = \frac{H \cdot A}{m^2}.$$

Jeżeli w tym samym polu magnetycznym H umieścimy ziarno, to powstająca w nim indukcja magnetyczna będzie inna niż w próżni, z powodu innej niż próżni przenikalności magnetycznej ziarna μ (Ibach i Lüth, 1996)

$$B = \mu H, \quad (8.2)$$

gdzie μ jest przenikalnością magnetyczną ziarna (ciała), która – podobnie jak przenikalność magnetyczna próżni μ_0 – ma wymiar henr na metr.

Ponieważ powstająca indukcja magnetyczna B zależy zarówno od pola magnetycznego H , jak i od namagnesowania substancji M , zachodzi więc zależność

$$B = \mu_0 (H + M) = B_0 + \mu_0 M, \quad (8.3)$$

w której M jest namagnesowaniem, wyrażonym – podobnie jak pole magnetyczne H – w A/m.

Ponieważ wektor indukcji magnetycznej B , w obecności ziarna w polu magnetycznym, jest różny od wektora indukcji w próżni, czyli w polu pierwotnym, krotność przyrostu indukcji magnetycznej można wyrazić za pomocą równania

$$\chi = \frac{B - B_0}{B} = \frac{\mu - \mu_0}{\mu} = \frac{\mu_0 M}{B_0}, \quad (8.4)$$

w którym χ jest objętościową podatnością magnetyczną, która jest wielkością bezwymiarową – może mieć wartości dodatnie i ujemne. Gdy χ jest ujemne, wówczas indukowana polaryzacja magnetyczna ma znak przeciwny niż przyłożone pole H .

Ciała, które mają ujemną wartość podatności magnetycznej są nazywane *diamagnetykami*, natomiast ciała o dodatniej podatności magnetycznej – *paramagnetykami*. Podatność charakteryzuje zatem właściwości magnetyczne substancji i jest głównym parametrem materiałowym procesu separacji magnetycznej. Wartości podatności magnetycznych dla różnych substancji można znaleźć w wielu poradnikach, np. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, 1986/87 i opracowaniach: Gutpa, 1986/87, Smith, 1986/87, czy też monografia Svobody, 1987). Przeglądając literaturę, należy zwrócić pilną uwagę na rodzaj podatności magnetycznej oraz w jakim układzie jednostek jest

ona wyrażona. Mamy bowiem trzy rodzaje podatności magnetycznej (objętościową, gramową, zwaną właściwą oraz molową) i mogą one być wyrażone w przestarzałym układzie magnetycznych jednostek cgs lub w układzie SI. Przeliczenia bezwymiarowej objętościowej podatności magnetycznej z układu cgs na SI dokonuje się według prostej zależności

$$\chi = \chi^{\text{SI}} = 4\pi \chi^{\text{cgs}}. \quad (8.5)$$

Podatności właściwe (gramowe) χ_w , w obu układach jednostek, otrzymuje się przez uwzględnienie gęstości ciała, czyli oblicza się z zależności

$$\chi_w = \frac{\chi}{\rho}, \quad (8.6)$$

w której:

χ – objętościowa podatność magnetyczna (bezwymiarowa), którą zdefiniowano już równaniem (8.4),

χ_w – podatność właściwa, cm^3/g ,

ρ – gęstość ciała, g/cm^3 .

Podatności molowe (atomowe) χ_M są wyrażone w cm^3/mol , które otrzymuje się przez pomnożenie podatności właściwej (specyficznej, gramowej) χ_w przez masę molową (atomową, g/mol). Często w materiałach źródłowych nie podaje się wymiaru podatności magnetycznej, lecz tylko zaznacza się, że jest to podatność magnetyczna 1 cm^3 , 1 grama lub 1 mola substancji, i że jest to np. w układzie cgs. Oznacza to, że są to kolejno χ^{cgs} , χ_w^{cgs} , χ_M^{cgs} . Dla lepszego zobrazowania zależności pomiędzy podatnościami χ , χ_w , χ_M w układach SI i cgs w tabeli 8.1 podano wartości tych wielkości dla kwarcu SiO_2 (diamagnetyk) (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989) oraz tytanu Ti (paramagnetyk) (Svoboda, 1987).

Tabela 8.1. Porównanie podatności magnetycznych w układzie SI i w układzie cgs dla tlenku krzemu i tytanu. Aby wyrazić wybraną podatność magnetyczną w układzie cgs, należy wielkość w układzie SI podzielić przez 4π , czyli $\chi^{\text{SI}} = 4\pi\chi^{\text{cgs}}$, $\chi_w^{\text{SI}} = 4\pi\chi_w^{\text{cgs}}$, $\chi_M^{\text{SI}} = 4\pi\chi_M^{\text{cgs}}$

Podatność magnetyczna	SiO_2 ($M = 60,08 \text{ g/mol}$, $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$)		Ti ($M = 47,9 \text{ g/mol}$, $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$)	
	SI	cgs	SI	cgs
bezwymiarowa, χ	$-16,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,306 \cdot 10^{-6}$	$180,9 \cdot 10^{-6}$	$14,4 \cdot 10^{-6}$
właściwa, χ_w (cm^3/g)	$-6,19 \cdot 10^{-6}$	$-0,493 \cdot 10^{-6}$	$40,12 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-6}$
molowa, χ_M (cm^3/mol)	$-372 \cdot 10^{-6}$	$-29,6 \cdot 10^{-6}$	$1921,7 \cdot 10^{-6}$	$153 \cdot 10^{-6}$

Dla łatwiejszego posługiwania się danymi w układzie jednostek SI, według danych z układu jednostek magnetycznych cgs, w tabeli 8.2 podano podstawowe zależności między tymi układami.

Tabela 8.2. Porównanie jednostek dotyczących pola magnetycznego dla układu SI i układu magnetycznego cgs (na podstawie prac Frederikse'a, 1997/98 i Svobody, 1987)

Wielkość	Symbol	Jednostki SI	Jednostki emu (cgs)	Przelicznik f
1	2	3	4	5
Natężenie pola magnetycznego	H	A/m	Oe (oersted)	$10^3/(4\pi)$
Indukcja magnetyczna	B	T (tesla)	G (gauss)	10^{-4}
Namagnesowanie (właściwe, spontaniczne, nasycenia)	M	A/m	emu/cm ³	10^3
Strumień magnetyczny	Φ	Wb (weber)	Mx (maxwell)	10^{-8}
Moment magnetyczny	μ_m	T·m ³	emu	$4\pi \cdot 10^{-10}$
Podatność magnetyczna (objętościowa)	χ	bezwymiarowe	bezwymiarowe	$1/(4\pi)$
Przenikalność magnetyczna	μ	H/m (henr/metr)	bezwymiarowe	$4\pi \cdot 10^{-7}$
Przenikalność magnetyczna próżni	μ_0	H/m; $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m	1, bezwymiarowe	$4\pi \cdot 10^{-7}$
Polaryzacja właściwa	σ	T·m ³ ·kg ⁻¹	emu·g ⁻¹	10^{-7}
Polaryzacja magnetyczna	J	T (tesla)	emu·cm ⁻³	$4\pi \cdot 10^{-4}$
Temperatura Curie	T_C	K (kelvin)	K	1
Temperatura Néela	T_N	K	K	1

Uwaga: Aby otrzymać wielkość w SI, należy wielkość w cgs pomnożyć przez przelicznik f ($SI = cgs \times f$).
Na przykład 100 gaussów jest równe 0,01 tesli, gdyż $100 \text{ G} \times f = 100 \times 10^{-4} \text{ T} = 0,01 \text{ T}$.
Skrót emu oznacza jednostki elektromagnetyczne w układzie cgs, a $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$.

Właściwości magnetyczne substancji wynikają z własności magnetycznych pierwiastków, z których są zbudowane. Z kolei własności magnetyczne pierwiastka zależą od jego budowy, szczególnie zewnętrznej powłoki elektronowej, co charakteryzuje magnetyczny moment atomu, będący wypadkową momentów orbitalnych i momentów własnych wchodzących w skład atomu elektronów oraz w bardzo małym stopniu momentu magnetycznego jądra.

Diamagnetyki mają wypadkowy moment magnetyczny ujemny i nazywają się substancjami diamagnetycznymi, a substancje, których wypadkowy moment magnetyczny jest większy od zera, są nazywane paramagnetykami. To, czy substancja jest diamagnetyczna czy paramagnetyczna, można rozpoznać przez umieszczenie jej w niejednorodnym polu magnetycznym. Wtedy substancje paramagnetyczne są wciągane w kierunku gęstszych sił pola magnetycznego, a substancje diamagnetyczne są z pola wypychane. Wynika to z faktu, że siła F działająca na cząstkę w polu magnetycznym H opisuje ogólne równanie (Svoboda, 1987; Hopstock, 1985)

$$\vec{F}_m = \nabla \int_V (\vec{J} \vec{H}) dV, \quad (8.7)$$

gdzie:

symbol \rightarrow oznacza wektor,

F_m – siła magnetyczna (w niutonach),

J – polaryzacja magnetyczna (w teslach),

H – natężenie pola magnetycznego (A/m),

∇ – operator gradientu,

V – objętość cząstki (m^3) o masie m .

Odpowiednie przekształcenia tego równania dla małych cząstek (dipoli punktowych) daje

$$\vec{F}_m = (\vec{\mu} \nabla) \vec{H}, \quad (8.8)$$

gdzie μ jest przenikalnością magnetyczną ciała.

Dla małej słabo magnetycznej sferycznej cząstki umieszczonej w zewnętrznym polu magnetycznym można zapisać

$$\vec{F}_m = \frac{1}{2} \mu_0 \chi V (\vec{H} \nabla) \vec{H} = \frac{1}{2} \mu_0 \chi V \nabla (H)^2. \quad (8.9)$$

Po uwzględnieniu, że $m/V = \rho$ oraz że $\chi_w = \chi/\rho$, przy założeniu, że zmiana H wraz ze zmianą objętości jest mała, równanie (8.9) przyjmuje postać różniczkową

$$F_m = \mu_0 \chi_w m H \text{ grad } H \quad (8.10)$$

lub w postaci szczegółowej

$$\begin{aligned} F_x &= \mu_0 \chi_w m \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial x} \right), \\ F_y &= \mu_0 \chi_w m \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial y} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial y} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial y} \right), \\ F_z &= \mu_0 \chi_w m \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (8.11)$$

W zależności od geometrii pola magnetycznego równanie (8.10) może przyjmować mniej skomplikowane postacie, a zależy to głównie od budowy separatora, w którym dokonuje się separacji (Nesset i Finch, 1980). Przybliżony wzór na siłę działającą na ziarno w kierunku x ma postać

$$F_x = \mu_0 \chi_w m \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} \right). \quad (8.12)$$

Siła magnetyczna działająca na cząstkę jest wyrażona w niutonach, co wynika z analizy wymiarowej równań (8.11) lub (8.12)

$$F_x = \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \frac{\text{m}^3}{\text{g}} \frac{\text{A}}{\text{m}} \frac{\text{A}}{\text{m}} \frac{1}{\text{m}} = \frac{\text{VAs}}{\text{m}} = \frac{\text{J}}{\text{m}} = \text{N}. \quad (8.13)$$

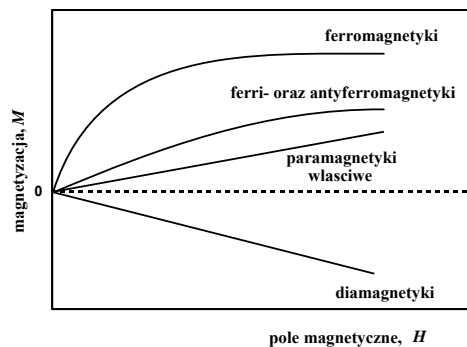
Po umieszczeniu dowolnej substancji w polu magnetycznym, ulega ona namagnesowaniu. Stopień namagnesowania substancji M (A/m) w polu magnetycznym o natężeniu H zależy od bezwymiarowej (objętościowej) podatności magnetycznej χ

$$M = \chi H, \quad (8.14)$$

a polaryzacja magnetyczna J (w teslach) jest zdefiniowana jako

$$J = \mu_0 \chi H. \quad (8.15)$$

Jak już podano, substancje ogólnie dzieli się na diamagnetyki i paramagnetyki. Paramagnetyki nie stanowią jednak jednolitej grupy i dzielą się dalej na: paramagnetyki prawdziwe, ferromagnetyki, ferrimagnetyki i antyferromagnetyki. Podział ten wynika z ich zróżnicowanego zachowania się w polu magnetycznym o wzrastającym natężeniu (rys. 8.2).



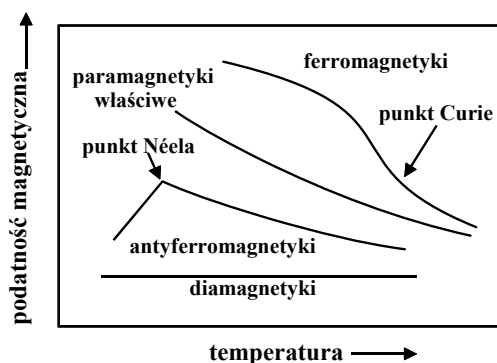
Rys. 8.2. Zróżnicowany wpływ pola magnetycznego na magnetyzację substancji pozwalający na podział paramagnetyków na podgrupy (według Svobody, 1987)

Podatność magnetyczna substancji, z wyjątkiem diamagnetyków (rys. 8.3), zależy od temperatury: Néela dla antyferromagnetyków i Curie dla ferromagnetyków (rys. 8.3). Zależność tę opisuje prawo Curie–Weissa

$$\chi = \frac{C'}{T - \Delta}, \quad (8.16)$$

gdzie:

C' i Δ – stałe zależne od rodzaju substancji,
 T – temperatura bezwzględna, K.



Rys. 8.3. Wpływ temperatury na podatność magnetyczną substancji (według Svobody, 1987)

Dla metali i półprzewodników (paramagnetyki Pauliego) zależność między podatnością magnetyczną a temperaturą jest bardziej skomplikowana (*Encyklopedia fizyki*, 1973).

8.2. Diamagnetyki

Jak już podano, diamagnetyki mają ujemną podatność magnetyczną, rzędu $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, która nie zależy od temperatury (rys. 8.3) ani od natężenia pola magnetycznego (rys. 8.2). Ich ujemna wartość podatności wynika z ekranowania zewnętrznego pola magnetycznego przez powstające w diamagnetykach przeciwnie skierowane pola. Listę wybranych substancji diamagnetycznych i ich specyficzne (gramowe) podatności magnetyczne w układzie SI zamieszczono w tabeli 8.3.

Wartości podatności magnetycznej czystych substancji diamagnetycznych można oszacować na podstawie podatności magnetycznych tworzących je jonów, które podano w tabeli 8.4.

Na przykład molowa podatność magnetyczna kwarcu (SiO_2) będzie wynosić: $-20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Si^{4+}) + $2 \cdot (-150 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol})$ (2O^{2-}) = $-320 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, a gramowa podatność magnetyczna $-320 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol} : 60 \text{ g/mol} = -5,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Obliczona wartość χ_w jest bliska eksperymentalnej wartości $-6,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ podanej w tabeli 8.3.

Jeżeli substancja diamagnetyczna zawiera zanieczyszczenia związkami paramagnetycznymi, to jej podatność magnetyczna może być dodatnia, a także zależeć od temperatury i natężenia pola magnetycznego. Przykładem mogą być dolomit czy kasyteryt (Svoboda, 1985).

Tabela 8.3. Specyficzna (gramowa) podatność magnetyczna substancji diamagnetycznych w 293 K (20 °C) (według Hopstocka, 1985)

Minerał i jego wzór chemiczny	$-\chi_w(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g})$ (SI)	Minerał i jego wzór chemiczny	$-\chi_w(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g})$ (SI)
Pierwiastki			
Diament, C	6,17	Srebro, Ag	2,41
Grafit, C	44	Złoto, Au	1,79
Siarka, α -S	6,09	Bizmut, Bi	16,8
Miedź, Cu	1,08		
Siarczki			
Sfaleryt, ZnS	3,27	Antymonit, Sb ₂ S ₃	3,17
Molibdenit, MoS ₂	6,05	Cynobar, HgS	2,99
Argentyt, Ag ₂ S	3,71	Galena, PbS	4,40
Tlenki			
Woda (lód), H ₂ O	9,07	Kupryt, Cu ₂ O	1,76
Korund, Al ₂ O ₃	3,80	Cynkit, ZnO	4,29
Kwarc, SiO ₂	6,20	Kasyteryt, SnO ₂	2,33
Halogenki			
Halit, NaCl	6,49	Fluoryt, CaF ₂	4,51
Sylwin, KCl	6,54		
Węglany			
Magnezyt, MgCO ₃	4,83	Cerusyit, PbCO ₃	2,88
Kalcyt, CaCO ₃	4,80		
Siarczany			
Anhydryt, CaSO ₄	4,47	Baryt, BaSO ₄	3,84
Gips, CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,33	Anglezyt, PbSO ₄	2,89
Smitsonit, ZnSO ₄	3,41		

Tabela 8.4. Molarna diamagnetyczna podatność magnetyczna jonów w 293 K (20 °C) (według Hopstocka, 1985). Dla H^+ można przyjąć, że $-\chi_M \cong 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

Diamagnetyczne aniony			
Anion	$-\chi_M(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}, \text{SI})$	Anion	$-\chi_M(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}, \text{SI})$
F^-	140	OH^-	150
Cl^-	330	NO_3^-	250
Br^-	450	CO_3^{2-}	430
I^-	650	SiO_3^{2-}	450
O^{2-}	150	SO_4^{2-}	500
S^{2-}	480	PO_4^{3-}	590
Diamagnetyczne kationy			
Kation	$-\chi_M(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}, \text{SI})$	Kation	$-\chi_M(10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}, \text{SI})$
Li^+	8	B^{3+}	3
Na^+	70	Al^{3+}	30
K^+	160	C^{4+}	1
Cu^+	150	Si^{4+}	20
Ag^+	300	Ti^{4+}	60
Au^+	500	Sn^{4+}	200
Mg^{2+}	40	N^{5+}	1
Ca^{2+}	100	P^{5+}	10
Sr^{2+}	190	V^{5+}	50
Ba^{2+}	300	S^{6+}	10
Zn^{2+}	130	Cr^{6+}	40
Cd^{2+}	280	Mo^{6+}	90
Hg^{2+}	460	W^{6+}	160
Pb^{2+}	350	V^{6+}	240
Ni^{2+}	140		

8.3. Paramagnetyki

8.3.1. Prawdziwe paramagnetyki

Do paramagnetyków prawdziwych są zaliczane substancje, których dodatnia podatność magnetyczna, rzędu $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, jest niezależna od pola magnetycznego. Ta stosunkowo niewielka podatność magnetyczna wynika z nisko uporządkowania momentów magnetycznych elektronów w sieci krystalicznej ziarna umieszczonego

w polu magnetycznym. Przy braku pola paramagnetyki prawdziwe nie wykazują namagnesowania. Ich podatność magnetyczna spada z temperaturą zgodnie z równaniem Curie–Weissa (8.16), które w zasadzie jest spełniane przez prawdziwe paramagnetyki, będące jednocześnie dielektrykami. Dla metali o dużej liczbie elektronów przewodnictwa zależność podatności od temperatury jest słaba. Dla przewodników zależność między podatnością magnetyczną a temperaturą jest określana innymi równaniami.

W tabeli 8.5 wymieniono przykładowe minerały paramagnetyczne i podano ich podatność magnetyczną w temperaturze pokojowej.

Tabela 8.5. Podatności magnetyczne wybranych prawdziwych paramagnetyków w temperaturze pokojowej

Paramagnetyk	Podatność, χ_w (SI) cm ³ /g*	Paramagnetyk	Podatność, χ_M (SI) cm ³ /mol**
FeCO ₃	1000 ± 200 · 10 ⁻⁶	UO ₂	29657 · 10 ⁻⁶
CuSO ₄ · 5H ₂ O	76,7 · 10 ⁻⁶	KMnO ₄	251,3 · 10 ⁻⁶
FeSO ₄	844 · 10 ⁻⁶	Pt	2537 · 10 ⁻⁶
NiSO ₄ · 7H ₂ O	201 · 10 ⁻⁶	NiS	2388 · 10 ⁻⁶
MnO	860 · 10 ⁻⁶	MoO ₃	37,7 · 10 ⁻⁶
CoS	2827 · 10 ⁻⁶	Al	207,3 · 10 ⁻⁶

* Dane χ_w według Svobody (1986/87).

** Dane χ_M według CRC (1987).

8.3.2. Antyferromagnetyki

W antyferromagnetykach sąsiednie elementarne momenty magnetyczne (domeny magnetyczne) są ustawione względem siebie antyrównolegle. Oznacza to, że w sieci tego ciała można wyróżnić dwie podsieci, które się wzajemnie kompensują. W wyniku tego antyferromagnetyki mają w stosunku do ferromagnetyków (substancji silnie magnetycznych) małą podatność magnetyczną. W słabych polach magnetycznych ($H \leq 10^4$ A/m) podatność magnetyczna antyferromagnetyków praktycznie nie zależy od natężenia pola H . Zależność taka pojawia się przy $H > 10^4$ – 10^5 A/m i wynosi na ogół od 10^{-3} do 10^{-5} . Wraz z temperaturą, z powodu zaburzenia struktury magnetycznej, podatność magnetyczna antyferromagnetyków powoli rośnie, ale zależności tej nie można opisywać równaniem Curie–Weissa. Antyferromagnetyki istnieją tylko do pewnej temperatury, zwanej punktem lub temperaturą Néela, T_N , powyżej której antyferromagnetyk staje się prawdziwym paramagnetykiem, a jego zależność podatności magnetycznej od temperatury maleje i można ją już określić zależnością Curie–Weissa. Dlatego w tabeli 8.6 podano podatności magnetyczne dla antyferromagnety-

ków powyżej ich temperatury Néela, kiedy zanika zależność podatności od pola magnetycznego. W tabeli tej podano także stałą Curie dla antyferromagnetyków powyżej temperatury Néela. Pełniejsza lista antyferromagnetyków jest dostępna w literaturze (CRC, 1986/87; CRC, 1997/98; *Encyklopedia fizyki*, 1972).

Tabela 8.6. Wybrane antyferromagnetyki i ich temperatura (punkt) Néela θ_N , kiedy stają się prawdziwymi paramagnetykami o stałej podatności magnetycznej χ w danej temperaturze i spełniającej równanie Curie–Weissa (zapisane w nieco innej postaci niż równanie (8.16), bo jako $\chi = C/(T + \theta_p)$) (χ_M według CRC, 1986/87)

Antyferromagnetyk	$\chi_M(\text{cgs})$	θ_N (K)	θ_p (K), dla $T > \theta_N$
Hematyt, Fe_2O_3	$3586 \cdot 10^{-6}$ (1033 K)	955	2940
Bunsenit, NiO	–	533–650	~2000
Pirotyn, FeS^*	$1074 \cdot 10^{-6}$ (293 K)	613	857
Cr_2O_3	$1960 \cdot 10^{-6}$ (300 K)	318	–
Tenoryt, CuO	$238,6 \cdot 10^{-6}$ (289 K)	230	–
Alabandyt, MnS	$3850 \cdot 10^{-6}$ (293 K)	165	528
Piroluzyt, MnO_2	$2280 \cdot 10^{-6}$ (293 K)	84	–
Ilmenit, FeTiO_3		68	–
Syderyt, FeCO_3	$11300 \cdot 10^{-6}$ (293 K)	57	–

* FeS jest typowym bertolidem, czyli związkiem niestechiometrycznym, i jego właściwości zależą od składu. W zakresie $\text{FeS}_{1,10}$ do $\text{FeS}_{1,14}$ jest ferrimagnetykiem.

Przykładem antyferromagnetyku jest hematyt. W temperaturze pokojowej jego podatność magnetyczna zależy od pola magnetycznego i zmienia się od 500 do $760 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, ale powyżej 950 K staje się prawdziwym paramagnetykiem o stałej, zależnej tylko od temperatury, podatności magnetycznej. Informacja o przynależności minerałów do odpowiednich grup pod względem właściwości magnetycznych jest bardzo ważna, gdyż pozwala przewidywać ich zachowanie przy wybranym do separacji rudy polu magnetycznym.

8.3.3. Ferrimagnetyki

Ferrimagnetyki, podobnie jak antyferromagnetyki, mają przeciwnie skierowane podsiatki magnetyczne, które jednak nie są kompensowane i dlatego w zerowym polu

magnetycznym mogą wykazywać namagnesowanie. Nazwa ferrimagnetyki pochodzi od tlenków typu ferrytów o ogólnym wzorze $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, należących do szerszej grupy spineli. Reprezentantem ferrimagnetyków jest magnetyt, czyli ferryt żelazowy. Podatność magnetyczna ferrimagnetyków zależy od przyłożonego pola magnetycznego. Powyżej pewnej temperatury, zwanej temperaturą Néela, ferromagnetyki stają się paramagnetykami, a ich podatność magnetyczna nie spełnia ściśle prawa Curie–Weissa. Ferrimagnetyki są stosowane w kuchenkach mikrofalowych, magnesach stałych i transformatorach.

Zmianę podatności magnetycznej dla magnetytu od natężenia pola magnetycznego podano w tabeli 8.7.

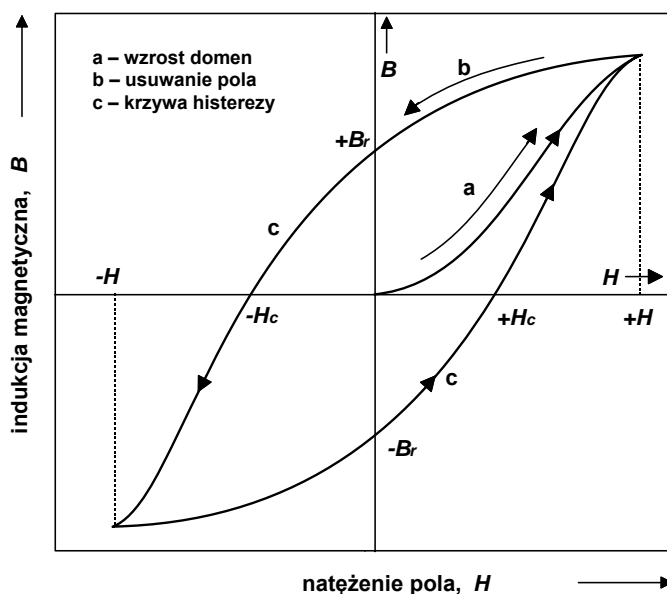
Tabela 8.7. Zależność podatności magnetycznej właściwej od natężenia pola magnetycznego dla ferrimagnetycznego magnetytu i antyferromagnetycznego pirotynu w temperaturze pokojowej (dane według Svobody, 1986/87)

Natężenie pola magnetycznego H , kA/m	Podatność magnetyczna właściwa, χ_w (SI), cm^3/g	Natężenie pola magnetycznego H , kA/m	Podatność magnetyczna właściwa χ_w (SI), cm^3/g
Magnetyt		Pirotyn	
2	1,40	1	$3,8 \cdot 10^{-2}$
4	1,65	8	$5,0 \cdot 10^{-2}$
8	2,75	16	$6,2 \cdot 10^{-2}$
16	2,25	24	$6,8 \cdot 10^{-2}$
24	1,80	32	$6,2 \cdot 10^{-2}$
32	1,53		
48	1,11		

8.3.4. Ferromagnetyki

Ciała ferromagnetyczne wykazują namagnesowanie nawet wtedy, gdy nie ma zewnętrznego pola magnetycznego, które powstaje spontanicznie i jest pozostałością po namagnesowaniu w polu magnetycznym. Najbardziej znanym reprezentantem ciał ferromagnetycznych jest żelazo. Do ferromagnetyków należą także nikiel i kobalt. Ich namagnesowanie przewyższa kilka rzędów wielkości namagnesowania paramagnetyków. Namagnesowanie ferromagnetyków wynika ze spontanicznego równoległego ustawiania się momentów magnetycznych elektronów. Powyżej pewnej temperatury, zwanej temperaturą Curie, obszary spontanicznego namagnesowania ferromagnetyków ulegają destrukcji. W przypadku żelaza wynosi ona 1041 K, a dla niklu 638 K, wtedy ferromagnetyk staje się prawdziwym paramagnetykiem i spełnia prawo Curie–Weissa. Ferromagnetyki mają duże zastosowanie, w tym do budowy separatorów ma-

gnetycznych na bazie elektromagnesów lub magnesów stałych. W magnesach stałych wykorzystuje się wysokie namagnesowanie reszkowe B_r . Wpływ pola magnetycznego na indukcję magnetyczną oraz obecność histerezy i namagnesowanie reszkowe B_r w ferromagnetykach pokazano na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Zależność pomiędzy natężeniem pola magnetycznego i indukcją magnetyczną dla materiałów ferromagnetycznych (według Frederikse'a, 1997/98)

W tabeli 8.8 podano listę wybranych ferromagnetyków o dużej wartości namagnesowania reszkowego i dużej energii magnetycznej określonej przez całkę $B_r H$.

Tabela 8.8. Wybrane materiały ferromagnetyczne o dużym namagnesowaniu reszkowym oraz dużej energii namagnesowania

Material	B_r (tesla)	$(BH)_{\max}$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)
Alnico 12 (13,5Ni; 8Al; 24,5Co; 2Nb)	1,20	76,8
PrCo_5	1,20	286
NdCo_5	1,22	295
$\text{Sm}(\text{Co}_{0,65}\text{Fe}_{0,28}\text{Cu}_{0,05}\text{Zr}_{0,02})_{7,7}$	1,20	264
Fe; 23Cr; 15Co; 3V; 2Ti	1,35	44

8.4. Separacja

Dotychczas omówiono właściwości substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych (paramagnetyki właściwe, ferrimagnetyki, antyferromagnetyki, ferromagnetyki). Ze względu na zdolność do separacji, ziarna mineralne dzieli się podobnie, ale bardziej ogólnie, na magnetyczne i niemagnetyczne. Ziarna niemagnetyczne mają zerowe lub ujemne wartości podatności magnetycznej, a ziarna magnetyczne – powyżej zera, przy czym pod uwagę bierze się rzeczywiste właściwości ziarn, czyli razem z domieszkami, które mogą znacznie zmieniać ich podatność. Jako przykład można podać SnO_2 lub $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, które – jako czyste substancje chemiczne – są niemagnetyczne, natomiast ich odpowiedniki mineralne – kasyteryt i dolomit – z reguły wykazują magnetyczność. Domieszki magnetyczne mogą powodować, że podatność magnetyczna będzie zależeć od natężenia pola magnetycznego. W tabelach 8.9 i 8.10 podano podatności magnetyczne wybranych minerałów magnetycznych (w poprzednich tabelach podawano podatności magnetyczne czystych substancji). Należy także dodać, że te same minerały, pochodzące z różnych źródeł, mogą mieć inną podatność magnetyczną.

Tabela 8.9. Specyficzna (gramowa) podatność wybranych minerałów magnetycznych w temperaturze pokojowej. Ich wartości silnie zależą od pochodzenia (zawartości domieszek) (dane według Svobody, 1987)

Paramagnetyk	Podatność χ_w (SI), cm^3/g	Paramagnetyk	Podatność χ_w (SI), cm^3/g
Goethyt, FeOOH	$250\text{--}380 \cdot 10^{-6}$	malachit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$100\text{--}200 \cdot 10^{-6}$
Hausmanit, Mn_3O_4	$500\text{--}760 \cdot 10^{-6}$	monacyt, $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Dy})\text{PO}_4$	$120\text{--}250 \cdot 10^{-6}$
Ilmenit, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiO}_3$	$200\text{--}1500 \cdot 10^{-6}$	syderyt, FeCO_3	$380\text{--}1500 \cdot 10^{-6}$
Limonit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$250\text{--}760 \cdot 10^{-6}$	wolframit, $(\text{MnFe})\text{WO}_4$	$380\text{--}1200 \cdot 10^{-6}$

Tabela 8.10. Specyficzna (gramowa) podatność magnetyczna minerałów (według Hopstocka, 1985)

Minerał	Wzór chemiczny	χ_w ($10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, SI)
1	2	3
Siarczki		
Piryt	FeS_2	0,004–0,013
Markasyt	FeS_2	0,004–0,013
Milleryt	NiS	0,003–0,048
Chalkopiryt	CuFeS_2	0,011–0,055
Bornit	Cu_5FeS_4	0,092–0,100
Arsenki		
Nikielin	NiAs	0,005 –0,011

1	2	3
Tlenki		
Goethyt	FeOOH	0,38–0,46
Manganit	MnOOH	0,36–0,50
Piroluzyt	MnO ₂	0,30–0,48
Wolframit	(Fe, Mn)WO ₄	0,40–0,53
Chromit	FeCr ₂ O ₄	0,32–0,38
Węglany		
Syderyt	FeCO ₃	1,06–1,30
Rodochrozyt	MnCO ₃	1,31–1,34
Krzemiany		
Oliwin	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	0,11–1,26
Ortopiroksen	(Mg, Fe)SiO ₃	0,04–0,92
Klinopiroksen	Ca(Mg, Fe)(SiO ₃) ₂	0,08–0,80
Amfibole	Uwodnione krzemiany	0,08–1,13
Biotyt	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₁ ·H ₂ O	0,05–0,98
Kordieryt	(Mg, Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	0,08–0,41
Granat	(Ca, Mg, Fe, Mn) ₃ (Al, Fe, Cr) ₂ (SiO ₄) ₃	0,14–0,95
Rodonit	(Mn, Ca)SiO ₃	0,67–1,10
Dioptaz	CuSiO ₃ ·H ₂ O	0,106–0,111
Garnieryt	(Ni, Mg)SiO ₃ ·H ₂ O	0,38–0,39

Do separacji magnetycznej kieruje się materiały zawierające ziarna magnetyczne i niemagnetyczne lub ziarna o znacznie różniące się podatności. Przyjmuje się, że dla dobrej separacji magnetycznej stosunek podatności magnetycznej rozdzielanych ziarn powinien wynosić co najmniej jak 20:1 (Dobby i inni, 1979). Selektowność rozdziału zależy nie tylko od różnic w podatności magnetycznej, ale także od zmiany podatności od pola magnetycznego oraz od wielkości ziarn. Dlatego do każdego surowca należy bardzo starannie dobrać rodzaj separatora. Na rysunku 8.5 podano rodzaje urządzeń stosowanych do separacji magnetycznej, w zależności od uziarnienia i metody separacji, która może odbywać się na sucho i na mokro. W ramach każdego rodzaju separatora istnieje wiele odmian produkowanych przez różnych producentów jako typowe i jako urządzenia na zamówienie.

Jak pokazano na rysunku 8.5, separatory dzieli się na urządzenia pracujące na sucho oraz na mokro. Podział ten wynika z faktu, że separacja drobnych ziarn magne-

tycznych może odbywać się tylko na mokro. Inny podział jest oparty na parametrach, które wpływają na wartość siły magnetycznej działającej na ziarno. Jak podano w równaniu (8.12), siła magnetyczna działająca na ziarno jest proporcjonalna do $\chi_w H dH/dx$, dlatego wyróżnia się separatory:

- niskiej intensywności pola (małe wartości H), w skrócie nazywane LIMS, od angielskiego wyrażenia *low intensity magnetic separator*,
- wysokiej intensywności pola (duże wartości H), HIMS (*high intensity magnetic separator*),
- wysokiego gradientu (duże wartości dH/dx), HGMS (*high gradient magnetic separator*),
- izodynamiczne (o stałej wartości $H dH/dx$),
- inne, np. *high intensity low gradient magnetic separator* (Svoboda, 1987).

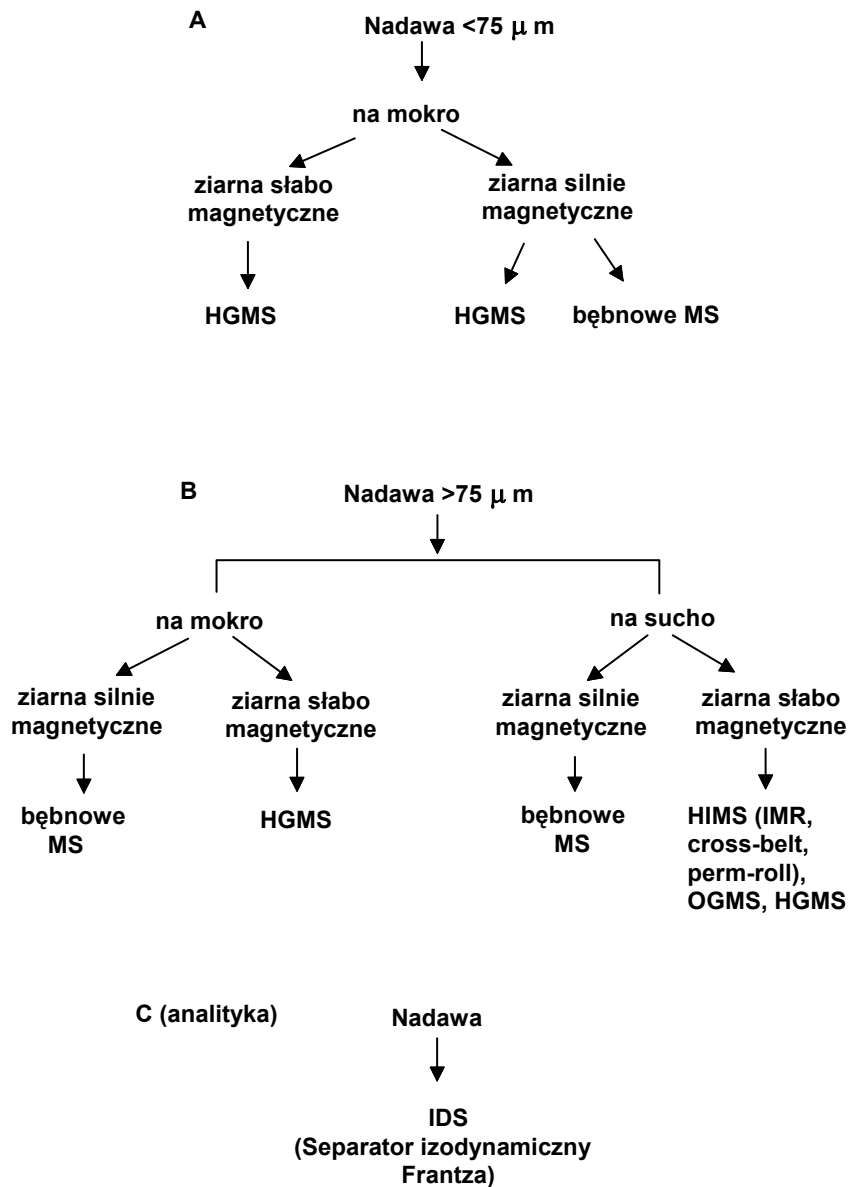
Zasadę działania separatorów o niskiej intensywności pola magnetycznego, działających w powietrzu i w wodzie, pokazano na rysunku 8.6. Wśród separatorów działających na mokro wyróżnia się nie tylko współprądowe, ale także przeciwpądowe, przeciwbrotowe i inne (Svoboda, 1987). Separatory LIMS stosuje się do ziarn silnie magnetycznych.

Do separacji ziarn o słabej podatności magnetycznej, ale grubszych, stosuje się separatory wysokiej intensywności (HIMS). Zasadę działania kilku z nich pokazano na rysunku 8.7. Jednym z nich jest separator, w którym wysokie pola wytwarza się dzięki zjawisku nadprzewodzenia w niskich temperaturach. Istnieje bardzo wiele rodzajów separatorów HIMS. Niektóre wymieniane przez Svobodę (1987) to: Cross-belt, Permroll (Ore Sorters), indukcyjne (Eriez Magnetics, Carpc, Inc.), Laurilla, przenośnikowo-taśmowy na mokro (Hyland), Ferrous wheel.

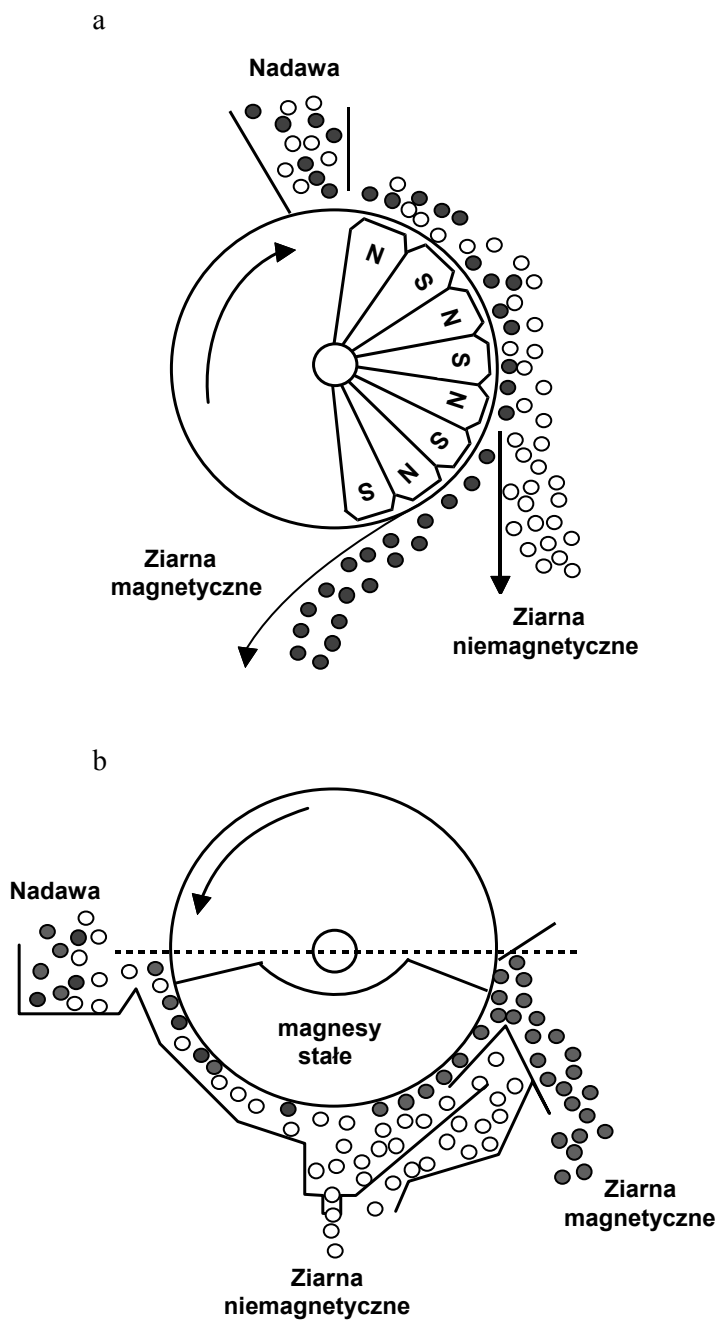
Separację magnetyczną można również prowadzić w urządzeniach charakteryzujących się dużą zmiennością pola magnetycznego (HGMS). Separację taką stosuje się zarówno dla ziarn drobnych, jak i grubszych, którą z reguły prowadzi się w wodzie.

Typowym przedstawicielem rodziny separatorów HGMS jest separator Jonesa, którego zasadę działania podano na rysunku 8.8. Zmienność pola magnetycznego osiąga się dzięki wypełnieniu magnetykiem przestrzeni między biegunami magnesu lub elektromagnesu. Wypełnieniem może być wełna metalowa lub wkłady metalowe o specjalnie wymodelowanych kształtach, co ma zapewnić duże dH/dx , czyli silne zakrzywienie linii sił pola magnetycznego.

Separacja w tych separatorach odbywa się w sposób cykliczny. W pierwszym etapie nadawę przepuszcza się przez separator, a ziarna magnetyczne zostają zatrzymane przez wypełnienie separatora. W drugim etapie wyłącza się pole magnetyczne lub usuwa wkład z pola magnetycznego, a następnie wymywa ziarna magnetyczne wodą.

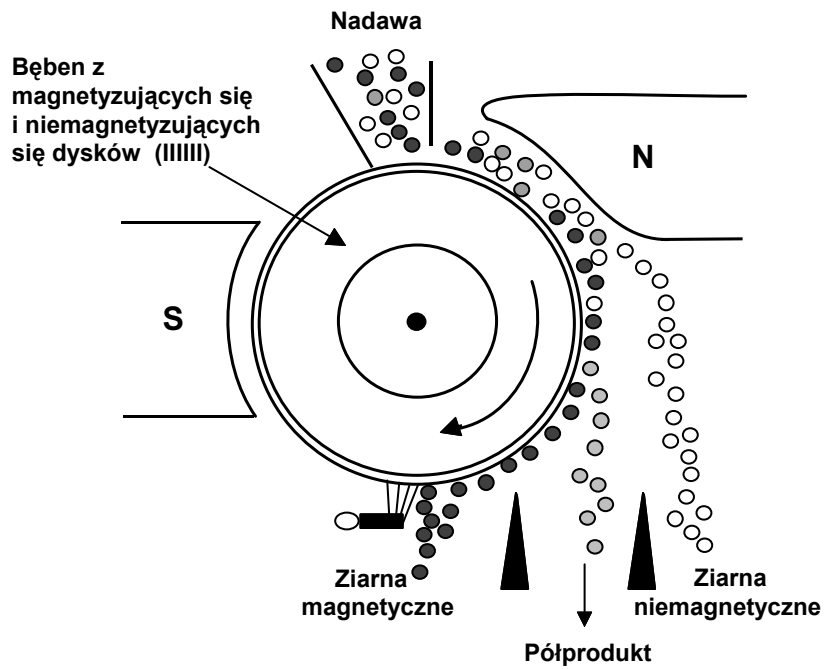


Rys. 8.5. Rodzaje separatorów magnetycznych w zależności od uziarnienia nadawy i sposobu separacji:
 bębnowe MS – separacja w polu o niskiej intensywności pola magnetycznego (inaczej LIMS),
 HIMS – separacja w polu o wysokiej intensywności, np. IMR (*induced magnetic roll*),
 HGMS – separacja w polu o wysokim gradiencie, OGMS – separacja w polu o otwartym gradiencie
 w separatorach nadprzewodzących, IDS – separacja w izodynamicznym polu magnetycznym

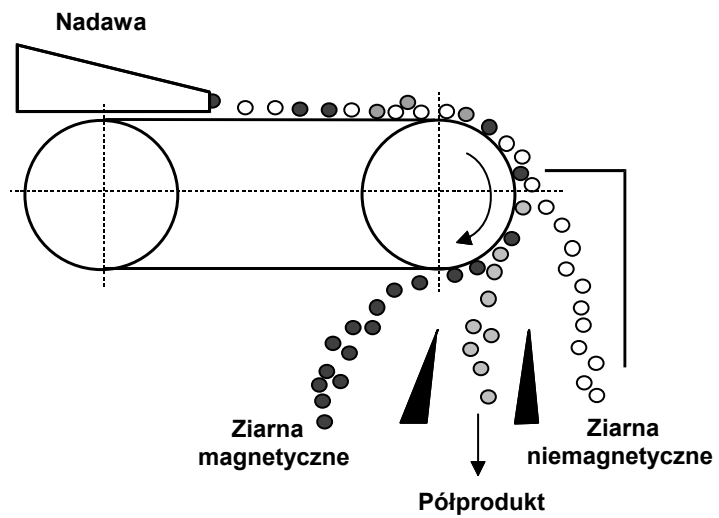


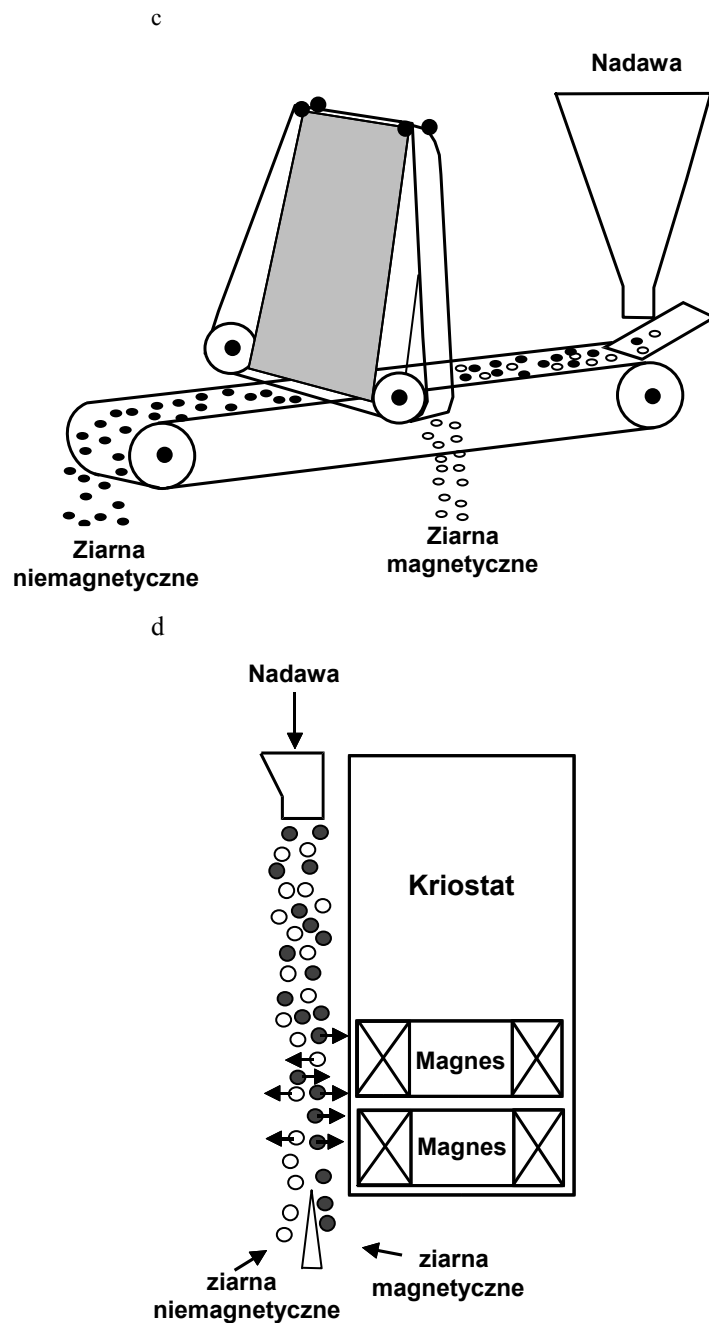
Rys. 8.6. Zasady działania separatorów o niskiej intensywności pola magnetycznego (LIMS = bębnowe MS): a – bębnowy do separacji suchej, b – bębnowy (współprądowy) do separacji mokrej (według Svobody, 1987)

a

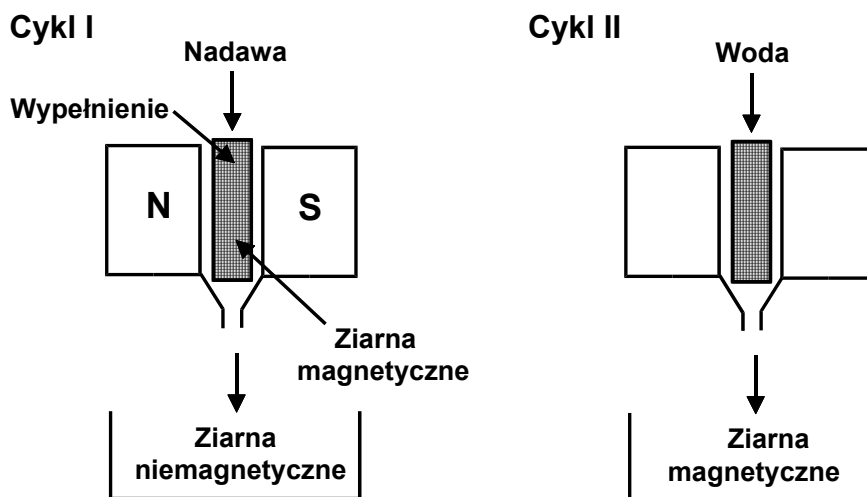


b





Rys. 8.7. Zasada działania separatorów HIMS: a – indukcyjny (IMR – *induced magnetic roll*), b – przenośnikowo-taśmowy (Permroll, c) – skrzyżowanych taśm (Cross-belt), d – separacja w polu o otwartym gradiencie w separatorach nadprzewodzących (OGMS)



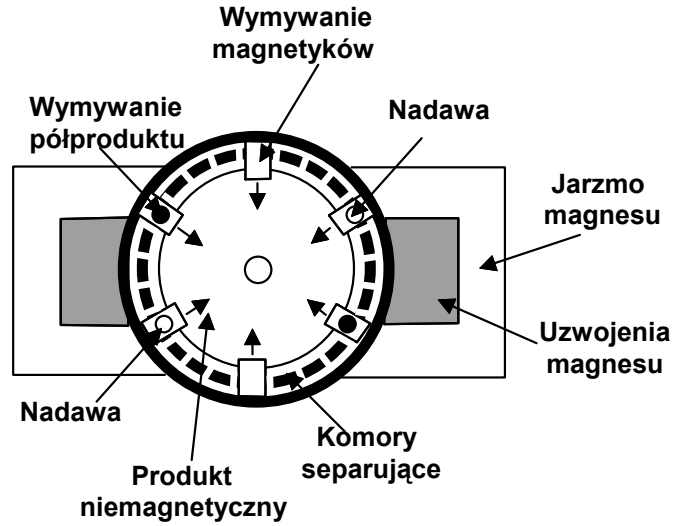
Rys. 8.8. Zasada działania separatorów HGMS

W celu uzyskania ciągłości procesu stosuje się urządzenia karuzelowe, których specjalne mechanizmy przedstawiają cykle procesu. W separatorach karuzelowych jest wiele sekcji, które w jednym cyklu zatrzymują ziarna magnetyczne, czyli dostarczają produktu niemagnetycznego, a w drugim cyklu dostarczają ziarn magnetycznych. Schemat działania separatora typu Jonesa pracującego w sposób ciągły pokazano na rysunku 8.9.

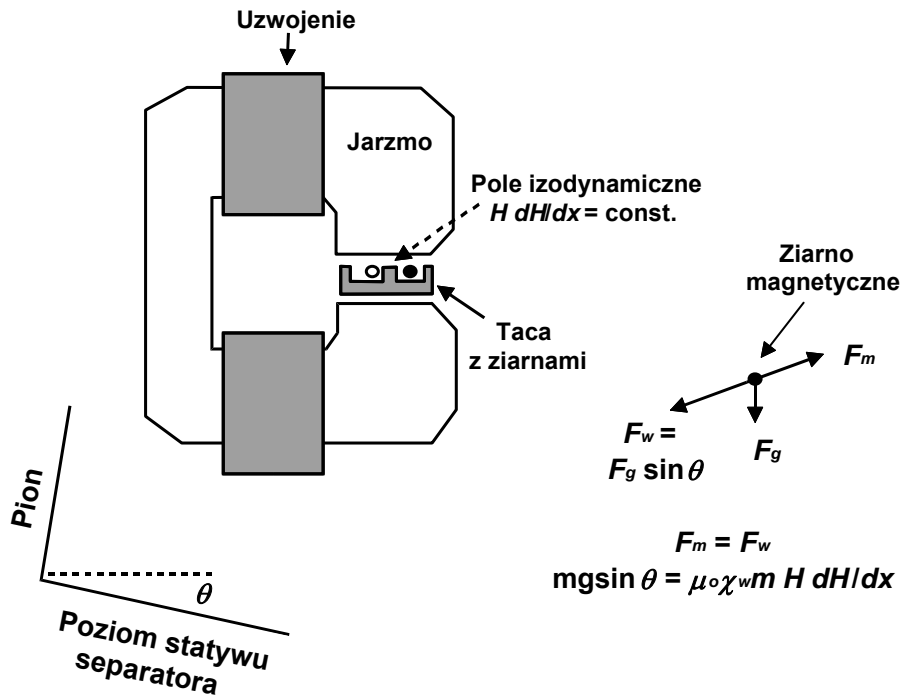
Zupełnie innym typem separatora magnetycznego jest separator izodynamiczny Frantza. Jest on tak skonstruowany, że siła działania na ziarno jest stała w całym obszarze pola magnetycznego. Jest on stosowany w laboratoriach do określania własności magnetycznych ziarn, w tym podatności magnetycznej i możliwości rozdziału. Jest to urządzenie z zasady analityczne. Na rysunku 8.10 pokazano zasadę działania separatora Frantza z uwzględnieniem sił działających na ziarno.

W niektórych przypadkach, w celu uzyskania separacji w polu magnetycznym, ruda jest specjalnie przygotowywana. Polega to na:

- selektywnym pokrywaniu diamagnetycznych ziarn magnetytem (Parsonage, 1984),
- hydrofobizacji magnetytu za pomocą silanów, pozwalającej na adhezję drobnych ziarn, np. złota, do magnetytu (Gray i współpracownicy, 1994),
- prażeniu słabo magnetycznych związków żelaza (limonity, syderyty, Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989) w celu przeprowadzenia ich w ferrimagnetyczny magnetyt,
- ługowaniu magnetyzującym, np. syderytów roztworem wodorotlenku sodu (Krukiewicz i Laskowski, 1973).



Rys. 8.9. Działanie karuzelowych separatorów HGMS Jonesa w sposób ciągły



Rys. 8.10. Zasada działania analitycznego separatora Frantza o polu izodynamicznym (IDS, *isodynamic separator*) (według Svobody, 1987)

Literatura

- CRC, 1986/87. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, E-119–E-124.
- CRC, 1997/98. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 12–117.
- Dobby G., Nessel J., Finch J.A., 1979. *Mineral recovery by high gradient magnetic separation*, Canadian Metallurgical Quarterly, 18, 293–301.
- Encyklopedia fizyki*, 1972. Praca zbiorowa, PWN, Warszawa.
- Frederikse H.P.R., 1997/98. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, s. 12–115.
- Gray S.R., Langberg D.E., Gray N.B., 1994. *Fine mineral recovery with hydrophobic magnetite*, Int. J. Min. Process., 41, 183–200.
- Gupta R.R., 1986/87. *Diamagnetic susceptibility data of organosilicon compounds*, in: CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, E-132–E-135.
- Hopstock D.M., 1985. *SME Mineral Handbook*, L.Weiss ed., SME/AIME, New York, 6.19.
- Ibach H., Lüth H., 1966. *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Krukiewicz P., Laskowski J., 1973. *Development of a magnetizing alkali leaching process for a concentration of siderite ores*, Xth Int. Mineral. Proc. Congress, London, 391.
- Nessel J.E., Finch J.A., 1980. *Determination of magnetic parameters for field-dependent susceptibility minerals by Frantz isodynamic magnetic separator*, Trans. IMM, Sec.C., 89, C161–C166.
- Parsonage P., 1984. *Selective magnetic coating for mineral separation*, Trans. IMM, 93, C37–C44.
- Smith G.W., 1986/87. *Diamagnetic susceptibility of organic compounds*, in: CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, E-124–E-132.
- Svoboda J., 1987. *Magnetic methods for the treatment of minerals*, *Developments in Mineral Processing*, 8, D.W. Fuerstenau (red. serii), Elsevier, Amsterdam.

9. Separacja z wykorzystaniem prądów wirowych

Substancje przewodzące prąd elektryczny można oddzielać od izolatorów wykorzystując prądy wirowe, które są indukowane w przewodnikach elektrycznych, umieszczonych w zmiennych polach magnetycznych. Prądy te są źródłem siły, zwanej Lorentza, która działa na cząstkę w ten sposób, że opiera się ona przemieszczaniu lub przyspiesza w gradiencie pola magnetycznego.

Całkowita siła F działająca na cząstkę przewodzącą prąd elektryczny w polu elektrycznym jest całką po objętości cząstki V

$$F = \mathbf{U} \int_V \sigma \mathbf{E} \mathbf{B} dE, \quad (9.1)$$

gdzie:

\mathbf{U} – macierz współrzędnych położenia cząstki w stosunku do separatora,

σ – przewodnictwo elektryczne cząstki, $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,

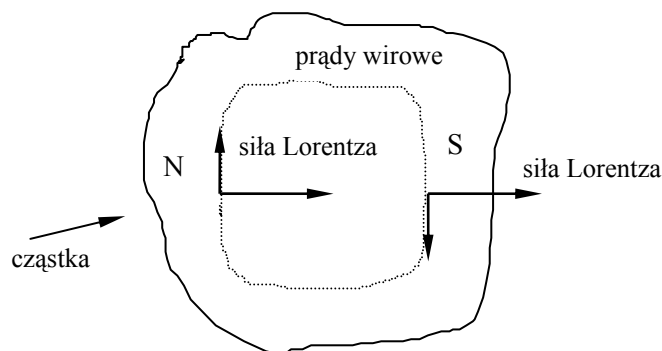
E – pole elektryczne,

\mathbf{B} – wektor pola elektrycznego.

Typowe wartości przewodnictwa elektrycznego ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) w temperaturze 293 K są następujące: aluminium $3,77 \cdot 10^7$, miedź $5,96 \cdot 10^7$, szkła krzemionkowe (Clear, w temperaturze 623 K) od $2,5 \cdot 10^{-8}$ do $3,3 \cdot 10^{-9}$, kwarc ~ 0 , plastik ~ 0 . Wartości przewodnictwa elektrycznego dla innych substancji i minerałów można znaleźć np. w poradnikach fizykochemicznych w postaci oporności elektrycznej, która jest odwrotnością przewodnictwa (CRC, 1986/87). Jak widać z równania (9.1), podczas separacji prądami wirowymi wykorzystuje się przewodnictwo elektryczne substancji, a siła Lorentza (rys. 9.1) nie zależy od podatności magnetycznej ziarn, gdyż prądy wirowe powstają zarówno w przewodnikach paramagnetycznych (aluminium), jak i diamagnetycznych (miedź).

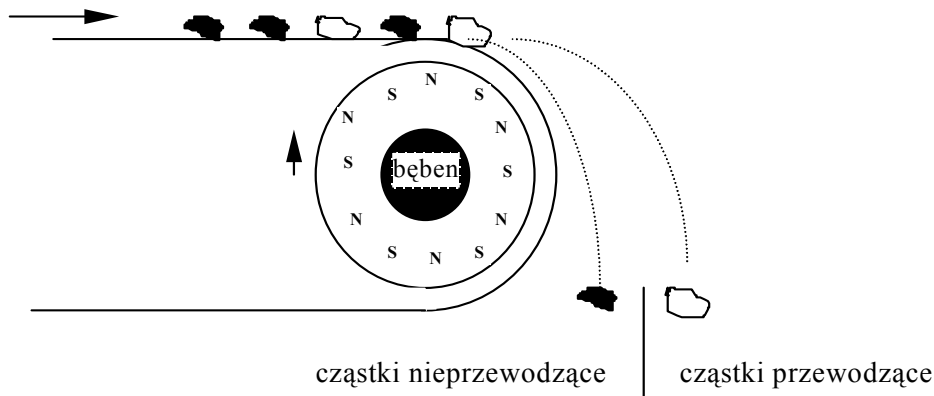
Zasadę rozdzielania ziarn w separatorach, wykorzystujących indukowane w przewodnikach prądy wirowe, przedstawiono na rysunku 9.2. Separator prądów wirowych składa się zwykle z przenośnika taśmowego, który przemieszcza materiał poddawany

wzbogacaniu oraz z bębna, umieszczonego przy końcu taśmy. Bęben jest pokryty magnesami, które są umieszczone przemiennie N–S, S–N, porusza się on niezależnie i szybciej niż taśma. Fluktuujące pole magnetyczne obracającego się bębna indukuje prądy wirowe w ciałach przewodzących prąd elektryczny. Siła Lorentza prądów wirowych przyspiesza cząstki przewodzące wzdłuż kierunku rotacji bębna, przez co spadają one z taśmy znacznie dalej niż cząstki nieprzewodzące, opadające zaraz za bębnem.



Rys. 9.1. Siły Lorentza w cząstce w obecności prądów wirowych

przenośnik taśmowy



Rys. 9.2. Zasada działania separatora wykorzystującego prądy wirowe (według Rema i współ., 1997)

Separację prądami wirowymi stosuje się do usuwania metali nieżelaznych, głównie miedzi i jej stopów oraz aluminium, ze złomu samochodowego, a także do oddzielania metali od szkła czy plastyku w zakładach przerobu śmieci miejskich (Dalmijn, 1990). Technika separacji za pomocą prądów wirowych jest znana od dawna, gdyż została opatentowana przez Edisona w 1889 roku.

Separatory prądów wirowych są produkowane m.in. przez firmę Bakker Magnetics. Istnieją także separatory pracujące na mokro (Rem i współ., 2000).

Literatura

- CRC, 1986/87. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Dalmijn W.L., 1990. *Practical applications of eddy current in the scrap recycling*, in: Second International Symposium Recycling of Metals and Eng. Materials, the Minerals, Metals and Materials Society.
- Edison T.A., 1889. US Patent 400, 317.
- Rem P.C., Leest P.A., van den Akker A.J., 1997. *A model for eddy current separation*, Int. J. Miner. Process, 49, 193–200.
- Rem P.C., Zhang S., Forssberg E., de Jong T.P.R., 2000. *The investigation of separability of particles smaller than 5 mm by eddy-current separation technology*, part II, *Novel design concept*, Magnetic and Electrical Separation, 1, 85–105.

10. Separacja dielektryczna

Kilka ważnych cech charakteryzuje właściwości elektryczne substancji. Wśród nich są przewodnictwo, względna przenikalność dielektryczna, zwana także stałą dielektryczną oraz zdolność do elektryzacji powierzchni. Różnice w przewodnictwie elektrycznym wykorzystuje się do separacji ziarn z zastosowaniem prądów wirowych. Do *separacji dielektrycznej* natomiast korzysta się z różnic w stałej dielektrycznej, która jest stałą proporcjonalności pomiędzy wektorem pola elektrycznego a wektorem indukcji pola elektrycznego (Ibach i Lüth, 1996)

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (10.1)$$

gdzie:

\mathbf{D} – wektor indukcji elektrycznej, który jest również nazywany przesunięciem elektrycznym ($\text{kulomb} \cdot \text{m}^{-2}$),

\mathbf{E} – wektor pola elektrycznego (niuton·kulomb⁻¹, czyli N C^{-1} lub V m^{-1}),

ε – względna przenikalność dielektryczna (stała dielektryczna) (bezwymiarowa),

ε_0 – bezwzględna przenikalność dielektryczna próżni, równa $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ lub $\text{As}^{-1} \text{m}^{-1}$).

Wektory są oznaczane pogrubioną czcionką (\mathbf{D} , \mathbf{E}).

Przenikalność dielektryczna jest określana terminem względna, gdyż wyznacza się ją przez porównanie przenikalności dielektrycznej w danym ośrodku do przenikalności w próżni (Jaworski i inni, 1971)

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_0}, \quad (10.2)$$

gdzie ε_s jest bezwzględną statyczną podatnością elektryczną ośrodka.

Wielkością związaną ze względną przenikalnością dielektryczną jest podatność dielektryczna, oznaczana symbolem κ_ε .

Zależność pomiędzy względną przenikalnością dielektryczną ε a podatnością dielektryczną κ_ε jest oparta na tym, że po umieszczeniu w polu elektrycznym dielektryka

następuje w nim polaryzacja domen elektrycznych, a ich wartość jest charakteryzowana wektorem polaryzacji \mathbf{P}_e , co zapisuje się jako

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_e. \quad (10.3)$$

Ponieważ wektor polaryzacji jest proporcjonalny do \mathbf{E} , więc

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \kappa_e \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \kappa_e) \mathbf{E}. \quad (10.4)$$

Oznacza to, że względna przenikalność dielektryczna ε jest równa względnej podatności dielektrycznej κ_e , zwiększonej o jedność. W praktyce mineralurgicznej najczęściej tabelaryzuje się i do obliczeń stosuje względną przenikalność dielektryczną (stałą dielektryczną) ε , która jest wielkością bezwymiarową. Podobnie do podatności magnetycznej, podatność dielektryczną można wyrażać również w postaci specyficznej (gramowej) (κ_g) oraz molowej (κ_M). κ_g ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) powstaje przez podzielenie bezwymiarowej względnej podatności dielektrycznej (stałej dielektrycznej) przez gęstość substancji, a κ_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) przez pomnożenie κ_g przez masę molową substancji (M , g/mol).

Separację dielektryczną oparto na wykorzystaniu różnic we względnej przenikalności dielektrycznej, czyli stałej dielektrycznej substancji. Wartości stałej dielektrycznej różnych substancji, a także próżni i wody, podano w tabeli 10.1. Separacja dielektryczna opiera się na zjawisku, że jeżeli ziarno zawierające dipole dielektryczne, charakteryzowane przez stałą dielektryczną $\varepsilon_0 = \varepsilon_p$, znajdzie się w ośrodku (medium) o stałej dielektrycznej ($\varepsilon_0 = \varepsilon_m$) poddanym działaniu pola elektrycznego E (NC^{-1} lub Vm^{-1}) o niejednorodności (gradientie) dE/dx ($\text{NC}^{-1} \text{m}^{-1}$), to siła F_p (N), z jaką działa na to ziarno pole elektryczne, jest wyrażona wzorem

$$F_d = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_p r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} E \frac{dE}{dx}, \quad (10.5)$$

w którym:

F_p – siła działająca na cząstkę w polu elektrycznym, zwana również siłą ponderomotoryczną,

r – promień ziarna, m,

ε_0 – bezwzględna przenikalność dielektryczna próżni, wynosząca $8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ lub $\text{AsV}^{-1} \text{m}^{-1}$,

stałe dielektryczne ε_p oraz ε_m są wielkościami bezwymiarowymi.

Wyrażenie na siłę ponderomotoryczną zależy od geometrii układu. Lin oraz współ. (1981) podają stosowne wyrażenie dla spolaryzowanego ziarna oddziałującego z polem wytworzonym przez przewodnik o przekroju kołowym.

Tabela 10.1. Względne przenikalności dielektryczne (stałe dielektryczne) dla wybranych minerałów i cieczy w temperaturze pokojowej (dane z pracy Younga i Frederikse'a, 1973).

Dla substancji anizotropowych podano trzy wartości:
 pierwsza odnosi się do osi x (ϵ_{11}), druga do osi y (ϵ_{22}), a trzecia do osi z (ϵ_{33})

Substancja	ϵ	Częstość pola Hz	Substancja	ϵ	Częstość pola Hz
1	2	3	4	5	6
Fluoryt, CaF ₂	6,81		sfaleryt, ZnS	$\epsilon_{11} = 8,3$	10^4
Kalcyt, CaCO ₃	8,6	$9,4 \cdot 10^{10}$	kupryt, Cu ₂ O	7,6	10^5
Lód, H ₂ O (243K)	99 (0 kbar) 117 (3 kbar)	statyczna* statyczna	beryl, Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	$\epsilon_{33} = 5,95$	$7 \cdot 10^3$
Halit, NaCl	5,9	$10^2 - 10^7$	scheelit, CaWO ₄	$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 11,7$ $\epsilon_p = 9,5$	$1,59 \cdot 10^3$ $1,59 \cdot 10^3$
Siarka, S	3,75; 3,95; 4,44	$10^2 - 10^3$	gips, CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,1; 5,24; 10,30	
Cykloheksan	2,023	statyczna	galena, PbS	200 ± 35	podczerwień
CCl ₄	2,238	statyczna	karborund, SiC	9,72	podczerwień
Benzen	2,284	statyczna	kwarc, SiO ₂	4,42; 4,41; 4,60	$9,4 \cdot 10^{10}$
1,2-dichloroetan	10,65	statyczna	baryt, BaSO ₄	11,4	10^8
Metanol	33,62	statyczna	Al ₂ O ₃	$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 9,34$	$10^2 - 8 \cdot 10^9$
Woda	78,36 5,2	0 górną granicą	diamant, C	5,87	10^3
Próżnia	1		asfalt	2,68	$< 3 \cdot 10^6$

*Wartość ekstrapolowana do zerowej częstości pola.

Z równania (10.5) wynika, że warunkiem pojawienia się siły ponderomotorycznej jest istnienie nie tylko pola elektrycznego E , ale także gradientu pola dE/dx . Na ziarno będzie działała siła dodatnia, gdy stała dielektryczna cząstki będzie większa niż stała dielektryczna ośrodka. Ziarno, na które działa siła dodatnia, będzie wciągane w pole elektryczne. Z kolei ziarna o stałej dielektrycznej mniejszej od stałej dielektrycznej ośrodka, ulegając sile ujemnej, czyli przeciwnie skierowanej, będą wypychane z pola elektrycznego. Efekt ten można wykorzystać do rozdziału ziarn różniących się stałą

dielektryczną, przy czym ziarnem podziałowym będą ziarna o stałej dielektrycznej równej stałej dielektrycznej ośrodka. Schemat działania separatora dielektrycznego pokazano na rysunku 10.1. Konstrukcja separatora, zapewniająca istnienie gradientu pola elektrycznego przez pochyle ustawienie ścian zbiornika, do którego jest przyłożone pole elektryczne, powoduje, że ziarna o stałej dielektrycznej mniejszej od ziarna podziałowego będą wypływać w kierunku powierzchni, ziarna zaś o dużej stałej dielektrycznej będą tonąć. Stałą dielektryczną ziarna podziałowego reguluje się przez stosowanie cieczy o odpowiedniej stałej dielektrycznej. Separator dielektryczny są rzadko stosowane w większej skali, gdyż siły działające na ziarna są małe. Separację dielektryczną zastosowano do wzbogacania rud chromitowych (Kelly i Spottiswood, 1982).

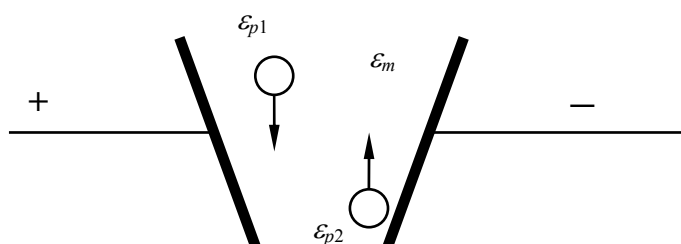
Dla kompletności można dodać, że bezwzględna przenikalność elektryczna próżni jest związana z przenikalnością magnetyczną próżni następującą zależnością

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}, \quad (10.6)$$

w której:

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$),

c – prędkość światła ($2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).



Rys. 10.1. Schemat działania separatora dielektrycznego (według Laskowskiego i Łuszczkiewicza, 1989)

Na wartość stałej dielektrycznej mogą wpływać takie parametry, jak: temperatura, natężenie pola elektrycznego i jego częstotliwość (tab. 10.1). Substancje, dla których stała dielektryczna nie zależy od natężenia pola, są nazywane paraelektrykami. Dla paraelektryków również temperatura nie ma dużego wpływu na wartość stałej dielektrycznej. Istnieją jednak substancje, których stała dielektryczna zależy od natężenia pola w jego wnętrzu i substancje te, przez analogię do silnych magnetyków, są nazywane ferroelektrykami. Listę wybranych ferroelektryków podano w tabeli 10.2. Cechą charakterystyczną ferroelektryków jest histereza dielektryczna, która jest podobna do histerezy magnetycznej. Ferroelektryki silnie zmieniają swoją względną przenikalność dielektryczną od temperatury. Istnieje także pewna temperatura, zwana temperaturą Curie, powyżej której ferroelektryk staje się paraelektry-

kiem. Ferroelektryki są stosowane w elektrotechnice do wyrobu kondensatorów dużej pojemności, a małych rozmiarów, oraz do modulowania częstotliwości drgań elektromagnetycznych.

Tabela 10.2 . Wybrane ferroelektryki i antyferroelektryki i ich temperatura Curie (T_C)
(według CRC, 1998)

Ferroelektryki		Antyferroelektryki	
substancja	T_C , K	substancja	T_C , K
KH_2PO_4 ($\epsilon = 46$)	123	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\epsilon_{11,22} = 57,1$)	148
NH_4HSO_4 ($\epsilon = 165$)	397	NaNO_2 ($\epsilon_{11} = 7,4$)	437
BaTiO_3 ($\epsilon_{11} = 3600$)	406	PbZrO_3 ($\epsilon = 200$)	503
NaNO_3 ($\epsilon = 6,85$)	548	NaNbO_3 ($\epsilon_{33} = 670$)	911
PbTiO_3 ($\epsilon = \sim 200$)	765	WO_3 ($\epsilon = 300$)	1010

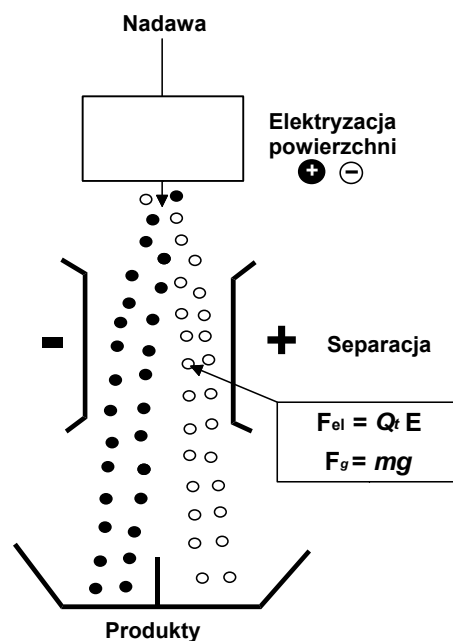
Inna grupę stanowią antyferroelektryki. W strukturze tych ciał trwałe dipole znajdują się na przylegających płaszczyznach, ale ułożone są w stosunku do siebie przeciwnie, przez co częściowo się kompensują. Przykładowe antyferroelektryki podano w tabeli 10.2 wraz ich temperaturą Curie, powyżej której stają się paraelektrykami.

Literatura

- CRC, 1997/98. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Ibach H., Lüth H., 1996. *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa.
- Jaworski B., Dietlaf A., Miłkowska L., 1971. *Elektryczność i magnetyzm. Kurs fizyki*, t. II, wyd. III, PWN, Warszawa.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York.
- Laskowski J. Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Lin I.J., Yaniv I., Zimmels Y., 1981. *On the separation of minerals in high-gradient electric fields*, XIII IMPC, PWN, Warszawa, 1168–1194.
- Rao C.N.R., Rao K.J., 1992. *Ferroics*, in: *Solid state chemistry*, A.K. Cheetham and P. Day (eds.), Clarendon Press, Oxford, 1992.
- Young K.F., Frederikse H.P.R., 1973. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 313, 1973 lub CRC, *Handbook*, 1998.

11. Separacja elektryczna

Separacja elektryczna polega na rozdzieleniu ziarn w polu elektrycznym na podstawie rodzaju i wielkości ładunku elektrostatycznego zgromadzonego na ich powierzchni (rys. 11.1).



Rys. 11.1. Ogólna zasada separacji elektrycznej.
Istnieją różne sposoby elektryzacji ziarn i różne sposoby separacji.
Objaśnienia symboli w tekście

Separacja elektryczna jest możliwa dzięki sile F_{el} (N) działającej na ziarno o ładunku powierzchniowym Q_t (C). Siła ta przemieszcza ziarna w zależności od wartości i znaku ładunku elektrycznego Q_t na ziarnie, a jej wartość zależy od natężenia pola elektrycznego E (V/m), ponieważ (Wróblewski i Zakrzewski, 1984)

$$\mathbf{F}_{el} = Q_t \mathbf{E} = A q \mathbf{E}, \quad (11.1)$$

gdzie:

A – powierzchnia ziarna, m^2 ,

q – ładunek powierzchniowy ziarna (C/m^2).

Pogrubione symbole \mathbf{F} i \mathbf{E} oznaczają, że wielkości te mają charakter wektorowy.

Siła działająca na ziarno jest także określana równaniem Coulomba i ma, w formie niewektorowej, postać (Nussbaum, 1985)

$$F_{el} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{QQ_t}{h^2}. \quad (11.2)$$

Prawo Coulomba opisuje siłę oddziaływań dwóch ładunków punktowych Q i Q_t , nieruchomych względem siebie, i obserwatora, znajdujących się w odległości h od siebie. ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni ($8,854 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$), $\pi = 3,14$. Równanie to stosuje się także do opisu oddziaływań naładowanych ziarn. Równania (11.1) i (11.2) są równoważne, gdyż opisują ten sam układ, a ładunki Q_t i Q stanowią źródło pola elektrycznego E . Na ziarno w polu elektrycznym działa jeszcze inna siła, zwana ponderomotoryczną. Siła ta zwykle jest niewielka, a jej wartość zależy od zmienności pola elektrycznego (omówiono to w rozdziale 10. o separacji dielektrycznej). Ważną siłą w separacji elektrycznej jest siła grawitacji związana z masą ziarna

$$F_g = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho g,$$

gdzie:

ρ – gęstość ziarna,

d – średnica ziarna,

g – przyspieszenie ziemskie.

W procesach separacji elektrycznej mogą także brać udział inne siły, np. siła odśrodkowa, wyrażana jako

$$F_o = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho \omega^2 R, F_o = (1/6) \pi d^3 \rho \omega^2 R,$$

gdzie:

R – promień zataczany przez ziarno,

ω – prędkość kątowna (Kelly and Spottiswood, 1982).

W zasadzie na każdej substancji można wymusić pojawienie się ładunku powierzchniowego, zwanego także elektrycznością statyczną, a ładunek ten, w zależności od sposobu i warunków elektryzacji, może być różnej wielkości i o znaku dodatnim lub ujemnym. Elektrostatyczny ładunek powierzchni ziarn pojawia się dzięki przechodzeniu elektronów z jednego ciała na drugie, w wyniku pośredniego lub bezpośredniego kontaktu.

Mimo że ładunek powierzchniowy można utworzyć na dowolnej substancji, to jednak nie wszystkie ciała są zdolne do długotrwałego utrzymywania ładunku elektrycznego na powierzchni tak, aby można dokonać ich separacji w polu elektrycznym.

Rozpraszanie, czyli zmniejszanie się ładunku, zależy od właściwości obwodu elektrycznego utworzonego przez ziarno i otoczenie. Określa to zależność (Simorda i Staroba, 1970; Nussbaum, 1985)

$$Q_t = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (11.3)$$

w której:

Q_0 – ładunek elektryczny w chwili powstania ($t = 0$),

Q_t – ładunek elektryczny w danej chwili t ,

τ – tzw. czas relaksacji.

Równanie (11.3) można przekształcić w bardziej użyteczną postać (Olofinski, 1970; Nussbaum, 1985)

$$Q_t = Q_0 \exp\left(-\frac{\sigma t}{\varepsilon \varepsilon_0}\right), \quad (11.4)$$

gdzie:

σ – przewodnictwo ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$),

ε – stała dielektryczna ziarna (bezwymiarowa),

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$).

Substancje zatem o dużym przewodnictwie, a więc metale i inne przewodzące substancje, nie utrzymują długo ładunku elektrycznego na powierzchni. Substancje nieprzewodzące (izolatory) utrzymują natomiast ładunek długo. Pośrednio zachowują się półprzewodniki. Na stabilność nabytego przez ziarno ładunku powierzchniowego ma wpływ także wilgotność powietrza i temperatura, które zmieniają przewodnictwo ziarn. Wpływ wilgotności na przewodnictwo określa równanie empiryczne (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989)

$$\log \sigma = a + b c, \quad (11.5)$$

w którym:

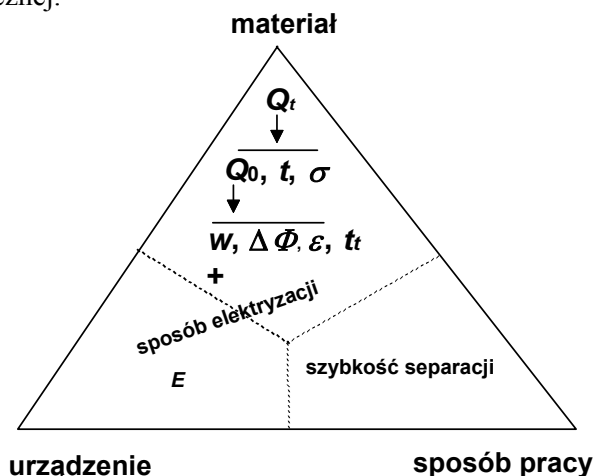
a, b – stałe,

c – wilgotność względna powietrza.

Powyższe rozważania wskazują, że parametrem głównym separacji elektrodynamicznej jest ładunek elektrostatyczny, obecny na powierzchni ziarna w chwili, gdy ulega on działaniu pola elektrycznego w celu jego separacji od innych ziarn. Dalszymi, pochodnymi od Q_t , parametrami są ładunek początkowy (Q_0), czas t , jaki upłynął od naładowania do separacji, przewodnictwo sumaryczne σ (zarówno objętościowe, jak i powierzchniowe) (rys. 11.2). Ładunek początkowy (Q_0), z kolei, zależy od sposobu elektryzacji i rodzaju substancji, co jest charakteryzowane takimi parametrami, jak praca wyjścia elektronu, stała dielektryczna, kontaktowa różnica potencjału i inne. Zagadnienia te są złożone i w niewielkim stopniu poznane.

Znane są różne sposoby *elektryzacji powierzchni* ziarn. Można tego dokonać przez pocieranie, jonizację, indukcję oraz kontakt ziarna z powierzchnią naładowanej elek-

trycznie powierzchni. Istnieją także różne sposoby separacji, gdyż można jej dokonać w powietrzu, w obecności pola elektrycznego oraz na naładowanych powierzchniach, a także w sposób mieszany. Dlatego też istnieje bardzo wiele rodzajów urządzeń do separacji elektrycznej.



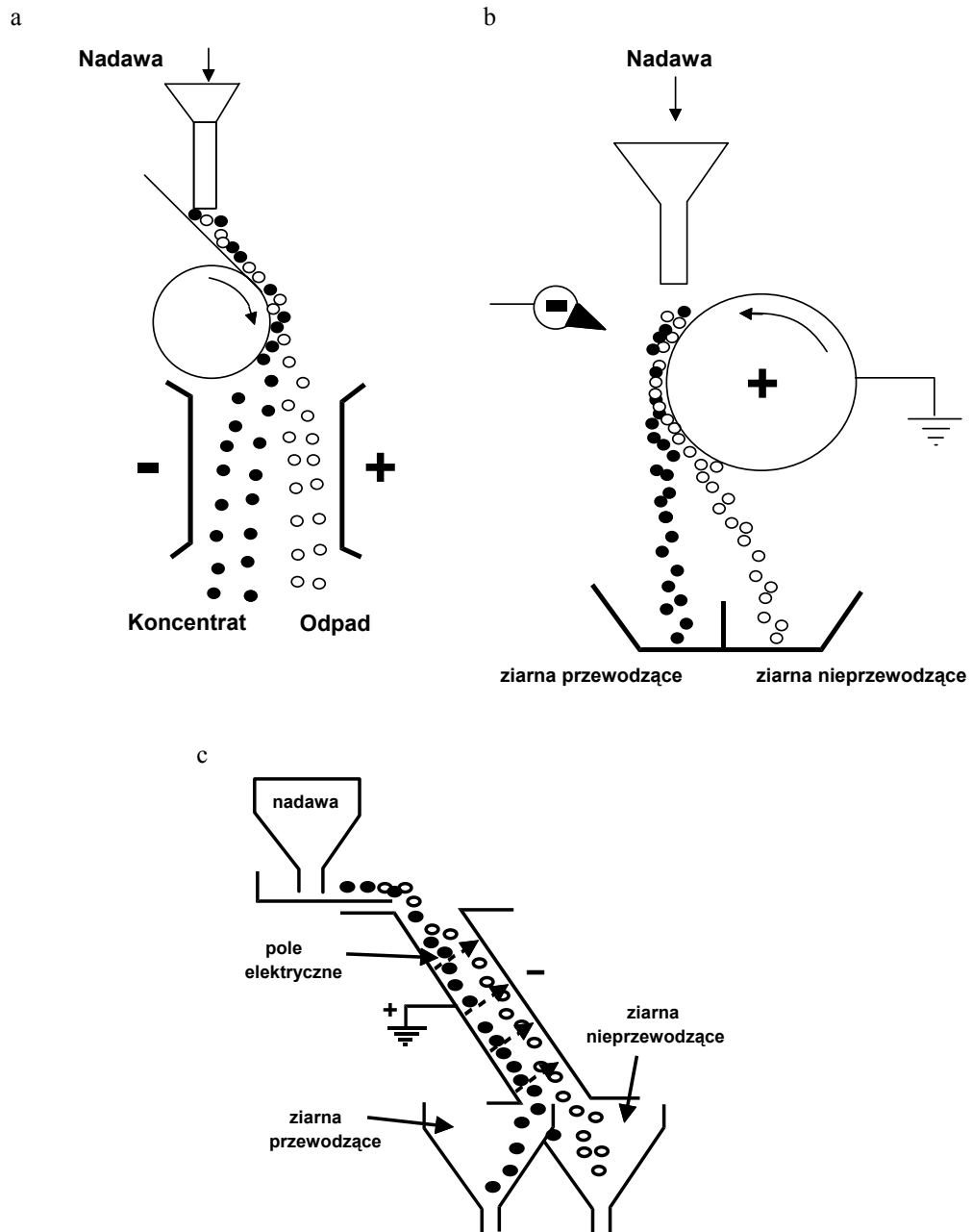
Rys. 11.2. Parametrem głównym separacji elektrycznej jest powierzchniowy ładunek elektryczny (Q_t) w momencie separacji.

Parametry pochodne to: Q_0 – ładunek początkowy, t – czas, σ – przewodnictwo elektryczne (powierzchniowe i objętościowe), w – praca wyjścia elektronu, $\Delta\Phi$ – kontaktowa różnica potencjałów, ϵ – stała dielektryczna ziarna, t_t – czas elektryzacji, pole elektryczne oraz sposób elektryzacji i szybkość rozdziału

Na rysunku 11.3a pokazano schemat działania separatora tryboelektrycznego, w którym ładunek powierzchniowy (dodatni lub ujemny) pojawia się w wyniku tarcia ziarn, a separacja odbywa się w powietrzu, a na rysunku 11.3b – separator jonizacyjny, w którym elektryzacja, powodująca powstanie ładunku ujemnego na wszystkich ziarnach, odbywa się w wyniku bombardowania ziarn strumieniem elektronów i jonów, powstałych z cząsteczek powietrza, jako efekt wyładowań elektrycznych, zwanych koronowymi. Z kolei, na rysunku 11.3c przedstawiono separator indukcyjno-przewodzący, w którym elektryzacja następuje w wyniku kontaktu ziarna z naładowaną elektrycznie powierzchnią i w jej pobliżu, następuje wówczas polaryzacja ładunku na ziarnach nieprzewodzących i ziarna przewodzące otrzymują ładunek dodatni. Gdy ziarna są w pobliżu elektrody, następuje w nich indukcja, prowadząca do polaryzacji zarówno ziarn przewodzących, jak i nieprzewodzących.

Separatory jonizacyjne są nazywane elektrodynamicznymi lub wysokonapięciowymi, a separatory, w których elektryzacja następuje przez pocieranie lub indukcję – elektrostatycznymi. Istnieje wiele typów separatorów elektrycznych. Oprócz typowych separatorów tryboelektrycznych, jonizacyjnych i indukcyjno-przewodzących, pokazanych na rysunku 11.3, skonstruowano także separatory taśmowe, ruchome sto-

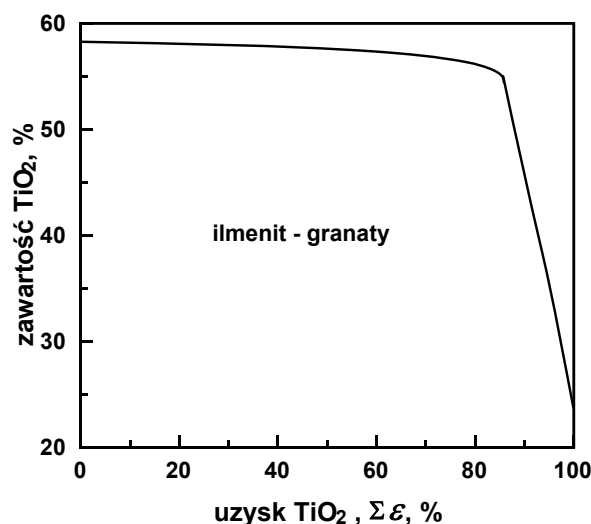
łowe, prądu zmiennego, z elektrodą płomieniową, impaktowe, sitowo-płytowe itd. (Kelly i Spottiswood, 1982).



Rys. 11.3. Elektryzację i separację można prowadzić w różny sposób: a – elektryzacja przez tarcie, separacja w powietrzu w polu elektrycznym, b – elektryzacja przez jonizację (wyładowanie koronowe), separacja w polu elektrycznym, powodującym jonizację, c – elektryzacja przez kontakt z elektrodą przewodzącą (ściana) oraz przez indukcję, separacja w polu elektrycznym towarzyszącym elektryzacji elektrody

Tryboelektryzację stosuje się zwykle do rozdziału ziarn nieprzewodzących, natomiast elektryzację przez indukcję, kontakt i jonizację – do rozdziału ziarn przewodzących od nieprzewodzących.

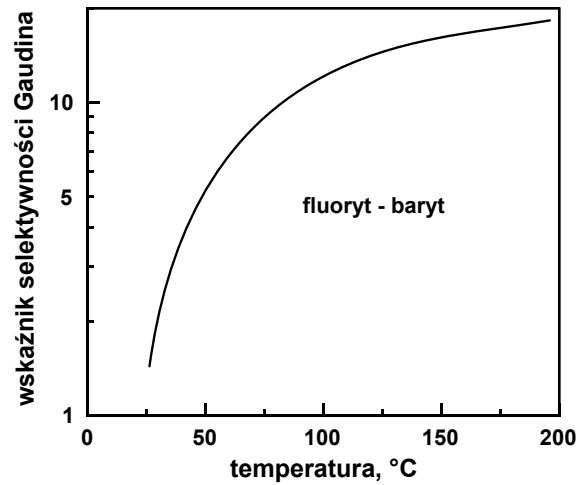
Ponieważ nie jest łatwo przewidzieć, jak dane ziarno, w zależności od sposobu i warunków elektryzacji, może silnie zostać naładowane, i jaki może mieć znak ładunku, zdolność do separacji składników rudy lub surowców określa się metodami eksperymentalnymi (Bogdanow, 1983). Do separacji elektrycznej nie nadają się ziarna bardzo drobne. Separacji elektrycznej można poddawać najróżniejsze rudy i surowce (Olofinskij, 1970). Na rysunku 11.4 przedstawiono krzywe wzbogacania dla frakcji polskich piasków morskich, zawierającej granaty i ilmenit, pokryty leukoksenem.



Rys. 11.4. Wyniki wzbogacania elektrycznego frakcji piasków morskich bogatych w ilmenit i granaty w laboratoryjnym separatorze LTH-6 z ujemną polaryzacją elektrody ulotowej przy napięciu 50 kV (za Łuszczkiewiczem i Kurzycą, 1986)

Na wyniki separacji ma także wpływ ogrzewanie próbek przed separacją. Na rysunku 11.5 pokazano wpływ temperatury, do jakiej podgrzano próbki przed poddaniem ich separacji tryboelektrycznej, na wskaźnik selektywności procesu.

W tabeli 11.1 podano listę przykładowych minerałów, które można rozdzielać metodą separacji elektrycznej.



Rys. 11.5. Wpływ temperatury nadawy na selektywność rozdziału mieszaniny 1:1 barytu i fluorytu (według Carty i współ., 1974)

Tabela 11.1.

Nieprzewodzące, przylegające do bębna		Przewodzące, odrzucane z bębna	
Anortyt	hyperstn	bizmutynit	limonit
apatyt	cyjanit	brukit	magnetyt+
badeleit	magnezyt	kasyteryt	manganit+
baryt	monacyt	chromit+	piryt
bastenzyt	kwarc	kolumbit+	rutyl
beryl	szelit	diament*	stibnit
celestyt	sepentyn+	ferberytyt+	tantalit+
korund	silimanite	fluoryt	tungstyt
dipsyd	sfaleryt*	galenit	wolframit+
epidot+	spinel	złoto	
feldspar	staurolit+	grafit	
granat	turnmalin+	hematyt+	
gips*	wolanstonit	hibneryt	
hornblenda+	cyrkon	ilmenit	

*właściwości tych minerałów są zmienne

+ minerały podatne na separację magnetyczną

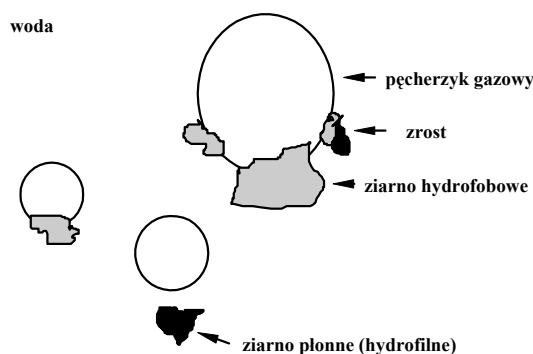
Literatura

- Bogdanov O.S. (red.), 1983. *Spravočnik po obogaščenju rud*, izd. 2, Nedra, Moskwa.
- Carta M., Ciccu R., Delfa C., Ferrara G., Ghiani M., Massacci P., 1974. *Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers*, XIMPC., M.J. Jones (ed.), IMM, 1974.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., 1982. *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin – wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Łuszczkiewicz A., Kurzyca M., 1986. *Wydzielanie ilmenitu z półproduktów przeróbki piasków drogą wzbogacania elektrycznego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 18, 179–191.
- Nussbaum A., 1985. *Electrostatic fundamentals and elementary theory of electrical properties of solids*, in: SME Mineral Processing Handbook, SME/AIMM, New York, 6-2-6-5.
- Olofinskij N.F., 1970. *Električeskie metody obogaščenija*, Nedra, Moskwa.
- Simorda J., Staroba J., 1970. *Elektryczność statyczna w przemyśle*, WNT, Warszawa.
- Wróblewski K., Zakrzewski J.A., 1984. *Wstęp do fizyki*, t. 1, PWN, Warszawa.

12. Flotacja

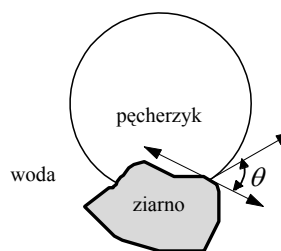
12.1. Podstawy teoretyczne

Flotacja jest stosowana do rozdziału ziarn różniących się między sobą *hydrofobowością*, czyli zdolnością ciał do powierzchniowego zwilżania się wodą w obecności gazu, którym najczęściej jest powietrze. Niektóre substancje preferują być całkowicie zwilżone wodą i są nazywane *hydrofilnymi* lub *hydrofilowymi*. Inne, zwane *hydrofobowymi*, łatwo przyłączają się do pęcherzyka gazowego. W wyniku przytwierdzenia się ziarna mineralnego do pęcherzyka gazowego powstaje agregat ziarno-pęcherzyk gazowy. Jeżeli powstały agregat ma gęstość mniejszą niż roztwór wodny, to wznosi się ku górze, czyli podlega flotacji (rys. 12.1). Ziarna hydrofilne nie łączą się z pęcherzykami gazowymi i opadają na dno naczynia, czyli toną. Hydrofobowy lub hydrofilny charakter ziarna wynika z powierzchniowych właściwości ziarna, roztworu wodnego oraz pęcherzyka gazowego, a dokładniej – z bilansu sił działających na trzech granicach fazowych, utworzonych w wyniku kontaktu ziarna z pęcherzykiem, a więc na granicach fazowych: ciało stałe-gaz, ciało stałe-woda i gaz-woda. Siły te zmuszają agregat flotacyjny do przyjęcia takiego kształtu połączenia ziarna z pęcherzykiem, aby całkowita energia układu była najmniejsza z możliwych.



Rys. 12.1. Istota flotacji

Substancje mogą być w różnym stopniu hydrofobowe, a miarą ich hydrofobowości jest *kąt zwilżania*, tzn. kąt, jaki tworzy pęcherzyk powietrza z powierzchnią ziarna mineralnego w wodzie w punkcie, gdzie wszystkie trzy fazy mają wspólny punkt kontaktu. Kąt zwilżania (rys. 12.2) jest zawarty między prostymi wyprowadzonymi z punktu styku ziarna, gazu i wody, które są styczne do granicy faz ciało stałe–gaz i gaz–woda oraz ciało stałe–woda. Zwyczajowo kąt zwilżania wyraża się



Rys. 12.2. Kąt zwilżania we flotacji

i mierzy jako kąt pomiędzy fazą gazową a fazą stałą poprzez fazę wodną. Kąt zwilżania można również przedstawiać jako kąt pomiędzy fazą stałą i wodną poprzez fazę gazową. Oba sposoby wyrażania są równie cenne, gdyż suma kąta zwilżania wyrażonego przez fazę wodną oraz kąta podanego przez fazę gazową wynosi 180° . Dla uniknięcia nieporozumień należy podawać, przez jaką fazę kąt zwilżania jest wyrażony.

Kąt zwilżania substancji hydrofilnych wynosi zero, natomiast dla substancji hydrofobowych jest większy niż zero. Maksymalna wartość kąta zwilżania ziarn wodą w powietrzu wynosi około 110° , mają ją takie substancje, jak parafina i niektóre polimery, np. teflon. W tabeli 12.1 wymieniono substancje hydrofobowe i hydrofilne oraz podano ich kąt zwilżania mierzony metodą flotacji, zwaną flotometrią (Drzymała i Lekki, 1989a, 1989b).

Tabela 12.1. Hydrofobowość substancji. Pomiar hydrofobowości wykonano metodą flotometryczną opartą na pomiarze maksymalnego ziarna, które przy danej wielkości pęcherzyka może jeszcze flotować. Wartość kąta zwilżania θ w stopniach

Silnie hydrofobowe*		Średnio hydrofobowe		Słabo hydrofobowe		Hydrofilne** $\theta = 0$
Substancja	θ	substancja	θ	substancja	θ	substancja
1	2	3	4	5	6	7
Parafina, C_nH_{2n+2}	90+	siarczki	44–0	fluoryt, CaF_2	10–13	gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Teflon, C_2F_4	90+	węglík krzemu, SiC	27,6	arszenik, As_2O_3	9,3	żelazokrzem
Siarka, S	63,2	węgiel kamienny	26–0	perowskit, $CaTiO_3$	9	dolomit, $CaMg(CO_3)_2$
Rtęć, Hg	45,6	ind, In	25	szelít, $CaWO_4$	9	magnetyt, Fe_3O_4
Ge	39,7	jodargyryt, AgI	23,5	diament, C	7,9	halit, NaCl
Si	35,4	kasyteryt, SnO_2	22–	cyna, Sn	7,5	węgiel brunatny
Talk	35,2	srebro, Ag	14	kwas borny, H_3BO_3	6,4	kaolin
		ilmenit, Fe	14	grafit, C	6,2+	hematyt, Fe_2O_3
		molibdenit, MoS_2	5,9+	PbJ_2	6	kwarc, SiO_2
				złoto, Au	5	kalcyt, $CaCO_3$

1	2	3	4	5	6	7
				baryt, BaSO ₄	5	anhydryt, CaSO ₄
				korund, Al ₂ O ₃	4	kości
				HgO	3,3	turmalin
				HgJ ₂	3	warzywa
				miedź, Cu	3	żelazo, Fe
						bursztyn
						lód, D ₂ O

* Metodą flotometryczną można zmierzyć kąt zwilżania do 90°.

** Inne substancje hydrofilne zmierzone flotometrycznie to: chromit, łupek smolisty, malachit, smitsonit, azuryt, rutyl, piroluzyt, cyrkon, mika.

Wartości kątów zwilżania, mierzone jako kąty postępujące na polerowanych płytkach, wykonanych z różnych naturalnie hydrofobowych minerałów, są zwykle większe niż flotometryczne; ich wartości, za Adamsonem (1967), podano w tabeli 12.2.

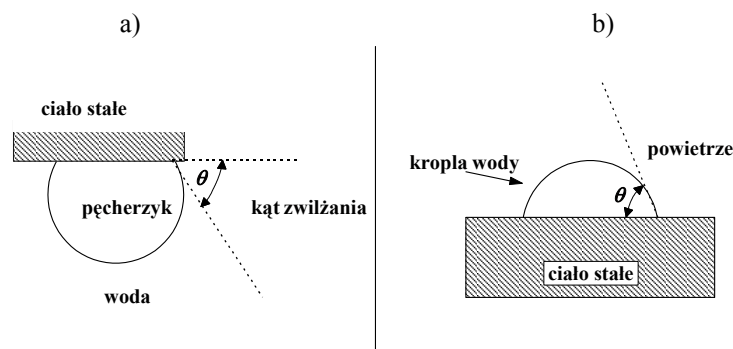
Tabela 12.2. Postępujący kąty zwilżania (w stopniach) mierzone na polerowanych płytkach (dane według Adamsona, 1967; dane z innych źródeł oznaczono gwiazdką *)

Substancja	Postępujący kąt zwilżania	Substancja	Postępujący kąt zwilżania
Teflon	112	siarka	86*
Parafina	110	grafit	86
Polietylen	103	antymonit (Sb ₂ S ₃)	84
Skóra ludzka	90	jodargyryt (Agl)	17
Naftalen	88	kalcyt (CaCO ₃)	~0*
Kwas stearynowy	80	szkło	~0

Z przeprowadzonych dotychczas licznych badań *naturalnej hydrofobowości* wynika, że większość minerałów to substancje hydrofilne. Substancje hydrofilne można uczynić hydrofobowymi za pomocą odpowiednich odczynników chemicznych. Wtedy nazywa się je substancjami zhydrofobizowanymi, a ich właściwości powierzchniowe opisuje się podobnie jak substancji naturalnie hydrofobowych.

Najprostsza metoda określenia kąta zwilżania polega na bezpośrednim pomiarze kąta przytwierdzenia pęcherzyka do zanurzonego w wodzie ziarna mineralnego. Metodę tę nazywa się metodą *uwięzionego pęcherzyka* (rys. 12.3a). Przy pomiarze tą metodą ważne jest, aby pęcherzyk powietrza nie przylegał do krawędzi ziarna, gdyż zarówno inna hydrofobowość krawędzi ziarna, jak i dodatkowe siły powodują zniekształcenie wyników. Dodatkowo, aby uniknąć *histerezy kąta zwilżania*, powodowanej chropowatością powierzchni, należy ją dobrze wypolerować. Wystąpienie histerezy kąta zwilżania poznaje się po tym, że kąt zwilżania, mierzony przez fazę wodną po nieznacznym zwiększeniu wielkości pęcherzyka, jest mniejszy niż kąt po ujęciu gazu z pęcherzyka. Mini-

malny kąt uzyskany podczas takich pomiarów nazywa się *kątem cofającym*, a maksymalny – *postępującym kątem zwilżania*. Histereza kąta zwilżania może również wystąpić z innych powodów, na przykład z powodu heterogenności powierzchni, a więc zróżnicowania jej pod względem energii powierzchniowej. Z teoretycznego punktu widzenia hydrofobowość najlepiej powinien charakteryzować *równowagowy kąt zwilżania*, który tylko w nielicznych przypadkach jest możliwy do wyznaczenia. W sposób przybliżony kąt równowagowy można obliczyć jako średnią arytmetyczną kątów cofającego i postępującego. We flotacji często korzysta się z kąta postępującego.



Rys. 12.3. Kąt zwilżania θ oraz jego pomiar metodą uwięzionego pęcherzyka (a) i siedzącej kropli (b)

Kąt zwilżania można również zmierzyć metodą *siedzącej kropli* (rys. 12.3b). Wyniki pomiarów kąta zwilżania tą metodą zwykle nie są identyczne z wynikami pomiarów uzyskanymi metodą uwięzionego pęcherzyka (omówiono to w innych rozdziałach). Kąt zwilżania może zależeć nie tylko od metody pomiaru lub heterogeniczności fizycznej czy chemicznej powierzchni, ale także od takich parametrów, jak wielkość kropli lub pęcherzyka. Na wartość kąta może też wpłynąć obecność napięcia liniowego, które jest analogiem napięcia powierzchniowego, ale wyrażanym dla linii styku faz. Każdy zatem układ pomiarowy kąta zwilżania ma swoją specyfikę, po uwzględnieniu której można otrzymać kąt równowagowy. Dla wielu jednak metod nie są znane sposoby przeliczania pomiarowego postępującego lub cofającego kąta zwilżania na kąt równowagowy i dlatego opracowanie odpowiednich procedur wyznaczenia równowagowego kąta zwilżania jest obecnie najważniejszym zagadnieniem oczekującym na rozwiązanie. Spis metod stosowanych do pomiaru kąta zwilżania na gładkich powierzchniach oraz ziarnach podano w tabeli 12.3.

Istnieje wiele teorii, które pozwalają wiązać hydrofobowość substancji w postaci kąta zwilżania z właściwościami układów wielofazowych. Podstawowym elementem tych teorii jest *zależność Younga* (1805), w której kąt zwilżania jest wynikiem bilansu energii międzyfazowych (γ) faz tworzących układ ciało stałe(*s*)–gaz(*g*)–ciecz(*c*)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta, \quad (12.1)$$

gdzie:

θ – równowagowy kąt zwilżania,

γ_{sg} , γ_{sc} i γ_{cg} – odpowiednio energia międzyfazowa układu ciało stałe–gaz, ciało stałe–ciecz i ciecz–gaz.

Tabela 12.3. Metody pomiaru kąta zwilżania

Polerowane powierzchnie	Źródło*	Ziarna	Źródło
Uwięziony pęcherzyk	Adamson, 1967	ciepło zwilżania ziarn	Neumann i Good, 1979
Siedząca kropla	Adamson, 1967	flotometria	Drzymała i Lekki, 1989a,b Drzymała, 1995; 1999a,b,c
Nachylona płytka w cieczy	Hiemenz, 1986	kształt granicy faz	Aveyard i Clint, 1995
Siła odrywania	Hiemenz, 1986	lewitacja	Li i współ., 1993
Zwilżanie płytki	Adamson, 1967	prasowany dysk	Heertjes i Kossen, 1967, He i Laskowski, 1992
Kropla na nachylonej płytce	Hiemenz, 1986	szybkość penetracji cienkiej warstwy ziarn	van Oss i współ., 1992
Profil kropli	Ralson i Newcombe, 1992	szybkość penetracji kolumny ziarn	Washburn, 1921, Crowl i Wooldridge, 1967
Rozmiar kropli	Ralson i Newcombe, 1992	uwięzionego pęcherzyka dla ziarn	Hanning i Rutter, 1989
		waga Langmuira	Clint i Tylor, 1992; Aveyard i współ., 1944
		wirówkowa	Huethorst i Leenaars, 1990
		wzniesienia kapilarnego w kolumnie ziarn bez cieczy wzorcowej	White, 1982
		wzniesienia kapilarnego w kolumnie ziarn z cieczą wzorcową	Bartell i Whitney, 1933

*Dodatkowe źródło: Neumann i Good (1979).

Graficzną reprezentację równania Younga pokazano na rysunku 12.4.

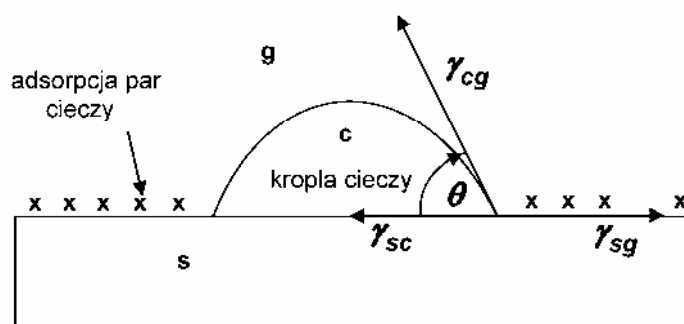
Energia międzyfazowa ciało stałe–gaz musi być wyrażona dla układu, w którym gaz jest nasycony parami cieczy tworzącej układ pomiarowy, czyli uwzględnić adsorpcję cieczy na powierzchni ciała stałego. Związek między energią powierzchniową ciała γ_s a jego energią w obecności pary cieczy γ_{sg} określa równanie

$$\gamma_{sg} = \gamma_s - \pi, \quad (12.2)$$

w którym π jest tzw. *ciśnieniem filmu* cieczy na powierzchni ciała. Przyjmuje się, że π jest równe zero dla ciał stałych o energii powierzchniowej mniejszej niż energia powierzchniowa cieczy, a w przypadku stosowania wody – mniejszej niż 72,8 mN/m.

Ciała o energii powierzchniowej mniejszej niż około 70 mN/m nazywa się niskoenergetycznymi. Dla cieczy energię powierzchniową wyznacza się z pomiarów *napięcia powierzchniowego*. Dla ciał stałych energia powierzchniowa, czyli energia niezbędna do utworzenia jednostki powierzchni, nie jest równoznaczna z napięciem powierzchniowym (Adamson, 1967). Jednostką energii powierzchniowej jest mJ/m^2 .

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos\theta \qquad \gamma_s - \pi = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos\theta$$



Rys. 12.4. Graficzna reprezentacja równania Younga

Równanie Younga, chociaż bardzo proste, nie jest często stosowane, gdyż brak jest zwykle pełnych danych dotyczących danego układu flotacyjnego. W tabeli 12.4 podano substancje stałe oraz rtęć, dla których istnieją dane umożliwiające oszacowanie kąta zwilżania za pomocą równania Younga. Jak widać z tabeli 12.4, jest to bardzo skromna lista, dlatego istnieje potrzeba prowadzenia dalszych prac prowadzących do wyznaczenia energii powierzchniowej substancji stałych w próżni oraz w wodzie, a także danych dotyczących adsorpcji wody na tych ciałach, co jest niezbędne do wyznaczenia ciśnienia filmu π . Wartość π można na przykład wyznaczyć według zależności (Adamson, 1967)

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sg} = - \int_P^{P_0} d\gamma = RT \int_P^{P_0} \Gamma d \ln P, \qquad (12.3)$$

w której:

Γ – tzw. *nadmiar powierzchniowy*, czyli adsorpcja,

P – ciśnienie par cieczy.

Według Adamsona (1967) typowe wartości π dla ciał stałych wynoszą do 100 mN/m.

Tabela 12.4. Wyznaczanie kąta zwilżania wprost z równania Younga.
Kąt zwilżania wyrażono w stopniach (Drzymała, 1994)

Substancja	γ_s , mN/m	π_e , mN/m	γ_{sw} , mN/m	γ_{cg} , mN/m	$\theta_{obliczone}$	$\theta_{zmierzone}^*$
Lód	90–120	~0	22–33	72,8	0	0
Kwarc	120–135	~małe	46	72,8	~0	0
Parafina	50–68	0	51	72,8	77–91	110
Rtęć	484	~75	415	72,8	95	43–110

* Istnieją prace wskazujące, że kąt zwilżania lodu (van Oss i współ., 1992) i kwarcu (Jańczuk i współ., 1986) może być większy od zera.

Energia powierzchniowa ciał stałych jest trudna do wyznaczenia, dlatego dostępne w literaturze dane mogą być obarczone znacznym błędem. Energię powierzchniową ciał stałych można oszacować na podstawie napięcia powierzchniowego substancji stopionej w wyższej temperaturze i linowej ekstrapolacji do żądanej wartości temperatury, bez uwzględniania ewentualnych nieliniowych zmian energii powierzchniowej podczas krystalizacji ciała. Zwykle współczynnik zmiany napięcia powierzchniowego z temperaturą $d\gamma/dT$ wynosi około $-0,1$ mN/mK (Hunter, 1987). Wartości energii powierzchniowej dla wybranych ciał stałych podano w tabeli 12.5.

Tabela 12.5. Energia powierzchniowa dla wybranych krystalicznych ciał stałych.
W nawiasach podano płaszczyznę krystalograficzną

Ciało stałe	γ_{cg} , mJ/m ² (Dereń i współ., 1977)	Ciało stałe	γ_{cg} , mJ/m ² (Kitchener, 1992)
CaCO ₃ (100)	230	parafina	45
LiF (100)	340	polietylen	55
CaF ₂ (111)	450	mika	300
MgO (100)	1200	halit	400
Si (111)	1240	fluoryt	500
		diamant	4000–9000

W literaturze istnieje wiele danych dotyczących energii powierzchniowej cieczy. Wartości napięcia powierzchniowego dla wybranych substancji w temperaturze, w której występują one w postaci ciekłej podano w tabeli 12.6, natomiast napięcia powierzchniowe dla wybranych cieczy w temperaturze pokojowej podano w tabeli 12.7.

Tabela 12.6. Napięcie powierzchniowe (γ) wybranych cieczy w temperaturach innych niż pokojowa (według Gaudina, 1963 i innych źródeł, w tym CRC, 1986/87)

Ciecz	Temperatura, °C	γ , mN/m
1	2	3
Pierwiastki		
Azot	-193	8,27
Brom	0	45,5
Chlor	-61,5	31,61
Fluor	-20316	17,9
Argon	-188	13,2
Hel	-270	0,24
Jod	130	53,1
Neon	-248	5,5
Platyna	2000	1819
Siarka	112,8 (punkt topnienia)	60,9
Sód	100	206,4
Srebro	970	480,3
Tlen	-193	15,7
Wodór	-255	2,31
Związki organiczne		
Alkohol etylowy	0	24,05
Benzen	30	27,56
Czterochlorek węgla	200	6,53
Gliceryna	150	51,9
Tlenek etylenu	-20	30,8
Związki nieorganiczne		
Bromek sodu	747 (punkt topnienia)	102,8
Chlorek sodu	803	113,8
Fluorek sodu	1010	199,5
Jodek cezu	654	73,1
Jodek rubidu	673	79,4
Jodek sodu	661 (punkt topnienia)	93,9
Woda	20	72,75

Tabela 12.7. Napięcie powierzchniowe różnych cieczy w temperaturze pokojowej będące w kontakcie z własnymi parami (według CRC, 1986/87)

Ciecz	γ_{cg} , mN/m	Ciecz	γ_{cg} , mN/m
Rtęć	484 (próżnia)	styren	32,14
Hydrazyna	91,5	benzen	28,89
Woda	72,8	kw. octowy	27,8
Kwas siarkowy (98,5%)	55,1	czterochlorek węgla	26,95
Gliceryna	47,7	aceton	23,70
Anilina	42,9	alkohol etylowy	22,75
Pirydyna	38,0	kw. olejowy	32,5

Dostępne są także dane dotyczące energii międzyfazowej niektórych układów ciało stałe–woda, a zwłaszcza typu soli (tab. 12.8). Energię międzyfazową ciało stałe–woda wyznacza się zwykle na podstawie pomiarów rozpuszczalności, w zależności od wielkości ziarn, szybkości nukleacji, krytycznego przesylenia niezbędnego do homogenicznej nukleacji, czy też kinetyki wzrostu kryształu (Söhnel i Garside, 1992).

Tabela 12.8. Wartości energii międzyfazowej ciało stałe–woda w temperaturze pokojowej (dane zebrane przez Söhnela i Garside'a, 1992; dane Stumma i Morgana (1970) oznaczono symbolem *)

Substancja	Energia międzyfazowa mJ/m ²	Substancja	Energia międzyfazowa mJ/m ²
1	2	3	4
AgBr	65, 110, 140	KNO ₃	29, 30, 54
AgBrO ₃	55	K ₂ SO ₄	23, 29, 41
AgCH ₃ COO	39, 113	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	100
AgCl	57, 88, 92, 103	Mg(OH) ₂	123
Ag ₂ CrO ₄	107	MnCO ₃	104
Ag ₂ SO ₄	96	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	95
Al(OH) ₃	25 (pseudo-boehmit); 67(gibbsyt)	NaCl	38
BaCO ₃	96, 109, 115	Na ₂ SiF ₆	52
BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	110	Na ₂ S ₂ O ₃	16
BaCl ₂	22	NH ₄ Br	14
BaCrO ₄	120	NH ₄ Cl	27, 30, 32, 60
BaF ₂	86	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	53

1	2	3	4
BaMoO ₄	103	NH ₄ H ₂ PO ₄	4, 8, 12
BaSeO ₄	88	NH ₄ I	13
BaSO ₄	117, 135	NH ₄ NO ₃	27
BaWO ₄	116	NH ₄ SCN	34
CaC ₂ O ₄	123	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	8, 12
CaC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	135	Ni(OH) ₂	110
CaCO ₃	58, 68, 97	PbCO ₃	125
CaF ₂	167	PbC ₂ O ₄	139, 145
Ca(OH) ₂	66, 79, 86	PbCrO ₄	170, 194
CaSO ₄ ·2H ₂ O	76, 92, 95, 117	Pb(NO ₃) ₂	3
CaMoO ₄	118	PbSeO ₄	71
CaWO ₄	151	PbSO ₄	100, 104
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	46, 68	SrCO ₃	116
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	59	SrC ₂ O ₄	76
Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	45	SrMoO ₄	100
CdI ₂	19	SrSO ₄	82, 92
CuCl ₂	12	SrWO ₄	62
FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	90	TlBr	92
KAl(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	2,5	TlCl	40, 92
KBr	15, 23, 24	Tl ₂ CrO ₄	108
KBrO ₃	14, 44	TlO ₃	87
KCl	22, 27, 30	TlSCN	65
KClO ₃	49	SiO ₂ (amorficzny)	46*
K ₂ Cr ₂ O ₇	33, 47, 66	glicyna	29*
KH ₂ PO ₄	12, 14, 16	ZnO 0,2MNaClO ₄	770*
KI	17	CuO 0,2MNaClO ₄	690*
KIO ₃	14, 44	Cu(OH) ₂ 0,2MNaClO ₄	410*

Inny sposób wyznaczania energii międzyfazowej zaproponował Fowkes (1964)

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - D - N, \quad (12.4)$$

gdzie:

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_{12}$ – odpowiednio energia powierzchniowa fazy 1., fazy 2. (obie w stosunku do próżni) oraz granicy faz 1. i 2.

D – oddziaływania dyspersyjne (van der Waalsa–Londona),

N – pozostałe oddziaływania.

Oddziaływania dyspersyjne są określone zależnością

$$D = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2}, \quad (12.5)$$

w której γ_1^d i γ_2^d oznaczają odpowiednio składową dyspersyjną energii powierzchniowej fazy 1. i fazy 2. Oznacza to, że energię powierzchniową można dzielić na składowe, przy czym Fowkes wyróżnia składową dyspersyjną i niedyspersyjną, czyli $\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd}$. Składową niedyspersyjną można dalej dzielić na oddziaływania metaliczne, wodorowe itd.

Po połączeniu równania Fowkesa z równaniem Younga otrzymuje się zależność

$$\cos \theta = \frac{2 \sqrt{(\gamma_s^d \gamma_c^d)} - N - \pi}{\gamma_{cg}} - 1. \quad (12.6)$$

Dotychczas nie jest pewne, jakiej formuły należy użyć do obliczania N , chociaż zaproponowano ich wiele, wszystkie jednak zostały zdyskwalifikowane przez Fowkesa i współ. (1990). Równanie (12.6) jest jednak przydatne do obliczania kąta zwilżania dla substancji oddziaływających z wodą tylko siłami dyspersyjnymi, gdyż wtedy $N = 0$.

Stwierdzono, że składowa dyspersyjna wody wynosi 21,8, a niedyspersyjna – 51 mN/m, natomiast dla innych substancji można je wyznaczyć na podstawie pomiaru kąta zwilżania wobec cieczy wzorcowych lub oszacować według tzw. stałych Hamakera i zależności (Drzymała, 1994c)

$$\gamma^d = \frac{A_{11} \cdot 10^{13}}{0,20527}. \quad (12.7)$$

Stałe Hamakera są znane dla wielu substancji, a wybrane podano w rozdziale dotyczącym flokulacji.

W tabeli 12.9 podano hydrofobowość substancji, dla których możliwe jest obliczenie kąta zwilżania z równania Fowkesa–Younga.

W literaturze są opisane jeszcze inne możliwe sposoby obliczania kąta zwilżania. Wśród nich można wyróżnić tzw. równanie stanu Neumanna (1974), które po wielu modyfikacjach przyjęło postać (Spelt i Li, 1996)

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sg}}{\gamma_{cg}}} e^{-\beta(\gamma_{cg} - \gamma_{sg})^2}, \quad (12.8)$$

gdzie stała β wynosi 0,000115, a symbole cg i sg oznaczają odpowiednio granice faz ciecz/gaz oraz ciało stałe/gaz.

Tabela 12.9. Kąt zwilżania dla substancji niepolarnych obliczony za pomocą równania Fowkesa–Younga (12.6). γ^d dla wody wynosi 21,8 mN/m, $N = 0$ (Drzymała, 1994c)

Substancja	γ^d , mN/m	π , mN/m	$\theta_{\text{obliczone}}$	θ_{mierzone}
Parafina	25,5	~0	110	110
Teflon	21,7	~0	113	112
Rtęć	200	~75	112	43–110
Grafit	115–132	19	81	86 (ściana 0001)
Srebro	194,9	0 (?)	38	57–62

Równanie to było wielokrotnie krytykowane (Fowkes i współ., 1990; Johnson i Dettre, 1989) i dlatego nie jest ono (poza Neumannem i jego współpracownikami) często stosowane. Inne równanie proponuje van Oss i współ. (1988; van Oss i Good 1996)

$$(1 + \cos \theta) \gamma_c = 2 \left[(\gamma_c^{\text{LW}} \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_c^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_c^+)^{1/2} \right], \quad (12.9)$$

gdzie:

c – ciecz,

s – ciało stałe.

γ^{LW} , γ^+ oraz γ^- oznaczają kolejno składowe: Lifshitz–van der Waalsa, elektronowo-akceptorowe i elektronowo-donorowe.

Przyjęto, że dla wody wartości stałych wynoszą: $\gamma_c^{\text{LW}} = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_c^+ = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ oraz $\gamma_c^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$. Istnieją jednak prace, w których sugeruje się, że stałe te powinny mieć inne wartości (Lee, 1996). Dla substancji stałe γ^{LW} , γ^+ oraz γ^- można wyznaczyć za pomocą cieczy wzorcowych i pomiarów kąta zwilżania. Równanie van Ossa i współpracowników jest w trakcie weryfikacji, dokonywanej przez wielu badaczy, a na rozstrzygnięcie poprawności i użyteczności tego równania należy nieco poczekać. Dotychczas ukazały się dwie prace krytyczne (Lyklema, 1999; Kwok, 1999) W tabeli 12.10 podano wartości γ^{LW} , γ^+ oraz γ^- dla kilka przebadanych już cieczy.

Tabela 12.10. Wartości γ^{LW} , γ^+ oraz γ^- dla wybranych cieczy (dane Chibowskiego i współ., 1996)

Ciecz	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Woda	72,8	21,8	25,5	25,5
Dijodometan	50,8	50,8	0	0
α -bromonaftalen	44,4	44,4	0	0
Formamid	58	39	2,28	39,6
Gliceryna	64	34	3,92	57,4
Glikol etylenowy	48	29	1,92	47,0
Dekan	23,8	23,8	0	0

Według Gaudina i współ. (1957) predyspozycje do hydrofobowości mają substancje, które w stanie stałym tworzą sieć cząsteczkową (jod, siarka, realgar, parafina), łańcuchową (AgI, selen) lub warstwową (molibdenit, grafit, talk, kwas borny). W sieciach tych cząsteczki, łańcuchy czy warstwy powiązane są siłami van der Waalsa–Londona. Reguła ta nie jest jednak całkowicie poprawna, gdyż istnieje od niej sporo wyjątków. Na przykład jodyryt (AgI) ma jonowo-kowalencyjną strukturę blendy cynkowej, a jego kąt zwilżania wynosi około 17° . Z kolei SnCl_2 ma budowę łańcuchową, a jest hydrofilny, co stwierdzono flotometrycznie. Reguła Gaudina nie mówi nic o substancjach, które mają wiązania metaliczne. Należą do nich zarówno metale hydrofilne (Fe, Al, Au), jak i hydrofobowe (Ag, Cu, In). Ogólnie można stwierdzić, że hydrofilne są te substancje, na których powierzchniach adsorbująca się woda ulega wiązaniu w sposób chemiczny. Niejonowe struktury powierzchniowe (sieć warstwowa, łańcuchowa czy cząsteczkowa) zwykle uniemożliwiają chemiczne wiązanie wody, zapewniając hydrofobowość substancji. Z drugiej strony można zauważyć (Drzymała, 2001), że hydrofilne są te substancje, które są zdolne do tworzenia hydratów. Dlatego tlenki są z reguły hydrofilne, gdyż tworzą wodorotlenki. Na przykład hydrofilny jest kwarc, gdyż łatwo tworzy $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (opal), chociaż może posiadać on pewien postępujący i równowagowy kąt zwilżania (cofający kąt zwilżania z reguły jest zerowy).

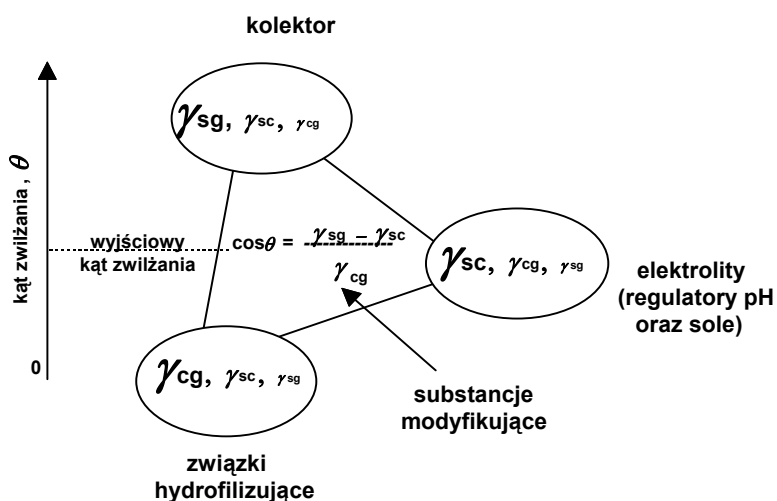
Hydrofilnych jest wiele ciał stałych typu soli, gdyż są zdolne do tworzenia hydratów. Na przykład hydrofilne są NaCl czy CaCO_3 , gdyż tworzą hydraty $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hydrohalit) oraz $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monhydrokalcyt) (Bolewski i Manecki, 1993; Wells, 1993). Sole, które nie tworzą hydratów mogą zatem być hydrofobowe. Dotyczy to np. barytu (BaSO_4) czy też jodyrytu (AgI) (Drzymała, 1994c). W myśl tej hipotezy hydrofilne mogą być także substancje o strukturze cząsteczkowej, łańcuchowej i warstwowej, jeżeli – reagując z wodą – tworzą hydrofilne hydraty. Reguła ta, chociaż w nieco innej postaci, obowiązuje w odniesieniu do metali, gdyż metale, na których powierzchniach dochodzi do reakcji z wodą, z utworzeniem powierzchniowych grup –OH oraz –H, są hydrofilne, co wykazano w pracy Drzymały (1994c).

Nierozstrzygnięta jest kwestia roli rodzaju kąta zwilżania (postępujący, cofający, równowagowy) na flotację. Ze względu na dynamiczny i etapowy mechanizm flotacji, należy przyjąć, że cofający kąt zwilżania odpowiada za powstawanie połączenia pęcherzyk – ziarno. Zatem, gdy cofający kąt zwilżania jest zerowy, szansa na flotację jest także zbliżona do zera, mimo, że postępujący kąt zwilżania może mieć pewną wartość. Z kolei postępujący kąt zwilżania, przy niezerowym cofającym kącie zwilżania, decyduje o stabilności agregatu ziarno-pęcherzyk determinując rozmiar flotujących ziarn. Potwierdzają to rozważania i wyniki badań grupy Ralstona (Gontijo et al., 2007).

12.2. Modyfikacja hydrofobowości

Na hydrofobowość materiałów wpływają substancje dodatkowo wprowadzane do układu ciało stałe–woda. Mogą to być zarówno nieorganiczne kwasy, zasady i sole, jak i najróżniejsze związki organiczne. Ich działanie można wytłumaczyć na podstawie równania Younga, gdyż związki te wpływają na wszystkie trzy granice fazowe, przy czym z reguły najsilniej oddziałują na jedną z nich. Związki modyfikujące hydrofobowość i flotowalność materiałów naturalnie hydrofobowych oraz trwale zhydrofobizowanych (np. silanowany kwarc), można podzielić na cztery grupy: kolektory, substancje hydrofilizujące, elektrolity (substancje potencjałotwórcze oraz sole) oraz modyfikatory (aktywatory, depresory, spieniacze). Każda z tych grup substancji inaczej wpływa na hydrofobowość.

Kolektory podnoszą hydrofobowość substancji i ich kąt zwilżania głównie przez obniżanie energii powierzchniowej ciała stałego, czyli γ_{sg} . Wykazał to w swoich badaniach Smolders (1961) oraz teoretycznie w 1954 de Bruyn, Overbeek i Schuhmann (de Bruyn i Agar, 1962). Związki hydrofilizujące obniżają hydrofobowość przede wszystkim przez obniżanie napięcia powierzchniowego cieczy. Z kolei elektrolity mogą zmniejszać lub zwiększać kąt zwilżania i działają głównie na granicę fazową ciało stałe–woda. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 12.5. Działanie takich modyfikatorów, jak aktywatory, depresory, a nawet spieniacze, które formalnie stanowią odrębną grupę, na poszczególne granice międzyfazowe jest bardzo zróżnicowane i nie jest dobrze poznane.

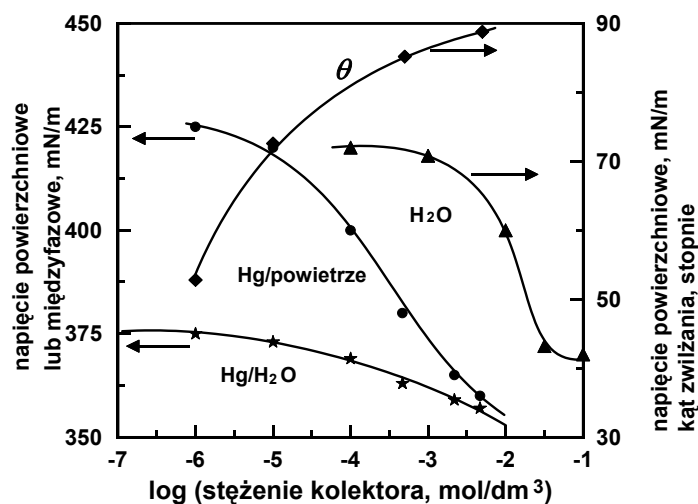


Rys. 12.5. Na flotację hydrofobowych ciał można wpłynąć przez modyfikację odczynnikami poszczególnych granic fazowych. Kolektory najsilniej wpływają na granicę faz ciało stałe–gaz, surfaktanty hydrofilizujące na granicę faz woda–gaz, a elektrolity (regulatory pH i sole) na granicę faz ciała stałe–woda. Skalę wpływu danej granicy fazowej zaznaczono wielkością symboli

Gdy hydrofobowość podnosi się stężeniem kolektora, oprócz obniżania się energii powierzchniowej ciała stałego, następuje także zmniejszenie energii międzyfazowej ciało stałe–woda. Obniżeniu ulega również napięcie powierzchniowe wody. Dodatek kolektora w największym stopniu obniża energię powierzchniową ciała stałego, co – zgodnie z równaniem Younga – jest powodem wzrostu hydrofobowości oraz flotacji. Widać to dobrze na rysunku 12.6 dla rtęci, która jest rtecą

Substancje hydrofobizujące, czyli kolektory, mogą podnieść hydrofobowość ciał do około 110° , czyli do wartości charakterystycznej dla parafiny. Większe kąty zwilżania uzyskuje się stosując większe stężenie kolektora oraz kolektory o dłuższych łańcuchach węglowodorowych.

Oprócz kolektorów istnieją substancje organiczne, które po zmieszaniu z wodą obniżają jej napięcie powierzchniowe i przez to pogarszają flotację. Mogą to być dowolne substancje organiczne, które mają napięcie powierzchniowe mniejsze niż woda i są w niej rozpuszczalne. W badaniach najczęściej stosuje się alkohol metylowy lub etylowy. Z reguły są to słabe surfaktanty, gdyż nie adsorbują się znacznie na granicy fazowej woda–gaz, ale obniżają napięcie powierzchniowe wody w wyniku uśrednienia się napięcia powierzchniowego dwóch cieczy.



Rys. 12.6. Zależność kąta zwilżania i stanu granic fazowych rtęci w zależności od stężenia kolektora

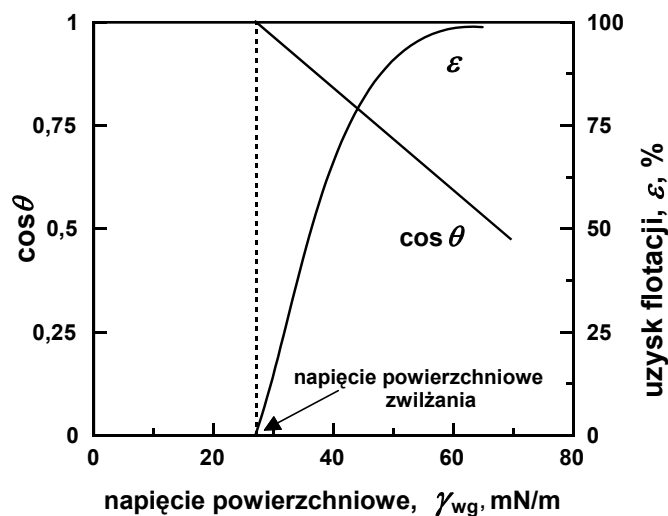
(dane Smoldersa (1961) zaczerpnięte z różnych źródeł: kąt zwilżania rtęci roztworem dodecylosiarczanu oraz γ_{H_2O} (tj. napięcie powierzchniowe roztworu dodecylosiarczanu) (Leja, 1982), γ_{Hg/H_2O} (tj. napięcie międzyfazowe rtęć- roztwór decylosulfonianu) oraz γ_{Hg} po hydrofobizacji decylosulfonianem (de Bruyn i Agar, 1962))

Badanie tych zagadnień zapoczątkował Zisman (1964), dlatego zjawisko to nazywa się *efektem Zismana*, a zależność kąta zwilżania od napięcia powierzchniowego

stosowanych cieczy – wykresem Zismana. Efekt Zismana wykorzystuje się we *flotacji powierzchniowej*, która polega na umieszczeniu na powierzchni cieczy drobnych ziarn badanej substancji i wyznaczeniu uzysku unoszących się na powierzchni cieczy ziarn, oraz określeniu napięcia powierzchniowego cieczy, w której wszystkie ziarna toną.

Na podobnej zasadzie opiera się *flotacja gamma*, w której ziarna poddaje się flotacji za pomocą pęcherzyków powietrza. Metodę flotacji powierzchniowej rozpowszechniły badania Fuerstenau i jego współpracowników (1988), a w Polsce Sablika i jego współpracowników (Sablik, 1998). Metoda ta jest stosowana do określania tak zwanego napięcia powierzchniowego zwilżania lub tonięcia, lub krytycznego napięcia powierzchniowego (γ_c), co pozwala na porównywanie właściwości różnych substancji między sobą. Flotacją gamma w wodnych roztworach alkoholi (zwykle etylowego) zajmowali się między innymi Yasar i Kaoma (1984).

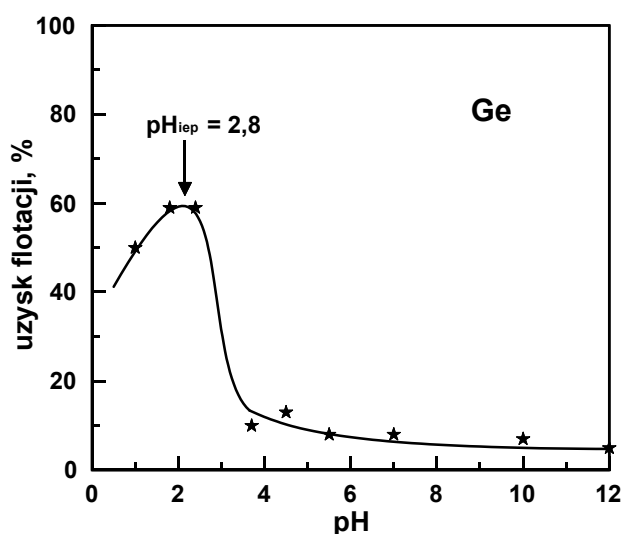
Należy podkreślić, że γ_c nie jest energią powierzchniową ciała stałego, jak niektórzy przypuszczają. Można to łatwo wykazać, poddając flotacji powierzchniowej ciało o dużej energii powierzchniowej, np. rtęć. Na rysunku 12.7 schematycznie pokazano zgodność pomiarów kąta zwilżania (wykres Zismana) z flotacją powierzchniową, w zależności od napięcia powierzchniowego roztworu.



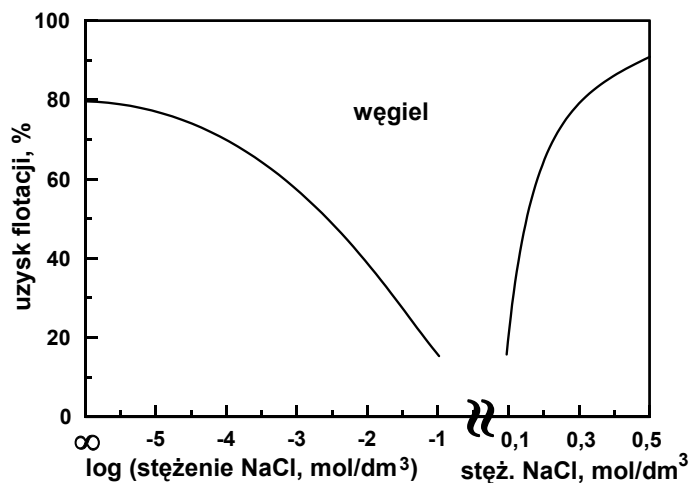
Rys. 12.7. Typowy przebieg zależności $\cos \theta = f$ (napięcie powierzchniowe cieczy), zwany wykresem Zismana, oraz jej korelacja z flotacją naturalnie hydrofobowych substancji

Elektrolity oddziałują przede wszystkim na granicę faz ciało stałe–woda. Ich działanie jest złożone i mogą one, w zależności od stężenia i stanu elektrycznego tej granicy fazowej, powodować zwiększenie lub zmniejszenie flotacji.

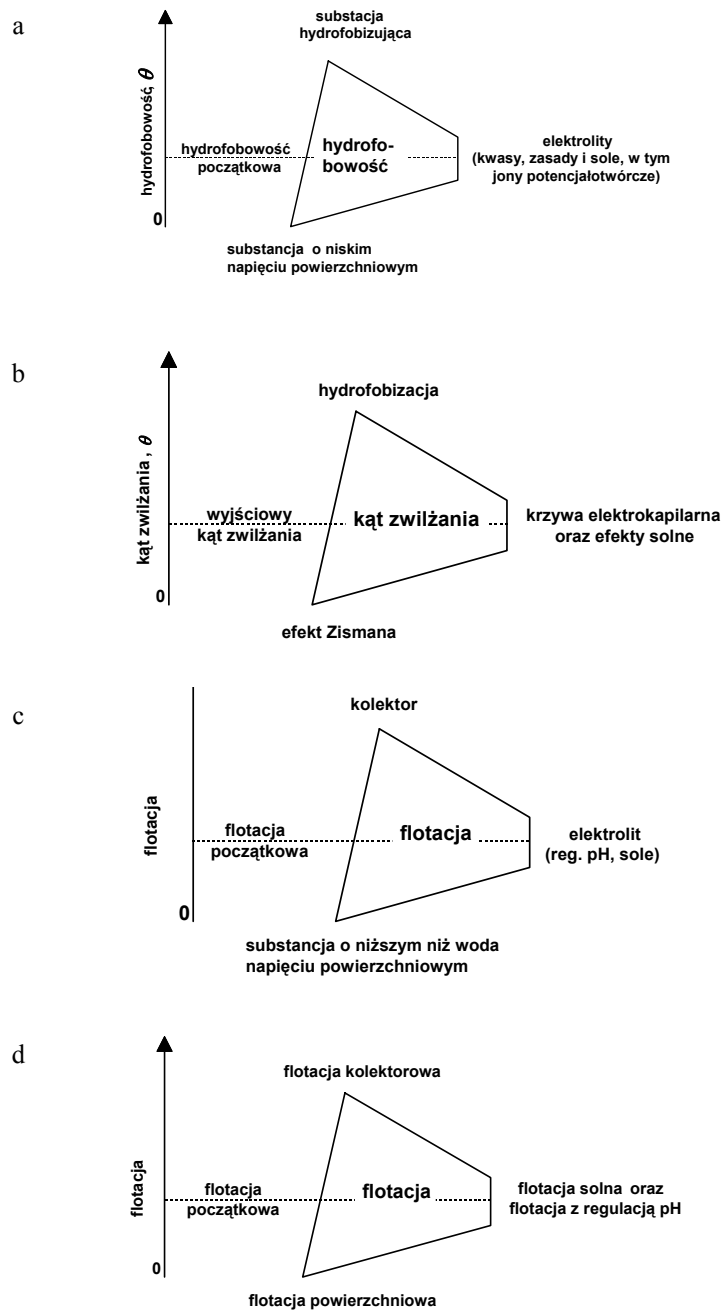
Jeżeli jako elektrolit stosuje się kwas lub zasadę, czyli regulator pH, to zmiana hydrofobowości zależy od własności elektrycznych granicy faz ciało stałe–woda, gdyż każde odejście od wartości pH, przy której granica fazowa jest elektrycznie obojętna, powoduje spadek hydrofobowości i flotacji. Zależność kąta zwilżania lub flotacji od pH przedstawia tzw. wtórna krzywa elektrokapilarna. Dla przykładu na rysunku 12.8 pokazano spadek flotacji germanu, który następuje poniżej i powyżej wartości $\text{pH} = 2,8$, przy której granica faz jest elektrycznie obojętna.



Rys. 12.8. Wpływ pH na flotację germanu (według Drzymały i współ., 1987)



Rys. 12.9. Flotacja węgla o zawartości 80,65% C w zależności od stężenia chlorku sodu w roztworze wodnym (wykres oparty na danych Li i Somasundarana, 1993)



Rys. 12.10. Systematyka wpływu różnych czynników na hydrofobowość, kąt zwilżania oraz flotację z podaniem terminów stosowanych w różnych dziedzinach: a – fizykochemia powierzchni i koloidów – opis hydrofobowości, b – zjawisk, c – we flotacji pod względem stosowanych odczynników flotacyjnych, d – w praktyce pod względem rodzajów flotacji

Jeżeli stosowanym elektrolitem jest sól, to hydrofobowość i flotacja także maleją lub rosną, w zależności od warunków w układzie flotacyjnym. Zagadnienia te nieco dokładniej omówiono w następnym rozdziale, tymczasem na rysunku 12.9 pokazano zmiany flotacji węgla w obecności soli kuchennej.

Dla lepszego usystematyzowania wiedzy i przybliżenia czytelnikowi słownictwa stosowanego w fizykochemii koloidów i granic fazowych oraz w praktyce flotacyjnej, na rysunku 12.10 schematycznie opisano wpływ omówionych dotychczas czynników na hydrofobowość i flotację.

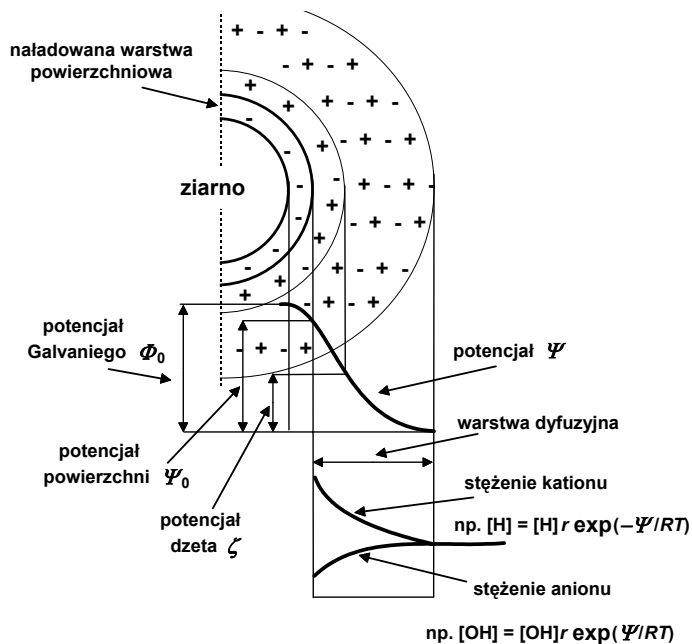
12.3. Zjawiska elektryczne na granicach fazowych

Oddziaływania pomiędzy dwoma obiektami, w tym między ziarnem i pęcherzykiem, bez względu na to, czy stykają się ze sobą, czy też znajdują się w pewnej odległości od siebie, można opisywać jako sumę różnych oddziaływań, w tym oddziaływań elektrycznych. Teoria i praktyka wskazują, że oddziaływania elektryczne mają istotne znaczenie w procesach zachodzących w układach mineralogicznych, w tym we flotacji. Dlatego zagadnienie to omówiono nieco dokładniej.

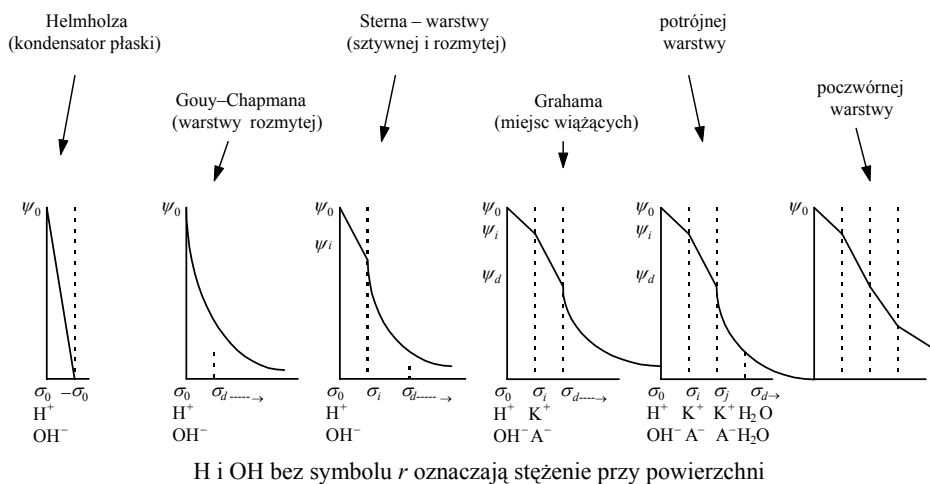
Wprowadzenie do wody jakiegokolwiek substancji ciekłej, stałej czy gazowej, tworzącej odrębną fazę, powoduje zmiany na granicy faz. Z reguły dochodzi do wytworzenia *elektrycznej warstwy podwójnej*. Określenie to bierze się stąd, że na powierzchni ciała znajdującego się w wodzie pojawia się warstwa ładunku elektrycznego, która jest neutralizowana w drugiej warstwie, znajdującej się przy powierzchni za warstwą pierwszą, ale w roztworze wodnym (rys. 12.11). Określenie elektryczna warstwa podwójna zapisuje się często skrótem ewp.

Istnieje wiele modeli opisujących ewp. Mają one różny stopień skomplikowania i w różnym stopniu oddają one własności elektryczne granic fazowych. Ich głównym zadaniem jest poprawne opisywanie zależności pomiędzy parametrami ewp, a zwłaszcza ładunkiem powierzchniowym i potencjałem powierzchniowym. Na rysunku 12.12 podano najważniejsze modele ewp.

Z bogatej literatury na temat ewp wynika, że własności elektryczne granic fazowych można opisać modelem Helmholtza, opartym na właściwości kondensatora płaskiego, modelem Gouya–Chapmana na rozmytej warstwie elektrycznej oraz kombinacją tych modeli. Zwykle model Gouya–Chapmana opisuje ostatnią warstwę ewp, graniczącą z głębią roztworu. Proste złożenie modelu Helmholtza i Gouya–Chapmana daje model Sterna, a dwie warstwy sztywne i jedna rozmyta dają model Grahama, co pokazano na rysunku 12.12. Modelem Helmholtza można opisać tylko nieliczne układy i to przy bardzo niskim ładunku powierzchniowym; model Gouya–Chapmana stosuje się natomiast np. do granicy faz AgI/H₂O. Tlenki metali w wodzie wymagają zwykle bardziej skomplikowanych modeli ewp, np. Grahama lub jeszcze bardziej złożonych ujęć. Najchętniej



Rys. 12.11. Model elektrycznej warstwy podwójnej, składającej się z naładowanej warstwy powierzchniowej i neutralizującej ją elektrycznie warstwy od strony roztworu w formie rozmytej, zwanej Gouya–Chapmana lub dyfuzyjną. Na rysunku zaznaczono także potencjał Galwaniego (potencjał między dwiema fazami) oraz położenie płaszczyzny poślizgu wyznaczającej potencjał dzeta. H_r oraz OH_r oznaczają stężenie jonów H^+ i OH^- w roztworze.



Rys. 12.12. Modele elektrycznej warstwy podwójnej stosowane do opisu stanu elektrycznego granic fazowych. W modelach tych poszczególne warstwy i, j, \dots , ewp łączy się jak kondensatory szeregowo lub równoległe, przy czym $\sigma_0 = -\sigma_i - \sigma_j - \sigma_d$. K^+ – kation, A^- – anion

jest stosowany tzw. model miejsc wiążących SBM (*site bonding model*) i jego odmiany, jak model powierzchniowej kompleksacji SCM (*surface complexation model*). Są to również kombinacje modeli warstw sztywnych Helmholtza oraz Gouya–Chapmana. Ich podstawą jest wyznaczanie stałych równowagi reakcji pomiędzy jonami potencjałotwórczymi a powierzchnią, a także pomiędzy innymi jonami obecnymi w roztworze w wyniku regulacji pH lub siły jonowej roztworu. Więcej szczegółów dotyczących modeli stosowanych do tlenków oraz wartości stałych równowagi reakcji można znaleźć w wielu pracach, w tym w pracy przeglądowej Janusza (1999).

Model Helmholtza jest oparty na działaniu kondensatora płaskiego, dla którego równanie wiążące ładunek elektryczny (σ_0) z potencjałem (ψ_0) ma postać

$$\sigma_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_0, \quad (12.10)$$

gdzie:

ε – bezwymiarowa stała dielektryczna,

ε_0 – bezwzględna przenikalność dielektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$),

$1/\kappa$ – grubość elektrycznej warstwy podwójnej.

Model Gouya–Chapmana zakłada, że ładunek elektryczny σ_d zgromadzony w roztworze, w celu zneutralizowania ładunku powierzchniowego lub przypowierzchniowego, nie jest rozłożony w jednej zwartej warstwie, lecz w sposób rozmyty (dyfuzyjny) i ma postać (Hunter, 1987)

$$\sigma_d = \frac{-2\kappa kT \varepsilon_0 \varepsilon}{ze} \sinh \left(\frac{ze_0 \psi_0}{2kT} \right), \quad (12.11)$$

gdzie:

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura bezwzględna,

e_0 – ładunek elementarny,

z – wartościowość jonu potencjałotwórczego (liczba dodatnia),

ψ_d – potencjał elektryczny warstwy dyfuzyjnej.

σ_d – ładunek elektryczny zgromadzony w roztworze, przy czym ładunek powierzchniowy $\sigma_s = -\sigma_d$.

Dla symetrycznego elektrolitu w wodzie o temperaturze 25 °C (298 K) ładunek elektryczny w warstwie dyfuzyjnej Gouya–Chapmana można obliczyć z zależności

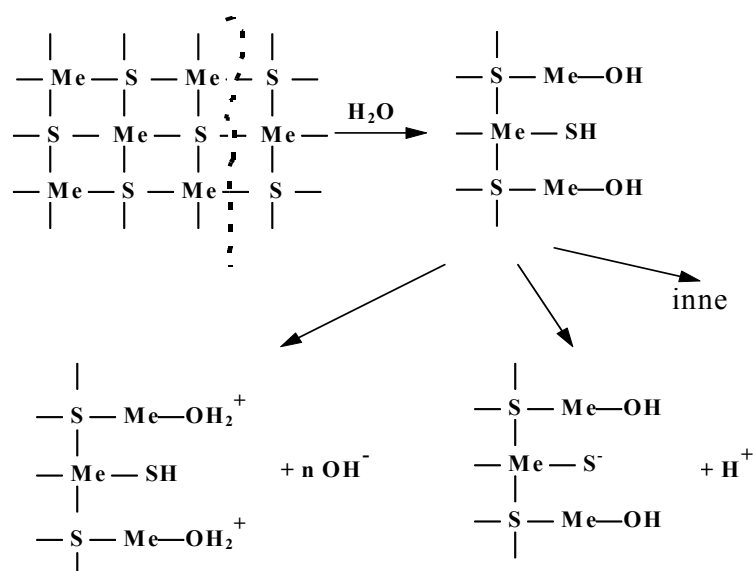
$$\sigma_d = -11,74 c^{0,5} \sinh(19,46 z \psi_0), \quad (12.12)$$

w której c jest stężeniem elektrolitu w roztworze w molach/dm³, a potencjał powierzchniowy ψ_0 – w voltach.

Model Gouya–Chapmana ewp pokazano już na rysunku 12.11, zaznaczono na nim różnicę potencjałów pomiędzy głębinami fazy stałej i fazy ciekłej, zwaną potencjałem Galvaniego Φ_0 , a także potencjał powierzchniowy ψ_0 , przy czym potencjał Galvaniego

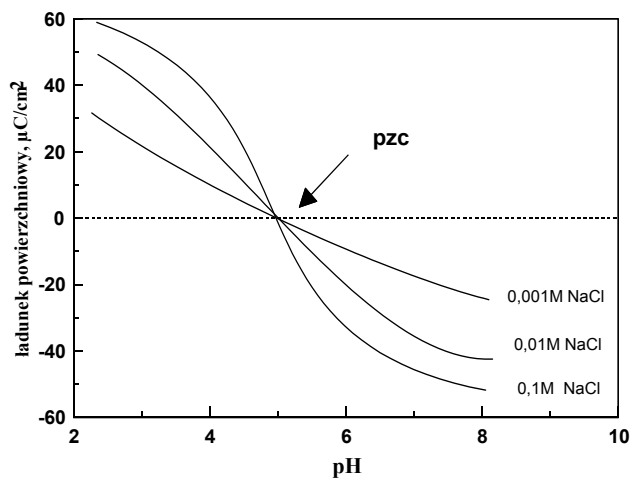
elektronów przy granicy fazowej od strony metalu. Gromadzenie się elektronów wynika albo z przechodzenia pewnej ilości metalu do roztworu w formie kationów, albo z przyłożenia do metalu zewnętrznego potencjału. Wtedy powierzchnia metalu przyjmuje ładunek ujemny. Ładunek dodatni na powierzchni metalu powstaje wtedy, gdy elektrony są wyprowadzane z metalu. Schematyczny zapis formowania się ładunku elektrycznego w ewp na powierzchni metali pokazano na rysunku 12.13.

Nieco inaczej formuje się elektryczna warstwa podwójna na ciałach, które nie przewodzą prądu elektrycznego (rys. 12.13). Przyczyną pojawienia się ładunku elektrycznego na powierzchni soli jest przechodzenie do roztworu jonów. Na przykład dla NaCl będą to jony Na^+ i Cl^- . Im więcej jednego rodzaju jonów przejdzie do roztworu, tym ładunek powierzchniowy będzie większy. Jeżeli do układu o uformowanej elektrycznej warstwie podwójnej wprowadzi się dodatkowo jony, które wchodzi również w skład substancji, czyli *potencjalotwórcze*, to ładunek elektryczny w elektrycznej warstwie podwójnej będzie rósł w miarę wzrostu ich stężenia.



Rys. 12.14. Formowanie się ładunku powierzchniowego na siarczках

W przypadku tlenków formowanie się ewp jest bardziej złożone niż na minerałach typu soli, gdyż pierwotnymi jonami potencjalotwórczymi powinny być kationy Me^{2+} oraz aniony O^{2-} . Jony O^{2-} nie występują jednak w roztworze, obecne są natomiast pochodne od nich jony OH^- , powstające w wyniku reakcji jonów powierzchniowych z wodą. Dlatego jony OH^- oraz związane z nimi iloczynem jonowym wody kationy H^+ są *wtórnymi jonami potencjalotwórczymi* dla tlenków metali. Jony OH^- i H^+ mogą być wtórnymi jonami potencjalotwórczymi dla wszystkich substancji, których powierzch-



Rys. 12.16. Typowa zależność ładunku elektrycznego powierzchni od pH roztworu i stężenia elektrolitu w roztworze. Wskazano także istotę punktu zerowego ładunku (pzc)

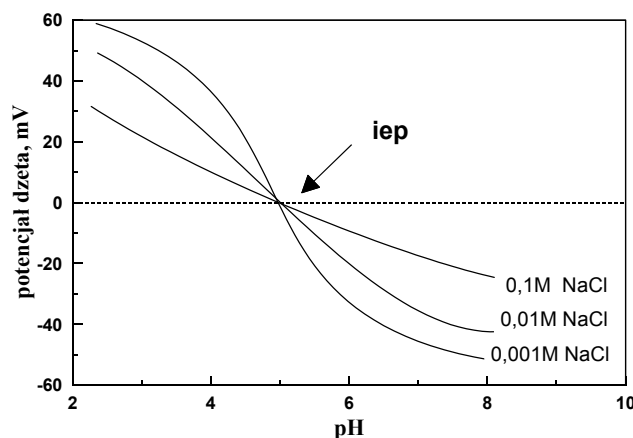
Tabela 12.11. Wartości punktu zerowego ładunku (pzc) i punktu izoelektrycznego (iep) dla różnych substancji w roztworach wodnych.

Zbiór pzc i iep dla wielu substancji można znaleźć w pracy Parksa (1965)

Substancja	pH_{pzc}	pH_{iep}
Kwarc, SiO_2	<5	1,54
Kwas oleinowy, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$		2,0
Kasyteryt, SnO_2	<5,5	2,0–5,5
Siarka, S	–	2,1
Siarczki, MeS	–	2,1–7,0
Lód, D_2O	$7,0 \pm 0,5$	3,0–3,5
Węglowodory, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	6,3	3,3
Powietrze, $\text{O}_2+\text{N}_2+\text{CO}_2$	–	3,5
Diamant, C	–	3,5
Bakterie (Nocardia)	–	3,5
Rutyl, TiO_2	4,8–5,3	
Ilmenit, FeTiO_3	5,6	
Hematyt, Fe_2O_3	6,5–8,5	4,8–8,7
Baryt, BaSO_4	–	6,0–8,1
Tenoryt, CuO	6,5–8,5	6,0–7,6
Dolomit, $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	–	7,5
Magnezyt, MgCO_3		7,5
Korund, Al_2O_3	9,1	
Peryklaz, MgO		12,0

Stan elektryczny powierzchni można także określać, mierząc potencjał powierzchniowy lub potencjał dzeta. Na rysunku 12.17 pokazano typowy przebieg potencjału dzeta od pH i stężenia elektrolitu w roztworze. Punkt na skali stężenia jonów potencjałotwórczych, w którym powierzchnia przyjmuje potencjał zerowy, nazywa się *punktem izoelektrycznym* lub w skrócie *iep*.

Typowe wartości *iep* dla różnych substancji podano w tabeli 12.11 obok wartości *pzc*. Z tabeli tej wynika, że punkt *iep* nie zawsze pokrywa się z *pzc*. Jest to spowodowane zróżnicowaną zdolnością adsorpcji kationów i anionów elektrolitu w ewp, zwłaszcza w pobliżu *pzc*. Jeżeli *pzc* się pokrywa z *iep*, to punkt ten niektórzy badacze nazywają punktem wspólnego przecięcia lub w skrócie *cip* (*common intersection point*), wtedy $cip = iep = pzc$.



Rys. 12.17. Typowa zależność potencjału dzeta od pH roztworu i stężenia elektrolitu w roztworze; wskazano także istotę punktu izoelektrycznego (*iep*)

Dla danego stężenia jonów potencjałotwórczych potencjał dzeta maleje wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu determinowanej stężeniem elektrolitu. Wynika to z kompresji elektrycznej warstwy podwójnej, czyli zwiększonego spadku potencjału w ewp wraz z odległością od powierzchni ciała.

Dla metali ładunek elektryczny można regulować przyłożonym zewnętrznym potencjałem. Tu także występuje punkt zerowego ładunku, który pojawia się przy pewnej wartości przyłożonego potencjału, nazywany potencjałem zerowego ładunku lub w skrócie *pżł*. Wartość *pżł* metalu jest związana z pracą wyjścia elektronu (w) z tego metalu. Opisuje ją prosta zależność (Jakuszewski, 1962)

$$pżł = w - 4,78, \quad (12.13)$$

gdzie w oraz *pżł* są wyrażone w odniesieniu to tzw. elektrody wodorowej w voltach.

Dla uzupełnienia należy dodać, że krzywa opisująca zależność napięcia powierzchniowego (energii powierzchniowej) metalu od przyłożonego zewnętrznego potencjału E nazywa się *krzywą elektrokapilarną*, opisywaną równaniem Lippmanna

$$\frac{\delta\gamma}{\delta E} = -\sigma. \quad (12.14)$$

Ładunek powierzchniowy ma duży wpływ na kąt zwilżania substancji wodą, a co się z tym wiąże – na flotację. Badania układów flotacyjnych wskazują, że największe kąty zwilżania oraz najlepszą flotowalność obserwuje się w punktach pzl, pzc lub iep, co pokazano na rysunkach 12.18 i 12.19 dla różnych substancji, których stan granic fazowych regulowano zarówno zewnętrznym potencjałem (substancje przewodzące), jak i pierwotnymi czy też wtórnymi jonami potencjałotwórczymi.

Precyzyjny opis wpływu ładunku elektrycznego na kąt zwilżania i flotowalność nie jest łatwy, gdyż jakakolwiek zmiana w składzie roztworu powoduje zmiany na wszystkich trzech granicach fazowych wpływających na kąt zwilżania i flotację. Dla substancji naturalnie hydrofobowych bez większego błędu można przyjąć, że najbardziej czuła na wpływ ładunku elektrycznego jest granica faz ciało stałe–woda, dlatego energię powierzchniową γ_{sc} tej granicy fazowej można rozpisać na składową chemiczną γ_{sc}^0 oraz człon oddziaływań związanych z elektryczną warstwą podwójną F_{sc}^{edl} (Ralston i Newcombe, 1992), co można zapisać jako

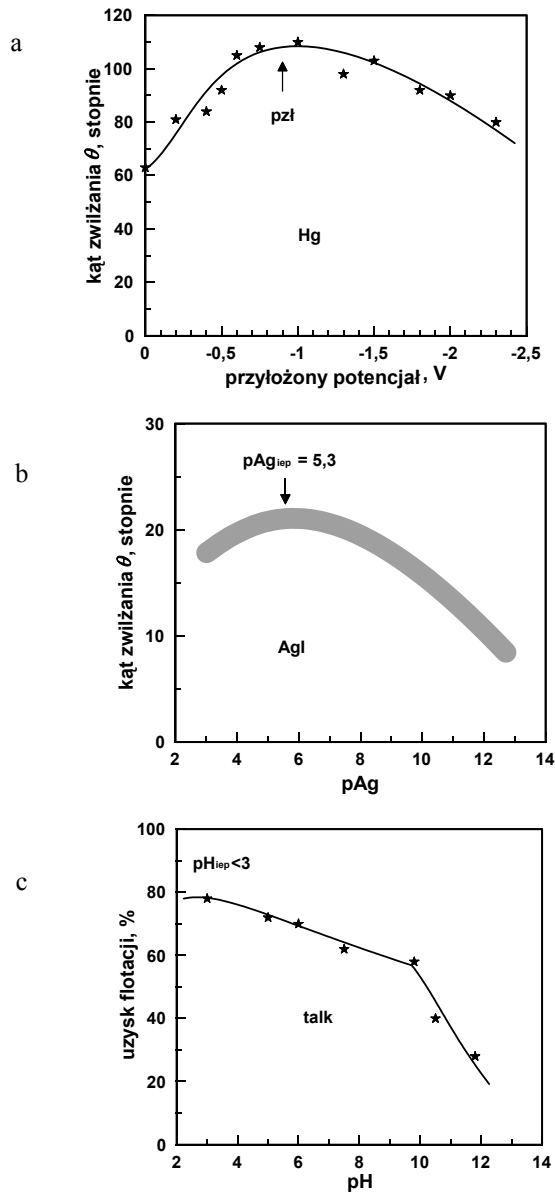
$$\gamma_{sc} = \gamma_{sc}^0 + F_{sc}^{edl}. \quad (12.15)$$

Po wstawieniu tej zależności do równania Younga otrzymamy wyrażenie na kąt zwilżania, mierzony przez fazę wodną, w zależności od czynnika potencjałotwórczego X , powodującego wzrost ładunku i potencjału elektrycznego na granicy fazowej

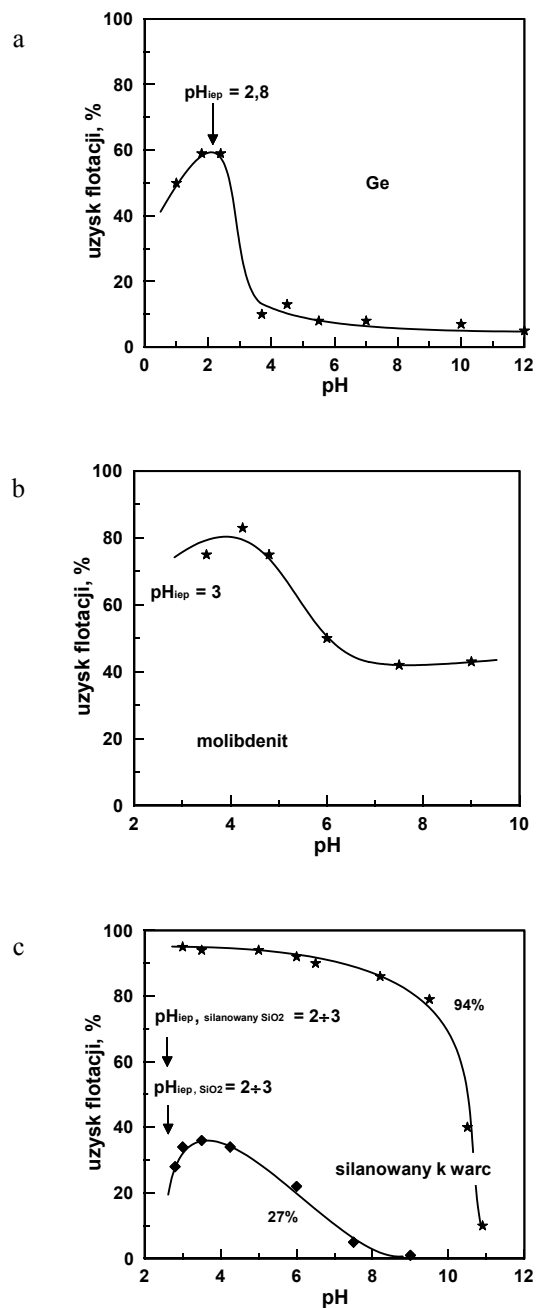
$$\cos\theta(pX) = \frac{\gamma_{sg} - (\gamma_{sc}^0 + F_{sc}^{edl}(pX))}{\gamma_{cg}} = \cos\theta_{pzc} - \frac{F_{sc}^{edl}(pX)}{\gamma_{cg}}, \quad (12.16)$$

gdzie pX oznacza ujemny logarytm ze stężenia jonów X ($pX = -\log [X]$).

Z pomiarów elektrokapilarnych i innych umożliwiających wyznaczenie energii międzyfazowej wynika, że F_{sc}^{edl} może być tylko ujemne, dlatego z równania (12.16) wynika, że najmniejsza wartość $\cos \theta$, czyli największy kąt zwilżania, występuje w pzc, gdzie $F_{sc}^{edl} = 0$. Jakikolwiek zmniejszenie energii międzyfazowej ciało stałe–ciecz powoduje zmniejszenie kąta zwilżania, czyli zmniejszenie hydrofobowości.



Rys. 12.18. Wpływ czynników potencjałotwórczych na kąt zwilżania lub flotację substancji:
 a – rtęć w zależności od przyłożonego potencjału, czyli „stężenia elektronów”
 (według Nakmury i współ., 1973), b – jodargyryt (jodek srebra) w zależności
 od stężenia pierwotnych jonów potencjałotwórczych Ag^+ (Billett i współ., 1976),
 c – talk ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$) w zależności od stężenia jonów H^+ (Chander i współ., 1975)



Rys. 12.19. Wpływ pH na flotację naturalną (bez odczynników) różnych hydrofobowych i hydrofobizowanych substancji: a – german (Drzymała i współ., 1987), b – molibdenit (Chander i współ., 1975), c – kwarc o różnym stopniu pokrycia hydrofobowymi grupami silanowymi (Laskowski i Iskra, 1970)

Wartość wyrażenia F_{sc}^{edl} zależy od układu poddawanego flotacji, czyli rodzaju ciała stałego i czynnika stosowanego do regulacji ładunku elektrycznego. Jeżeli ładunek elektryczny jest regulowany za pomocą zewnętrznego źródła elektronów, jak w przypadku rtęci, to jest ono inne niż dla ciał stałych, których potencjał powierzchniowy jest określany równaniem Nernsta, a jeszcze inne, gdy powierzchnia jest określana jako nienernstowska. Dlatego w tabeli 12.12 podano najważniejsze wyrażenia na F_{sw}^{edl} , przydatne do opisu różnych układów flotacyjnych.

Tabela 12.12. Wyrażenia umożliwiające obliczanie F_{sc}^{edl} , przydatne do określania wpływu czynników potencjałotwórczych na kąt zwilżania w układach flotacyjnych za pomocą równania (12.16) (według Ralstona i Newcombe'a, 1992)

Układ	Czynnik potencjałotwórczy	Przykład	F_{sc}^{edl}
1	2	3	4
Ciało idealnie polaryzowalne	elektrony	rtęć-woda	$F_{sc}^{edl} = - \int_{E_0}^{E-E_0} \sigma_0 dE \quad ***$
Powierzchnia nernstowska*	pierwotne jony potencjałotwórcze	Agl-r-r wodny jonów Ag^+	$F_{sc}^{edl} = - \int_0^{\psi_0} \sigma_0 d\psi$ $F_{sc}^{edl} = - \frac{8n_0kT}{\kappa} \left(\cosh \frac{ze\psi_0}{2kT} - 1 \right) **$
Powierzchnia nienernstowska	wtórne jony	ciała stałe-r-r wodny z regulowanym pH	$F_{sc}^{edl} = - \int_0^{\psi_0} \sigma_0 d\psi + F_{sw,conf}^{edl}(pX) ****$

* Dla powierzchni nernstowskiej zależność $\psi_0 = f(pX)$ spełnia równanie Nernsta.

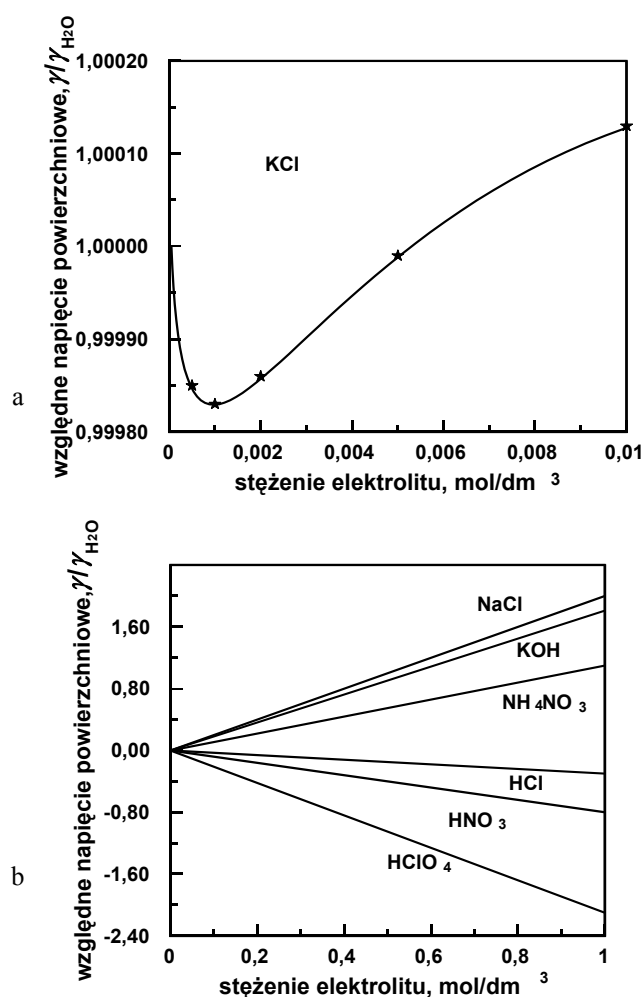
** Dla elektrycznej warstwy podwójnej spełniającej równanie Gouya-Chapmanna.

*** Przekształcone równanie krzywej elektrokapilarnej Lippmanna wiążące zmianę napięcia powierzchniowego ze zmianą przyłożonego potencjału.

**** $F_{sc}^{edl}(pX)$ jest poprawką na entropię związaną ze strukturą ewp.

Jak już podano, pojawienie się ładunku powierzchniowego dla ciał naturalnie hydrofobowych i trwale zhydrofobizowanych poza środowiskiem flotacyjnym (np. silanowany kwarc) pogarsza flotację (rys. 12.19c). Jeżeli jednak hydrofobizacja nie jest trwała, lecz związana jest reakcją pomiędzy jonami kolektora na powierzchni i w głębi roztworu, to wpływ stężenia czynników potencjałotwórczych staje się bardziej skomplikowany, gdyż oprócz obniżania hydrofobowości i flotacji w wyniku efektów elektrycznych, zachodzi jeszcze efekt konkurencyjności jonów potencjałotwórczych do powierzchni w stosunku do jonów kolektora.

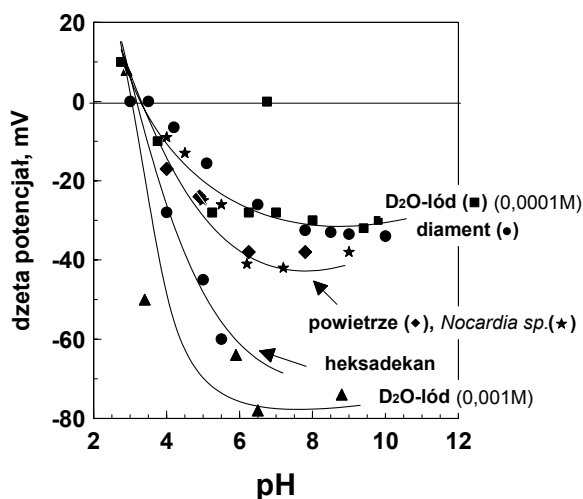
W powyższych rozważaniach nie uwzględniono właściwości granicy fazowych ciało stałe–gaz (powietrze) oraz woda–gaz. Obie granice fazowe mogą jednak wносить pewien wkład do hydrofobowości układów flotacyjnych. Granica faz ciała stałe–powietrze może, wraz ze zmianą stężenia regulatorów pH lub siły jonowej, czyli elektrolitów, zmieniać swoją energię powierzchniową w wyniku adsorpcji warstw par wody, co powoduje zmiany π . Z kolei granica faz woda–powietrze ma swoje iep wynoszące około $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,5$ (tab. 12.11), a zatem ładunek elektryczny tej granicy fazowej zależy również od pH. Także energia międzyfazowa (napięcie powierzchniowe) roztworów wodnych zależy od stężenia elektrolitów, czyli regulatorów pH i soli. Przy małych stężeniach elektrolitów napięcie powierzchniowe maleje, co jest związane ze



Rys. 12.20. Wpływ elektrolitów na napięcie powierzchniowe wody:
 a) efekt Jonesa–Raya przy małych stężeniach soli (Adamson, 1967),
 b) przy większych stężeniach soli (Weissenborn i Pugh, 1996)

zwiększaniem się ładunku elektrycznego granicy fazowej, a co przewiduje równanie Lippmanna (12.14) oraz odpowiednio rozwiązane równanie Gibbsa dla roztworów o różnych pH (de Bruyn i Agar, 1962) czy też soli (Ratajczak, 2001). Wpływ elektrolitów na spadek napięcia powierzchniowego znajduje potwierdzenie w pomiarach i jest obserwowany dla wszystkich rodzajów granic fazowych. Dla granicy faz woda–powietrze w obecności soli jest nazywany efektem Jonesa–Raya (rys. 12.20a) (Adamson, 1967). Przy wyższych stężeniach elektrolitów napięcie powierzchniowe wody dla kwasów (HCl, HNO₃, HClO₄) maleje, a dla zasad i soli rośnie (rys. 12.20b). Istnieje kilka teorii próbujących wyjaśnić to zjawisko, głównie na podstawie tzw. *adsorpcji negatywnej* (Pugh i współ., 1997), ale równie prawdopodobne jest najprostsze tłumaczenie – zaproponowane przez Gaudina (1963) – że wzrost napięcia powierzchniowego wody wynika z addytywności napięć powierzchniowych wody i elektrolitu z pewnym udziałem pozytywnej lub negatywnej adsorpcji oraz ładunku elektrycznego. Rzeczywiście, napięcie powierzchniowe czystych (nierozcieńczonych) kwasów jest mniejsze niż wody, energia powierzchniowa soli jest natomiast większa niż wody, dla której $\gamma_{cg} = 72,8$ mN/m.

Zjawiska elektryczne na granicach fazowych można wykorzystać do oceny adsorpcji związków na powierzchni ciał stałych. Szczególnie użyteczne mogą być pomiary potencjału dzeta ziarn w roztworach przed adsorpcją i po adsorpcji, tak jak to pokazano w innych rozdziałach dla układu kwarc i amina jako kolektor. Należy jeszcze zauważyć, że dzeta potencjał substancji zarówno hydrofobowych, jak i hydrofilnych, ale nie posiadających na swojej powierzchni grup funkcyjnych o wyraźnym charakterze kwasowym lub zasadowym, są podobne i znajdują się przy pH około 3,5 (rys. 12.21).



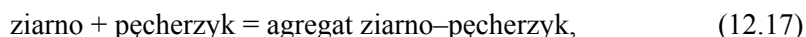
Rys. 12.21. Porównanie potencjału dzeta w wodnym roztworze zawierającym 10^{-3} M NaCl dla różnych substancji bez grup funkcyjnych o wyraźnym charakterze kwasowym lub zasadowym (Drzymała i współ., 1999; za zgodą Academic Press i autorów)

12.4. Opis flotacji

Flotacja, jak każdy inny proces separacji, zależy od cech materiałowych substancji stosowanej jako nadawa, urządzenia flotacyjnego oraz sposobu jej prowadzenia. Głównym parametrem materiałowym procesu jest hydrofobowość. To, że hydrofobowość jest niezbędnym, chociaż nie zawsze wystarczającym, parametrem materiałowym do separacji flotacyjnej można wykazać za pomocą prostych doświadczeń. Gips poddany flotacji w wodzie nie flotuje, a kropla wody położona na większym kawałku gipsu naturalnego rozpułynie się, co oznacza, że jego kąt zwilżania jest równy zeru. Tego typu proste eksperymenty mogą być zawodne w przypadku innych minerałów, np. kwarcu czy kalcytu, które również są hydrofilne i nie flotują, ale podczas niektórych pomiarów wykazują pewien kąt zwilżania. Wynikać to może z pochłaniania zanieczyszczeń z powietrza. W literaturze przez jakiś czas trwał spór o to, czy złoto jest hydrofobowe. Obecnie przeważa pogląd, że złoto jest hydrofilne, ale sorpcja składników powietrza, w tym pary wodnej, może spowodować jego hydrofobowość (Drzymała, 1994c). Związane to jest z dużą energią powierzchniową złota, które łatwo adsorbuje inne substancje, aby ją obniżyć. Hydrofilność złota można przewidzieć teoretycznie na podstawie równania Fowksa (12.4) oraz (12.7), wykorzystując stałą Hamakera, która dla złota jest wyjątkowo wysoka i wynosi $\sim 5 \cdot 10^{-19}$ J.

Niezbędność kąta zwilżania do flotacji wykazali również Yazar i Kaoma (1984). Flotowali oni naturalnie hydrofobowe substancje, w tym grafit i siarkę, w obecności wzrastającej ilości alkoholu etylowego, który obniża napięcie powierzchniowe roztworu. Stwierdzili oni zanik flotacji, gdy tylko kąt zwilżania spadał do zera. Podobne wyniki uzyskiwali inni autorzy (Yazar i Alvarez, 1988; Hornsby i Leja, 1980 oraz 1983, Kelebek, 1987).

Warunek niezerowego kąta zwilżania do zajścia flotacji można również wykazać przez analizę termodynamiczną procesu. Flotację bowiem można potraktować jako proces analogiczny do reakcji chemicznej, zachodzącej w wodzie pomiędzy ziarnem i pęcherzykiem:



a zmianę potencjału termodynamicznego tego procesu obliczyć, uwzględniając, że w wyniku połączenia się jednostki powierzchni ziarna i jednostki powierzchni pęcherzyka powstanie jednostkowa granica fazowa ziarno-pęcherzyk powietrza, czyli że

$$\Delta G_{\text{flotacji}} = \Delta G_{\text{produktów}} - \Delta G_{\text{substratów}} = \gamma_{sg} - (\gamma_{sc} + \gamma_{cg}). \quad (12.18)$$

Jest to równanie analogiczne do zależności Dupre (1869). Po wprowadzeniu do tego równania zależności Younga ($\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta$, równanie (12.1)) (Pockels, 1914) otrzymamy równanie typu Younga-Dupre

$$\Delta G_{\text{flotacji}} = \gamma_{cg} (\cos \theta - 1). \quad (12.19)$$

Z równania (12.19) wynika, że kąt zwilżania θ będzie większy od zera, gdy $\Delta G_{\text{flotacji}}$ będzie ujemne. A z II zasady termodynamiki właśnie wynika, że reakcja (w naszym przypadku flotacja) może zajść zgodnie z zapisem w prawo tylko wtedy, gdy potencjał termodynamiczny ulegnie zmniejszeniu.

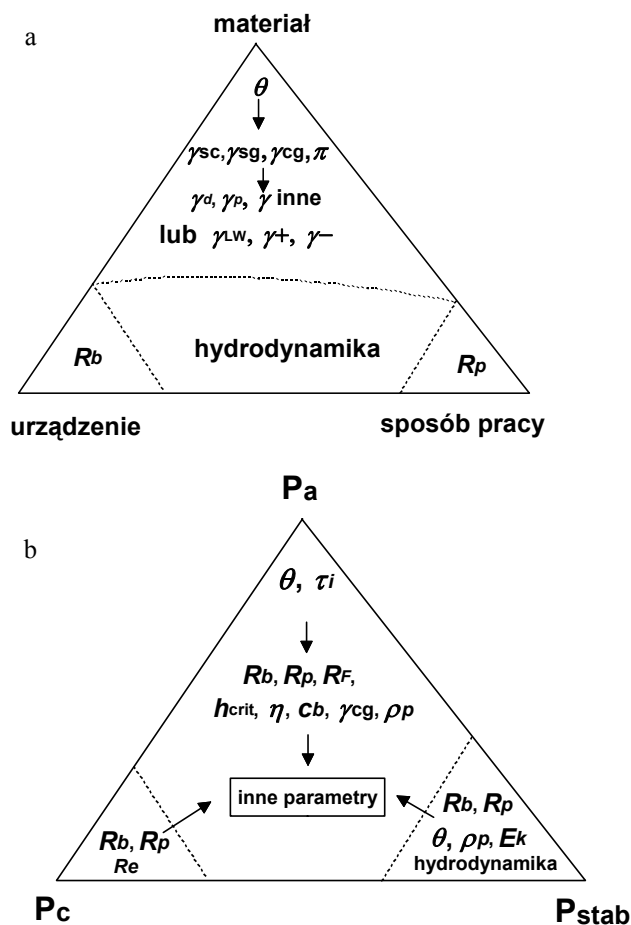
Na kąt zwilżania we flotacji wpływają nie tylko parametry zawarte w równaniu Younga, tj. energie granic fazowych biorących udział w tworzeniu agregatu ziarno–pęcherzyk, ale także wielkość pęcherzyka i wielkość ziarna oraz jego gęstość. W niektórych przypadkach bowiem nie dojdzie do utworzenia kąta zwilżania, gdyż ziarno będzie zbyt ciężkie i będzie się odrywało od pęcherzyka. Flotacja może także nie zachodzić, gdy hydrofobowe ziarno będzie lekkie. Dlatego dla każdej metody flotacji istnieją dolne i górne limity rozmiaru flotujących ziarn (Ralston, 1992).

Wartości poszczególnych energii międzyfazowych zależą także od innych czynników, takich jak np. rodzaj oddziaływań (kowalencyjne, metaliczne, jonowe) między fazami czy też od ładunków elektrycznych na granicach fazowych. Na podstawie tych i dalszych informacji można budować piramidę parametrów wpływających na hydrofobowość (rys. 12.22a). Podobne piramidy można budować dla opisu wpływu urządzenia i sposobu prowadzenia flotacji, a pełny opis flotacji może zawierać ponad 100 parametrów (rys. 12.22b).

Przedstawiony dotychczas opis flotacji jest statyczny i nie oddaje faktu, że jest ona procesem dynamicznym, zależnym od czasu. Prowadzącego flotację interesuje przecież nie tylko czy układ jest zdolny do flotacji, ale przede wszystkim czy na wyflotowanie ziarn potrzebne będą sekundy, minuty czy godziny. Całościowy opis flotacji jest zatem zagadnieniem skomplikowanym i wciąż jeszcze niecałkowicie poznanym. Dlatego w literaturze dotyczącej tego zagadnienia najwięcej jest prac wycinkowo traktujących flotację od strony kinetyki, mechaniki czy prawdopodobieństwa, ale istnieją także ogólne modele, łączące w sobie wszystkie te elementy. Wśród nich najbardziej zaawansowany jest model Schulzego, który jest ciągle rozwijany (Schulze, 1984; 1992; 1993; Nguyen i inni, 1997). Do grupy tych modeli można zaliczyć modele Mao i Yoona (1997) oraz model Varbanova, Forssberga i Hallina (1993), czy też model Rubinsteina i Samygina (1998). Ich wspólną cechą jest to, że dzielą flotację na trzy zasadnicze podprocesy, tj.:

- zderzenie się pęcherzyka powietrza z ziarnem mineralnym (kolizja),
 - utworzenie pomiędzy pęcherzykiem powietrza a ziarnem mineralnym cienkiego filmu, jego zerwanie po osiągnięciu grubości krytycznej (h_{kryt}), a następnie połączenie się ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza i utworzenie kąta zwilżania (adhezja),
 - utworzenie stabilnego agregatu ziarno mineralne–pęcherzyk powietrza (stabilność),
- których zajście jest opisywane ogólnym równaniem

$$P = P_c P_a P_{\text{stab}}, \quad (12.20)$$



Rys. 12.22. Najważniejsze parametry w opisie flotacji:
a – opis statyczny, b – opis dynamiczny (objaśnienia oznaczeń w tabeli 12.13)

w którym prawdopodobieństwo procesu flotacji P jest iloczynem prawdopodobieństw zderzenia ziarna z pęcherzykiem (P_c), adhezji ziarna do pęcherzyka (P_a) oraz odporności na oderwanie się pęcherzyka od ziarna w trakcie przemieszczania się agregatu flotacyjnego w roztworze (P_{stab}).

Drugą wspólną cechą ogólnych modeli flotacji jest powiązanie prawdopodobieństwa z kinetyką procesu. Chociaż równania kinetyczne opisujące flotację mogą mieć różne postacie, we wspomnianych modelach zakłada się, że jest to proces spełniający kryteria dla równań kinetycznych pierwszego rzędu w formie

$$\frac{dN_p}{dt} = -kN_p, \quad (12.21)$$

gdzie:

N_p – stężenie ziarn flotacyjnych w jednostce objętości,

k – stała szybkości flotacji,

t – czas flotacji.

Trzecią cechą ogólnych modeli flotacji jest powiązanie prawdopodobieństw trzech podprocesów z różnymi parametrami flotacji. W tabeli 12.13 porównano trzy najważniejsze modele. Więcej szczegółów dotyczących przedstawionych modeli można znaleźć w oryginalnych publikacjach.

Tabela 12.13. Modele flotacji

Ogólne modele flotacji ($dN_p/dt = -k N_p$)		
Mao–Yoon (1997)	Schulze (1993)	Varbanov–Forssberg–Hallin (1993)
1	2	3
$k = P_c P_a P_{stab} 0,25 S_b$	$k = P_c P_a P_{stab} P_{ipc} Z N_b$	$k = \delta E U C_b$
$P_c = \left[\frac{3}{2} + \frac{4 Re^{0,72}}{15} \right] \left(\frac{R_p}{R_b} \right)^2$	$P_c = \left(\frac{R_b}{R_p} \right)^2$	$\delta = f(P_c) = R_p R_b$
$P_a = \exp\left(-\frac{E_1}{E_k}\right)$	$P_a = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau_c - \tau_{min}}{\tau_i}\right)\right]$ $\tau_c = [\pi^2 R_p^3 (\rho_p + 1,5\rho)/3\gamma]^{0,5} (1,39 - 0,46 \ln R_p)$ $\tau_i = 3 \eta R_F^2 R_p / 8 \gamma c_b h_{kryt}^2$ $h_{kryt} = 23,3 [\gamma (1 - \cos \theta_d)]^{0,16}$	$E = f(P_a)$ $E = 1 - \cos \theta$
$P_{stab} = 1 - P_d$ $P_d = \exp\left[-\frac{\gamma \pi R_p^2 (1 - \cos \theta)^2 + E_1}{E'_k}\right]$	$P_{stab} = 1 - \exp(1 - 1/Bo')$, $\omega^* \cong 180^\circ - \theta/2$, $Bo' = 4 R_p^2 (\Delta \rho g + \rho_p a) + 3 R_p (\sin^2 \omega^*) f(R_b)/C$ $C = 6 \gamma \sin \omega^* \sin(\omega^* + \theta) $, $f(R_b) = (2\gamma/R_b) - 2 R_b \rho g$	P_{stab} uwzględnione w innych członach wyrażenia na stałą k
	$P_{ipc} \cong 1 - \exp(-\tau_v / \tau_{ipc})$ $\tau_v = 0,6(R_p + R_b)^2 / \nu$ (ruch laminarny) $\tau_v = 13(R_p + R_b)^{2/3} / \varepsilon^{*1/3}$ (ruch burzliwy)	$U = g(R_b^2 \rho + 2 R_p^2 \Delta \rho) / (9 \eta)$ $C_b = 3Q / (4\pi R_b^3 SV)$

dN/dt – prędkość flotacji,

a – przyspieszenie odśrodkowe działające na ziarno–pęcherzyk w wirze cieczy,

Bo' – liczba Bonda,

c_b – sztywność powierzchni pęcherzyka ($c_b = 1$ dla sztywnej chropowatej powierzchni, $c_b = 1$ dla ruchomej gładkiej powierzchni),

- C_b – stężenie pęcherzyków w pulpie (liczba pęcherzyków w 1cm^3 pulpy),
 E – skuteczność przytwierdzania cząstek do powierzchni pęcherzyka (liczba przytwierdzonych cząstek podzielonych przez liczbę cząstek zderzających się z rozważanym pęcherzykiem),
 E_1 – bariera energetyczna dla adhezji pęcherzyka i ziarna,
 E_k – energia kinetyczna kolizji pęcherzyka z ziarnem,
 E_k' – energia kinetyczna odrywania ziarna i pęcherzyka (obliczona z równania Frencha–Wilsona),
 g – przyspieszenie ziemskie,
 h_{kryt} – krytyczna grubość filmu na powierzchni ziarna,
 k – stała prędkości flotacji,
 N_b – liczba pęcherzyków w celi flotacyjnej w danej chwili,
 N_p – liczba cząstek poddanych flotacji w danej chwili,
 P_a – prawdopodobieństwo adhezji ziarna do pęcherzyka,
 P_d – prawdopodobieństwo odrywania ziarna od pęcherzyka ($P_d = 1 - P_{\text{stab}}$),
 P_{stab} – prawdopodobieństwo stabilności ziarna i pęcherzyka,
 P_{tpc} – prawdopodobieństwo tworzenia się kontaktu trójfazowego ziarno–pęcherzyk–woda,
 Q – przepływ powietrza w maszynie flotacyjnej, m^3/s ,
 R_p – promień ziarna,
 R_b – promień pęcherzyka,
 R_c – promień strumienia umożliwiający kolizję ziarna z pęcherzykiem,
 R_F – rozmiar cienkiego filmu pomiędzy cząstką a pęcherzykiem podczas zderzenia,
 Re – liczba Reynoldsa,
 S – powierzchnia przekroju maszyny flotacyjnej, m^2 ,
 S_b – powierzchnia pęcherzyków opuszczających celę flotacyjną na jednostkę czasu i na pole przekroju celi,
 V – prędkość wznoszącego się pęcherzyka, m/s ,
 V_b – powierzchniowa szybkość napowietrzania zdefiniowana jako objętościowa szybkość napowietrzania znormalizowana przez przekrój kolumny flotacyjnej,
 U – prędkość cząstek w stosunku do prędkości pęcherzyka w pulpie,
 Z – liczba zderzeń cząstki na jednostkę czasu,
 γ – napięcie powierzchniowe roztworu wodnego,
 δ – wielkość charakteryzująca skuteczność kolizji pomiędzy cząstkami i pęcherzykami,
 ε^* – energia dysypacji w celi flotacyjnej,
 $\Delta\rho$ – efektywna gęstość cząstki w wodzie,
 η – lepkość dynamiczna,
 ν – lepkość kinematyczna,
 ρ – gęstość pulpy,
 ρ_p – gęstość ziarna,
 θ – kąt zwilżania,
 θ_A – kąt postępujący zwilżania,
 τ_v – czas życia wiru cieczy w celi flotacyjnej, który rozrywa agregat ziarno–pęcherzyk,
 τ_{tpc} – czas potrzebny do utworzenia się trwałego kontaktu trójfazowego ciało stałe–ciecz–gaz,
 τ_c – czas kolizji ziarna z pęcherzykiem,
 τ_i – czas indukcji (rozrywania filmu wodnego na ziarnie i utworzenia kontaktu),
 τ_{min} – minimalny czas kontaktu,
 $\pi = 3,14$,
 $\omega^* = 180 - \theta/2$.

Eksperymentalną stałą szybkości flotacji okresowej można wyznaczyć ze zmiany uzysku ziarn w czasie według zależności

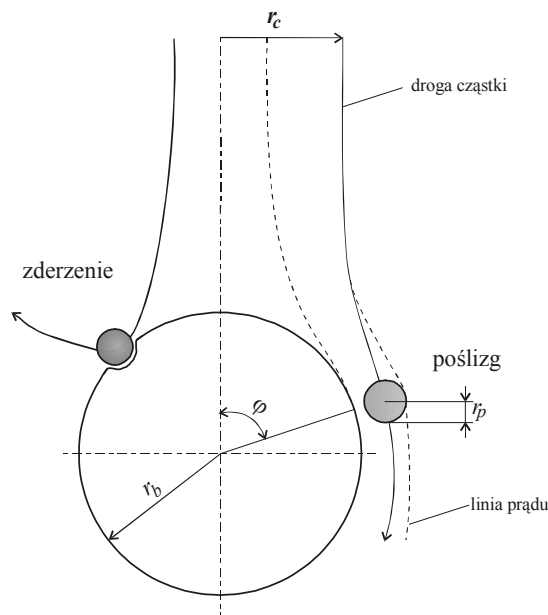
$$\varepsilon(t) = 1 - \exp(-kt). \quad (12.22)$$

Dla uzupełnienia należy dodać, że przyczepianie się ziarn do pęcherzyka następuje nie tylko w wyniku zderzenia, ale także w wyniku ocierania się ziarna o pęcherzyk, dlatego prawdopodobieństwo adhezji będzie zależeć od rodzaju zderzenia i może mieć dwojaką formę: prawdopodobieństwa adhezji przez zderzenie (P_{ac}) lub prawdopodobieństwa adhezji w wyniku poślizgu (P_{asl}). Według Schulzego (1992) przewaga każdej z tych form kolizji zależy od wielu czynników, z których nie wszystkie są znane. Ogólnie można stwierdzić, że zderzenie połączone z deformacją zachodzi wówczas, gdy w kolizji biorą udział duże, ciężkie ziarna mineralne, poruszające się prostopadle do powierzchni pęcherzyka. Kontakt zaś przez poślizg jest wtedy, gdy mamy do czynienia z małymi i lekkimi cząstkami, które poruszają się z niewielką prędkością. Prawdopodobieństwo adhezji na skutek poślizgu może być opisane za pomocą równania określającego ruch cząstek w polu przepływających pęcherzyków powietrza

$$P_{asl} = \sin^2 \varphi_{kryt}, \quad (12.23)$$

gdzie φ_{kryt} jest krytyczną wartością kąta zderzenia, po osiągnięciu której niemożliwa jest adhezja na skutek poślizgu.

Tor poruszania się ziarn we flotacji w wyniku zderzenia i poślizgu pokazano na rysunku 12.23.



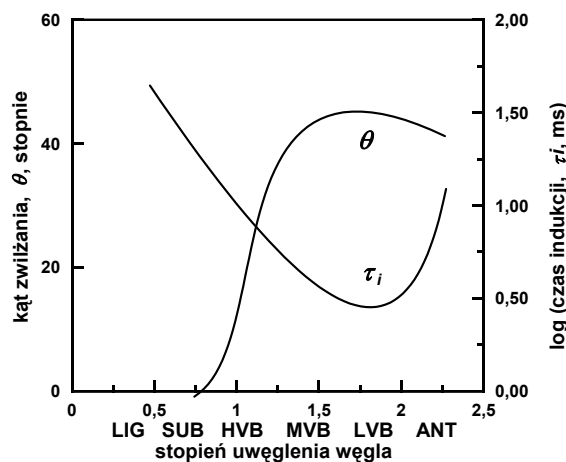
Rys. 12.23. Flotacja może zajść w wyniku zderzenia ziarna z pęcherzykiem oraz w wyniku wychwytywania ziarna przez pęcherzyk (według Schulzego, 1993)

Prawdopodobieństwo adhezji na skutek poślizgu silnie zależy od charakteru przepływu (laminarny lub turbulentny), stopnia zmienności powierzchni pęcherzyka, krytycznej grubości filmu, przy której następuje jego przerwanie oraz rozmiarów cząstki, gdyż mniejsze cząstki mają większą wartość (P_{asl}).

Do obliczania warunków flotacji na podstawie ogólnych teorii flotacji potrzeba znacznie więcej parametrów niż tylko kąt zwilżania. Należy znać wielkość ziarn poddawanych wzbogacaniu, wielkość pęcherzyka, ale także *czas indukcji*, czy też wielkość bariery energetycznej pomiędzy ziarnem a pęcherzykiem, są to jednak zagadnienia złożone.

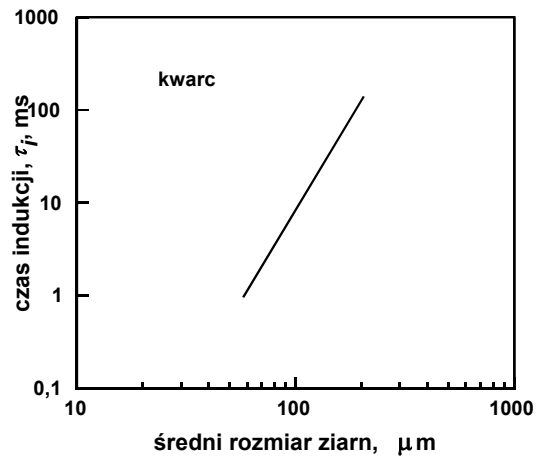
Czas kontaktu jest ważnym parametrem, gdyż to właśnie ten parametr dla flotacji w warunkach dynamicznych decyduje o tym, czy utworzy się kąt zwilżania. Aby zaszła flotacja, czas kontaktu musi być dłuższy niż czas indukcji. Czas indukcji mierzy się w tzw. aparatach kontaktowych. Wzory podane w tabeli 12.13 oraz wyniki badań wskazują, że czas kontaktu zależy od takich parametrów, jak hydrofobowość (rys. 12.24) czy też wielkość ziarna (rys. 12.25). Z kolei na rysunku 12.26, za Laskowskim i Iskrą (1970) pokazano, że przy tej samej hydrofobowości skrócenie czasu kontaktu, np. przez wprowadzenie odpowiednich odczynników, np. soli, także powoduje wzrost flotacji.

Stabilność agregatów ziarno–pęcherzyk opisuje teoria DLVO (dokładniej omówiona w rozdziale 13., dotyczącym aglomeracji olejowej). Trudności w korzystaniu z teorii DLVO do opisu flotacji mogą wynikać z braku danych dotyczących dzeta potencjału pęcherzyków powietrza, gdyż takie pomiary nie są łatwe. Dzeta potencjał pęcherzyków powietrza opisano w pracach Schulzego, 1984; Li i Somasundarana, 1993; Laskowskiego i współ., 1989; Usui i Sasaki, 1978.



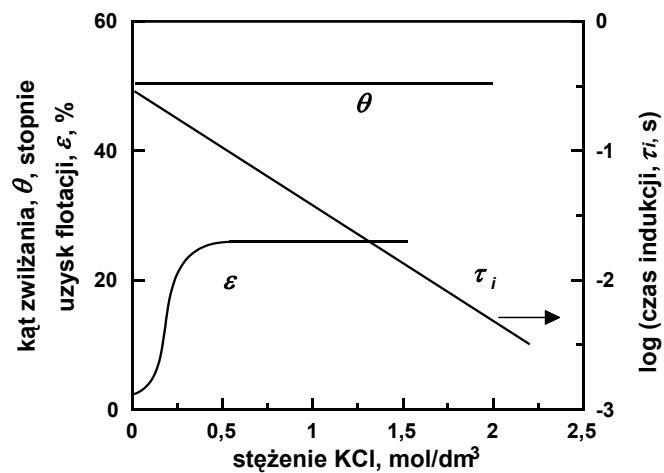
Rys. 12.24. Czas indukcji zależy od hydrofobowości (na podstawie danych Ye i Millera (1988) oraz Ye i współ., 1989).
Badano węgle od brunatnego (LIG) do antracytowego (ANT).

Symbole LIG, SUB itd. oznaczają rodzaje węgla w nomenklaturze amerykańskiej

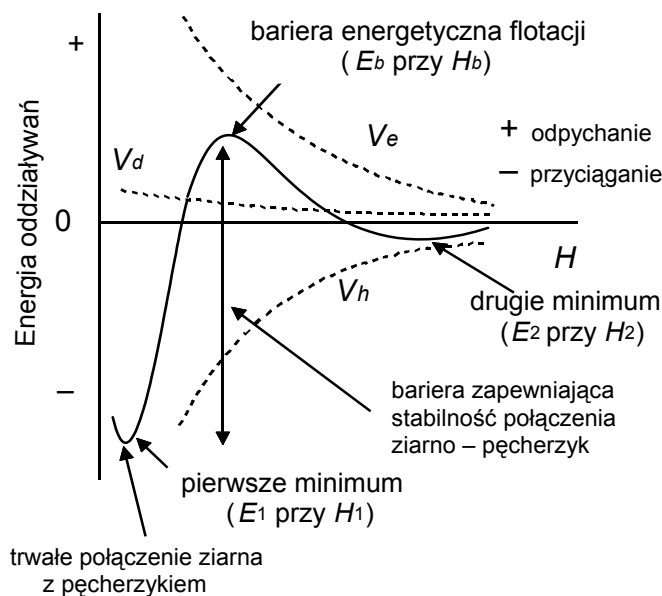


Rys. 12.25. Czas indukcji zależy od wielkości ziarn
(dane z pracy Jordana i Yoona, 1986)

Wykres przedstawiający zależność energii oddziaływań E pomiędzy pęcherzykiem powietrza a ziarnem mineralnym od odległości H pomiędzy tymi obiektami schematycznie pokazano na rysunku 12.27; zaznaczono na nim bariery energetyczne.



Rys. 12.26. Przy stałej hydrofobowości flotacja rośnie wraz ze zmniejszaniem się czasu indukcji
(według danych Laskowskiego i Iskry, 1970)



Rys. 12.27. Przykładowy wykres oddziaływań pomiędzy pęcherzykiem a ziarnem, wynikających z teorii DLVO: V_e – oddziaływania elektryczne, V_d – dyspersyjne, V_h – hydrofobowe. Linia ciągła jest sumą tych oddziaływań

Do opisu szybkości flotacji (dN/dt) stosuje się nie tylko równania kinetyczne pierwszego rzędu, ale i innych rzędów. Według Arbitra i Harrisa (1962) Garcia-Zuniga (1935, Soc. Nac. Miner. Santiago, Chile, 47, s. 83), wzorując się na opisie reakcji chemicznych, jako pierwszy opisał szybkość flotacji ogólnym równaniem

$$\frac{dN}{dt} = -kN^n, \quad (12.24)$$

w którym:

N – liczba zdolnych do flotacji (hydrofobowych) ziarn w celi flotacyjnej w czasie t ,

n – stała wskazująca na tzw. rzędowość procesu,

k – stała szybkości flotacji.

Istnieją inne podejścia do opisu kinetyki flotacji, w tym z dwiema stałymi, które zebrano w tabeli 12.14.

Tabela 12.14. Modele stosowane do opisu kinetyki flotacji
(według Dowlinga i współ., 1985 oraz Lyncha i współ., 1981)

Model	Zależność
Klasyczny pierwszego rzędu	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - \exp(-k_1 t)]$
Modyfikowany pierwszego rzędu	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \{1 - 1/(k_2 t)[1 - \exp(-k_2 t)]\}$
Dla reaktora z doskonałym mieszaniem	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - 1/(1 + t/k_3)]^*$
Modyfikowany adsorpcji gaz-ciało stałe	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} k_4 t / (1 + k_4 t)^*$
Kinetyczny drugiego rzędu	$\varepsilon = (\varepsilon_{\infty})^2 k_5 t / (1 + \varepsilon_{\infty} k_5 t)$
Modyfikowany drugiego rzędu	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \{1 - [\ln(1 + k_6 t)] / (k_6 t)\}$
Dwóch stałych szybkości flotacji	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - \{\varphi \exp(-k_7 t) + (1 - \varphi) \exp(-k_8 t)\}]$
Dystrybucji stałej szybkości flotacji	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - \int_0^{\infty} \exp(-kt) f(k, 0) dk]$

* Modele równoważne, gdyż $k_3 = 1/k_4$.

ε – uzysk flotacji po czasie t ,

ε_{∞} – uzysk maksymalny,

φ – ułamek ziarn o niższej stałej szybkości flotacji k_7 ,

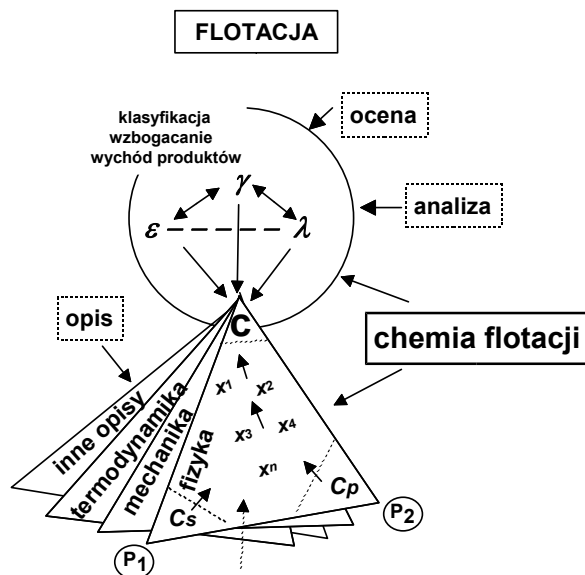
k – stała szybkości flotacji.

12.5. Odczynniki flotacyjne

12.5.1. Kolektory

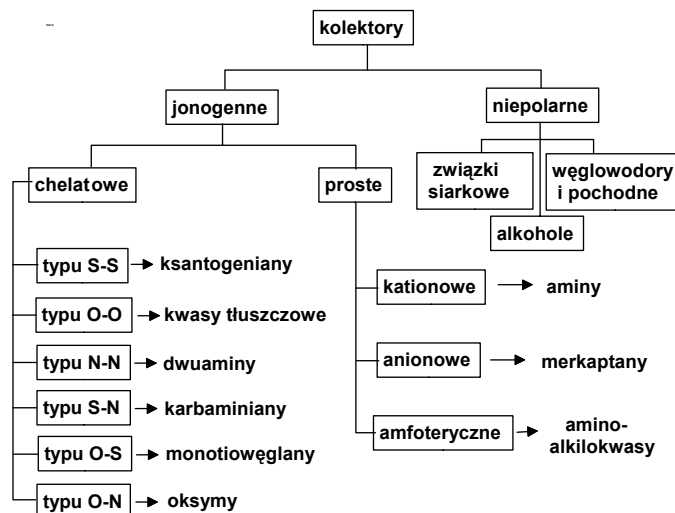
Do flotacji niezbędna jest hydrofobowość powierzchni mineralnej. Jednakże tylko nieliczne substancje mineralne są naturalnie hydrofobowe, dlatego we flotacji stosuje się różnorodne reagenty chemiczne, nazywane *kolektorami* lub *zbieraczami*, które prowadzą do hydrofobizacji ciał hydrofilnych lub słabo hydrofobowych. Hydrofobizujące działanie kolektorów wynika z chemicznych oraz fizycznych oddziaływań z powierzchnią mineralną i jest z reguły opisywane z punktu widzenia chemii. Miejsce chemii w opisie, analizie i ocenie procesu flotacji pokazano na rysunku 12.28.

Proces flotacji można prowadzić w celu separacji fazy stałej od wody, ale najczęściej stosuje się go do rozdzielania ziarn różnych substancji, wtedy kolektory muszą działać selektywnie. Selektywność kolektora polega na uprzywilejowanej adsorpcji na wybranym rodzaju ziarn zawiesziny flotacyjnej. Kolektory flotacyjne mogą wpływać nie tylko na hydrofobowość ziarn, ale także na inne parametry układu flotacyjnego, w tym na czas kontaktu ziarna i pęcherzyka w celu utworzenia wspólnego agregatu, a także na tworzenie i stabilność pian.



Rys. 12.28. Chemia ma znaczną rolę w sterowaniu i opisie flotacji

Istnieje bardzo dużo różnorodnych substancji stosowanych jako kolektory flotacyjne (Gaudin, 1963; Laskowski, 1969), dlatego jest też wiele możliwych sposobów ich podziału. Na rysunku 12.29 przedstawiono własną systematykę kolektorów. Kolektory najdogodniej jest najpierw podzielić, jak czyni to większość badaczy, na dwie duże rodziny, czyli na jonogenne i niepolarne (apolarne). Z kolei kolektory niepolarne

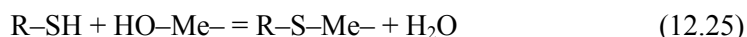


Rys. 12.29. Jeden z możliwych podziałów kolektorów

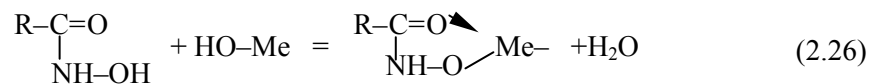
można podzielić na węglowodory i ich pochodne, związki organiczne siarki oraz alkohole i ich pochodne. Z reguły kolektory apolarne są nierozpuszczalne lub bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie. Adsorpcja kolektorów typu alkoholu zachodzi głównie dzięki wiązaniom wodorowym, podczas gdy pozostałych kolektorów apolarnych – dzięki siłom van der Waalsa.

Rodzina jonogennych kolektorów może być podzielona na proste kolektory kationowe, anionowe i amfoteryczne oraz kolektory chelatowe. Kolektory kationowe mają dodatnio naładowane grupy funkcyjne, anionowe – ujemnie, a amfoteryczne kolektory jonowe mają zarówno kationowe, jak i anionowe grupy funkcyjne. Cechą charakterystyczną prostych kolektorów jonogennych jest tworzenie pojedynczych wiązań pomiędzy kolektorem a powierzchnią mineralną. Bardziej skomplikowane pod względem działania są kolektory chelatujące. Ich nazwa wywodzi się od możliwości tworzenia z jonami pierścieniowych związków chelatowych (kleszczowych). Sposoby wiązania się kolektorów apolarnych i jonowych z powierzchnią oraz utworzenie prostego wiązania lub związku chelatowego schematycznie pokazano na rysunku 12.30.

Tworzenie się związku powierzchniowego pomiędzy kolektorem jonogennym a zhydrolizowanym jonem metalu na powierzchni ziarna $-MeOH$ można zapisać za pomocą reakcji chemicznej



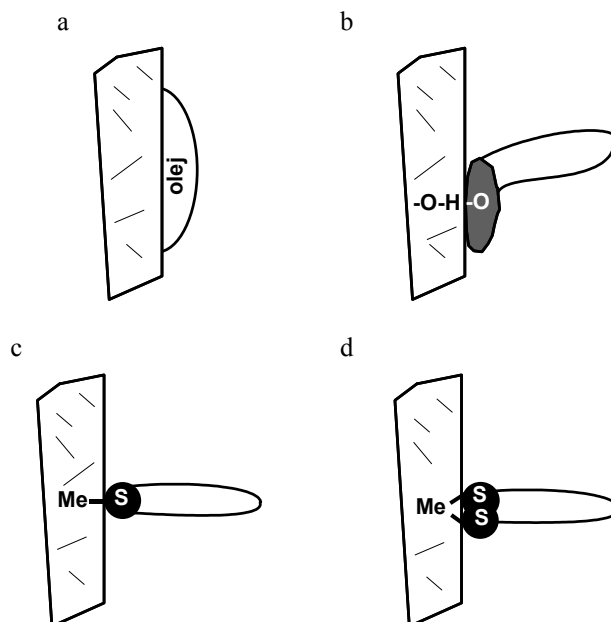
tworzenie się natomiast połączenia chelatowego, na przykładzie kwasu hydroksamowego, za pomocą reakcji



gdzie znak \nearrow oznacza dodatkowe wiązanie koordynacyjne za pomocą wolnej pary elektronów pochodzącej od atomu tlenu, Me^- oznacza jon metalu na powierzchni ziarna.

Do tworzenia połączeń chelatowych zdolne są kolektory, które mogą łączyć się z jonem metalu na powierzchni za pomocą dwóch wiązań oraz tworzyć pierścień cztero-, pięcio- lub sześcioczłonowy. Jedno z wiązań jest wiązaniem spolaryzowanym, czyli jonowo-kowalencyjno-metalicznym, a drugie koordynacyjnym. Do utworzenia chelatu zdolne są kolektory z grupami funkcyjnymi zawierającymi dwa atomy z grupy pierwiastków N, S, P, O. Dlatego kolektory chelatowe można podzielić na dziesięć podgrup, np. S-S, O-O, S-O, S-N, N-P itd.

Niektórzy badacze uważają jednak, że pewne kolektory jonogenne, mimo że są zdolne do tworzenia powierzchniowych połączeń chelatowych, połączeń takich na powierzchniach mineralnych nie tworzą (Sorokin, 1976; Parfitt i Russell, 1977; Cornell i Schindler, 1980), zwłaszcza gdy chodzi o tworzenie pierścieni czteroczłonowych.



Rys. 12.30. Przykładowe sposoby adsorpcji kolektora na powierzchni ziarna:
 a – adsorpcja (adhezja) oleju na hydrofobowym ziarnie za pomocą sił van der Waalsa,
 b – adsorpcja apolarnej cząsteczki kolektora za pomocą wiązania wodorowego,
 c – adsorpcja kolektora polarnego za pomocą prostego wiązania chemicznego
 lub przyciągania elektrostatycznego, d – adsorpcja z utworzeniem chelatu.

Proporcje wielkości nie są zachowane.

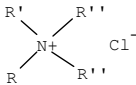
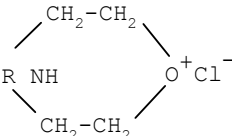
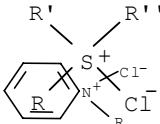
Część hydrofobowa kolektora zaznaczona jest na biało, a hydrofilna na czarno

W tabelach 12.15–12.20 podano przykłady kolektorów niepolarnych, kationowych, anionowych, amfoterycznych i za Nagarajem (1988) chelatowych. W tabelach tych symbole R, R' oraz R'' oznaczają rodniki węglowodorowe.

Tabela 12.15. Przykładowe kolektory niepolarne

Typ kolektora	Przykłady
Węglowodory i pochodne	olej napędowy, nafta, heptan, benzen, halogenopochodne węglowodorów
Związki siarkowe	dwuksantogen $(R-O-C(=S)-S-)_2$ ksantogenian mrówkowy $R-O-C(=S)-S-C(=O)-O-R'$, dwusiarczki alkilowe $R-S-S-R$
Alkohole i pochodne	alkilofenyl(polietoksy)alkohole (Triton, Tergitol), alkilofenole, wyższe alkohole

Tabela 12.16. Przykładowe kolektory jonogenne proste

Kolektor	Przykłady
kationowe	
Aminy pierwszorzędowe* R-NH ₂	dodecyloamina C ₁₂ H ₂₅ -NH ₂ lub C ₁₂ H ₂₅ -NH ₂ ·HCl (C ₁₂ H ₂₅ -N ⁺ H ₃ Cl ⁻)
Aminy drugorzędowe* R-(R')N-H	di-n-amylamina, (C ₅ H ₁₁) ₂ -NH
Aminy trzeciorzędowe* R-(R')N-R''	tri-n-amylamina, (C ₅ H ₁₁) ₃ -N
Sole amoniowe (aminy czwartorzędowe)	
Diaminy oraz triaminy	diamina R-NH-(CH ₂) _x -NH ₂
Sole pirydynowe	
Sole morfoliniowe	
Sole sulfoniowe	
anionowe	
Merkaptany, R-SH	z powodu nieprzyjemnego zapachu nie stosuje się w praktyce przemysłowej
amfoteryczne	
Kwas N-dodecylo-2-aminopropionowy	C ₁₂ H ₂₅ -N ⁺ H ₂ -(CH ₂) ₂ -COO ⁻
Inne	C ₁₂ H ₂₅ -NH-CH ₂ -COONa, C ₁₂ H ₂₅ -N(CH ₂ -COONa) ₂ , R-(CH ₃) ₂ N ⁺ -CH ₂ -COO ⁻ (alkilobetaina)

* W praktyce stosuje się zwykle ich chlorowodorki: R-NH₂·HCl.

Tabela 12.17. Wybrane kolektory chelatujące typu O-O

Kolektor	Wzór	Przykłady
Pochodne kwasu węglowego (kwasy tłuszczowe)	R-COOH	kwas oleinowy (olej talowy), linolowy, linolenowy, stearynowy
Pochodne kwasu siarkowego (siarczany)	R-O-SO ₃ H	dodecylosiarczan
Pochodne kwasu siarkowego (sulfoniany)	R-SO ₃ H	dodecylosulfonian
Pochodne kwasu fosforowego (fosforany)	(RO) ₂ -P(O)-OH	kwas dwualkilofosforowy
Pochodne kwasu fosfonowego (fosfoniany, difosfoniany)	(RO)-(R)P(O)-OH R-(PO ₃ H ₂) ₂ (difosfonian)	kwas dwualkilofosfonowy, Flotol-7, 9 (kwas 1-hydroksyalkilideno-1,1-difosfonowy)
Pochodne kwasu fosfinowego (fosfiniany)	(R) ₂ -P(O)-OH	kwas dwualkilofosfinowy
Nitrozofenylohydroksyloamina (sól amonowa)	(Ar-N(O ⁻)-N=O)NH ₄	kupferron
Salicyloaldehyd	OH-Ar-CHO	salicyloaldehyd
Nitrozonaftole	ON-Ar-OH	α-nitrozo-β-naftol, β-nitrozo-α-naftol
Nitrozofenole	R-(OH)Ar(OH)-NO	nitrozoalkilorezorcynol
Barwniki organiczne		alizaryna i jej pochodne
Kwasy hydroksamowe	R-CO-NH-OH	kwas benzohydroksamowy, hydroksamian oktylowo-potasowy, IM-50 (C7-C9)

Tabela 12.18. Wybrane kolektory chelatujące typu S-S






Kolektor	Wzór	Przykłady
Ditiowęglany (ksantogeniany)		ksantogenian etylowo-potasowy (R-OCSSK)
Trójtiowęglany (tioksantogeniany)		
Ditiofosforany		aerofloaty ((RO) ₂ P(=S)-SK)
Ditiofosfiniany		aerofiny
Ditiokarbaminiany		

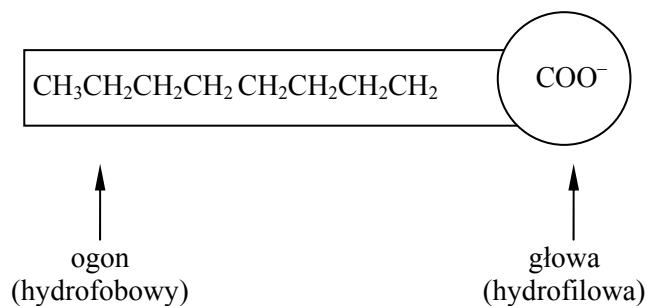
Tabela 12.19. Wybrane kolektory chelatujące typu O–N

Kolektor	Wzór	Przykłady
Oksymy		α-benzoinooksym
Hydroksyoksymy (LIX-y)		LIX65N
8-hydroksychinolina i jej pochodne		8-hydroksychinolina (oksyna)

Tabela 12.20. Wybrane kolektory chelatujące typu S–N

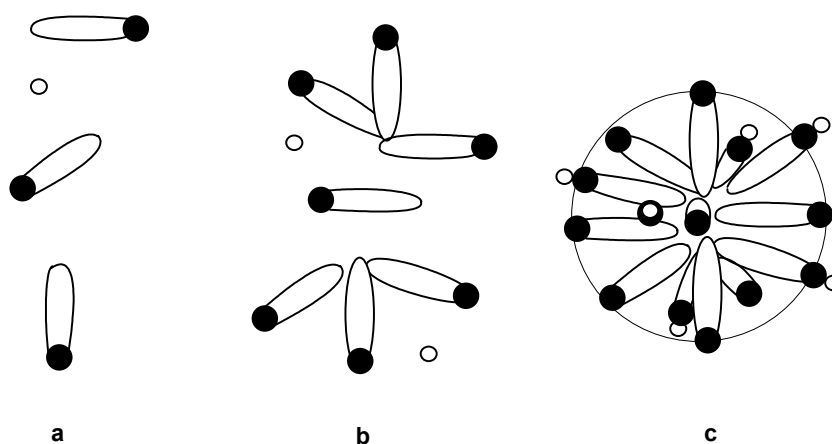
Kolektor	Wzór
Merkaptobenzotiazole	
Merkaptotidiazole	
Tiotetrahydroglioksalina	
Mono- oraz ditiokarbaminiany	
Fenylotiomocznik	

Kolektory jonowe oraz niektóre niejonowe, zwłaszcza alkohole, mają bardzo charakterystyczną budowę, gdyż składają się z części hydrofilnej, która adsorbuje się na powierzchni ziarna oraz z części hydrofobowej, która pozostaje w fazie wodnej (rys. 12.30 i 12.31).



Rys. 12.31. Schematyczna budowa kolektorów jonowych na przykładzie kwasu karboksylowego

Kolektory o dużej części hydrofobowej mogą ulegać w roztworach wodnych asocjacji. Najpierw tworzą asocjaty przedmicelarne, a następnie micelarne (rys. 12.32).



Rys. 12.32. Jony kolektora mogą występować w roztworze wodnym w postaci swobodnych jonów (a), struktur przedmicelarnych (b) oraz sferycznych micel (c). Struktury te powstają w miarę wzrostu stężenia kolektora w roztworze, symbol o oznacza jon przeciwnie naładowany w stosunku do jonu kolektora

Micelizacja występuje przy pewnym stężeniu surfaktanta, zwanym *krytycznym stężeniem micelizacji*, oznaczanym jako CMC od angielskiego określenia *critical micelle concentration*.

Wartości CMC dla wybranych kolektorów anionowych, kationowych i amfoterycznych przedstawiono w tabelach 12.21–12.23.

Tabela 12.21. Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wybranych kolektorów anionowych w temperaturze pokojowej (dane według Mishry, 1988)

Surfaktant anionowy	CMC (kmol/m ³)
Kaprylan sodu, C ₈ H ₁₇ COONa	3,5·10 ⁻¹
Kaprynian sodu, C ₁₀ H ₂₁ COONa	9,4·10 ⁻²
Laurynian sodu, C ₁₂ H ₂₅ COONa	2,6·10 ⁻²
Mirystynian sodu, C ₁₄ H ₂₉ COONa	6,9·10 ⁻³
Palmitynian sodu, C ₁₆ H ₃₃ COONa	2,1·10 ⁻³
Stearynian sodu, C ₁₈ H ₃₇ COONa	1,8·10 ⁻³
Elaidynian sodu, trans-C ₁₇ H ₃₃ COONa	1,4·10 ⁻³
Oleinian sodu, cis-C ₁₇ H ₃₃ COONa	2,1·10 ⁻³
Dodecylosiarczan sodu, C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	8,2·10 ⁻³
Dodecylosulfonian sodu, C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	9,8·10 ⁻³
Dodecylobenzenosulfonian sodu, C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	1,2·10 ⁻³

Tabela 12.22. Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wybranych kolektorów kationowych (według Smitha, 1988), *m* = liczba grup CH₂ w rodniku węglowodorowym R

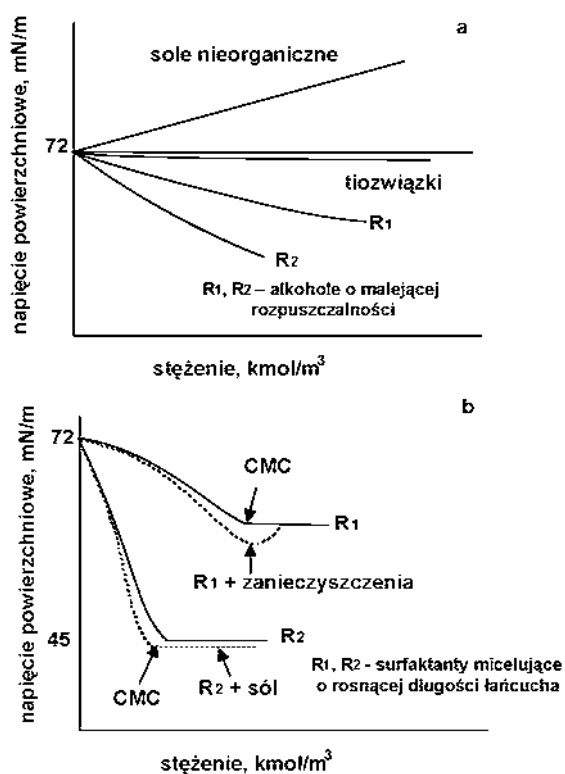
Surfaktant kationowy	Temperatura °C (K)	CMC, kmol/m ³
Chlorki n-alkiloamoniowe (R-NH ₃ Cl)	30 (303)	log CMC = 1,31±0,270 <i>m</i>
Chlorek N,N-dimetylo-n-dialkiloamoniowy, R ₂ (CH ₃)-N-CH ₃ Cl	30 (303)	log CMC = 2,78±0,544 <i>m</i> (<i>m</i> = 8, 10, 12)
Bromek N,N,N-trimetylo-n-alkiloamoniowy, R(CH ₃) ₂ -N-CH ₃ Br	25(60) (298)(333)	log CMC = 1,98±0,311 <i>m</i> (<i>m</i> = 8 ÷ 16)
Chlorek N-(n-alkil)-propyl-1,3-diammoniowy, R(H) ₂ -(CH ₂) ₃ NH ₃ Cl	25 (298)	log CMC = 1,72±0,295 <i>m</i> (<i>m</i> = 10÷16)
Bromek alkilopirydyny	30 (303)	log CMC = 1,70±0 <i>m</i> (<i>m</i> = 10÷16)

Tabela 12.23. Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wybranych kolektorów amfoterycznych (według Smitha, 1988)

Surfaktant amfoteryczny	Tempertura °C (K)	CMC, kmol/m ³
Diheptanoylofosfatidylcholina	25 (298)	1,4·10 ⁻³
Dioctanoylofosfatidylcholina	25 (298)	2,7·10 ⁻⁴
Didecanoylofosfatidylcholina	25 (298)	5,0·10 ⁻⁶
Dihepalmitoylofosfatidylcholina	25 (298)	4,7·10 ⁻¹⁰
Kwas N-dodecylo-2-aminopropionowy	40 (313)	1,65·10 ⁻³
N, N-dimetylo-N-(3 sulfopropylododecyloamina	30 (303)	3,6·10 ⁻³
C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃) ₂ -N ⁺ -CH ₂ -COO ⁻	30 (303)	1,7·10 ⁻³

Micelle jonogennych kolektorów nie są zbiorem tylko jonów. Badania i obliczenia wskazują, że przeciętnie 45% uczestników miceli jest trwale związana z przeciwjonami (Drzymała, 1990, Dutkiewicz, 1998), dlatego w warstwach adsorpcyjnych kolektorów jonogennych wykrywa się obecność zarówno jego jonów, jak i cząsteczek, np. jony oleinianowe i oleinianu sodu. Zwiększanie stężenia soli nieorganicznych w roztworze powoduje wzrost liczby cząsteczek niezdisocjowanych w micelach i warstwach adsorpcyjnych.

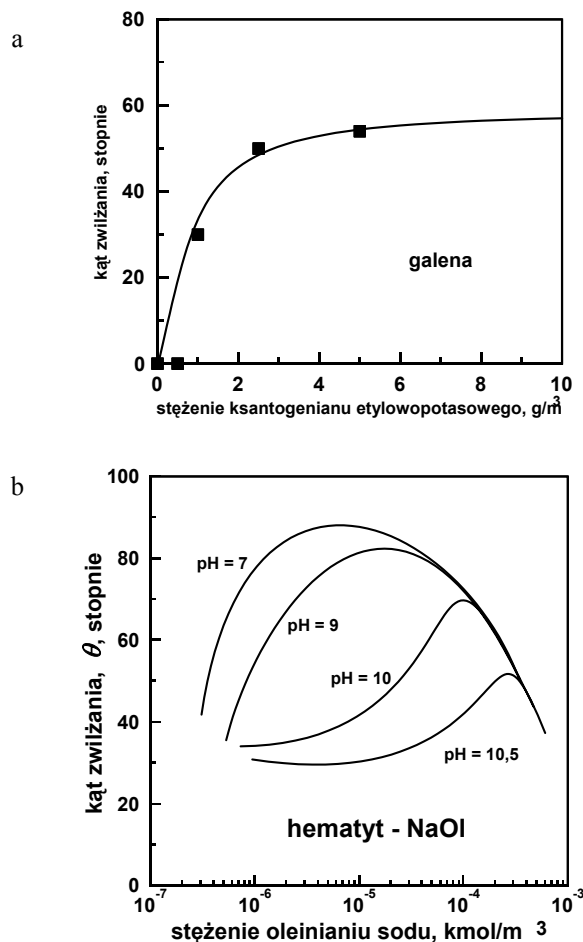
Jonogenne kolektory micelujące łatwo ulegają adsorpcji na granicy faz woda–powietrze (rys. 12.33). Do micelujących kolektorów należą oleiniany, siarczany, sulfoniany i inne kolektory anionowe, kationowe i amfoteryczne. Do niemicelujących, i jednocześnie nie ulegających adsorpcji na granicy fazowej woda–powietrze należą tiozwiązki, w tym ksantogeniany. Różnice w zdolności do micelizacji biorą się stąd, że do micelizacji potrzebna jest większa liczba grup $-CH_2-$ w łańcuchu węglowodorowym, zwykle 10 i więcej grup, podczas gdy ksantogeniany mają ich od 1 do około 9.



Rys. 12.33. Zmiana napięcia powierzchniowego roztworów wodnych w obecności kolektorów niemicelizujących (a) oraz micelizujących (b). Dla porównania pokazano również zmianę napięcia powierzchniowego wody w obecności soli nieorganicznych i alkoholi (według Leji, 1982)

Obniżenie napięcia powierzchniowego przez kolektory powierzchniowo-czynne nie wynika ze zwykłego mieszania się dwóch substancji, czyli wody o napięciu powierzchniowym 72,8 mN/m i kolektora organicznego o wartości napięcia od 25 do 35 mN/m, lecz ze znacznej adsorpcji jonów lub cząsteczek hydrofobowych na granicy faz woda–powietrze. Znaczna adsorpcja jonów kolektora na granicy z powietrzem powoduje, że napięcie powierzchniowe roztworu wodnego kolektora staje się równe napięciu powierzchniowemu czystego (bezwodnego) kolektora już w pobliżu jego CMC, co zwykle odpowiada monowarstwie kolektora na granicy fazowej.

Zachowanie się kolektorów na granicy z powietrzem jest odmienne niż soli nieorganicznych, gdyż napięcie powierzchniowe wodnych roztworów tych soli, po niewielkiej obniżce (rys. 12.20a), rośnie wraz ze stężeniem (rys. 12.33a).



Rys. 12.34. Zmiana hydrofobowości (kąta zwilżania) ziarn mineralnych w zależności od stężenia kolektora: a – kolektor niemielujący (Wark i Cox, 1934, Gaudin, 1963), b – kolektor ulegający micelizacji (według danych pomiarowych Yapa i współ., 1981)

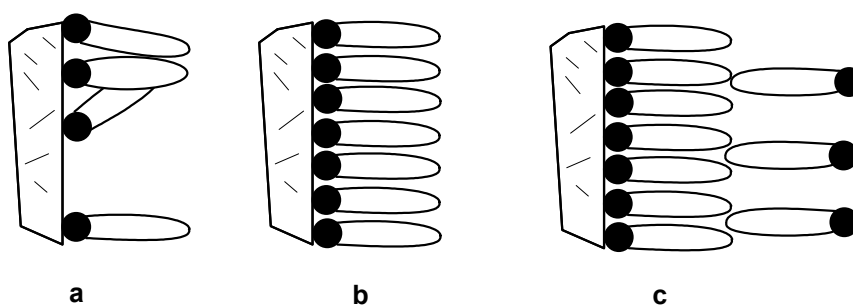
Zdolność do asocjacji wpływa także na zachowanie się kolektorów podczas ich adsorpcji na powierzchni mineralnej. Dla kolektorów nie ulegających micelizacji kąt zwilżania rośnie ze stężeniem kolektora i osiąga pewną stałą wartość (rys. 12.34a), która jest charakterystyczna dla danego łańcucha węglowodorowego (tab. 12.24). W tabeli 12.24 podano maksymalne kąty zwilżania dla różnych niemielujących kolektorów.

Tabela 12.24. Maksymalny kąt zwilżania dla różnych kolektorów o łańcuchu etylowym i butylowym.
Dla innych łańcuchów wartości kąta zwilżania podano u dołu tabeli (według danych zebranych przez Gaudina, 1963)

Kolektor	Długość łańcucha*	
	etyl	butyl
Ditiokarbaminian	60	77
Merkaptan	60	74
Ksantogenian	60	74
Ditiofosforan	59	76
Tritiowęglan	61	74
Monotiowęglan	61	73

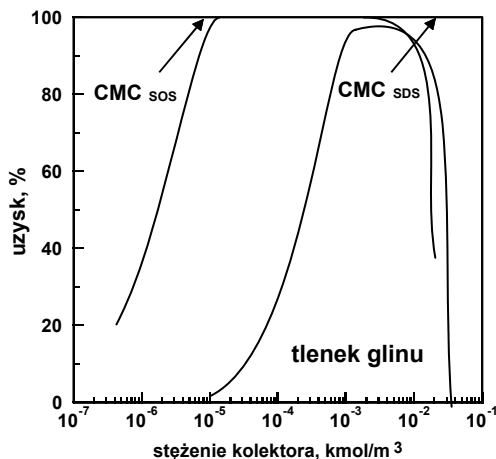
* Dla łańcucha metylowego (C_1) $\theta \cong 50^\circ$, propylowego (C_3) 68° , C_5 78° , C_6 81° , dla dalszych około 90° , a dla C_{16} 98° (Aplan i Chander, 1988).

W przypadku kolektorów długołańcuchowych łatwo ulegających asocjacji kąt zwilżania po osiągnięciu maksimum zaczyna spadać (rys. 12.34), gdyż zachodzi adsorpcja drugiej warstwy na istniejącej już warstwie pierwszej (rys. 12.35). W drugiej warstwie jon kolektora adsorbują się częścią hydrofobową na hydrofobowej części kolektora w pierwszej warstwie.



Rys. 12.35. Adsorpcja kolektora jonowego na powierzchni mineralnej z utworzeniem hemimicel (a), monowarstwy (b) i drugiej warstwy prowadzącej do hydrofilności (c)

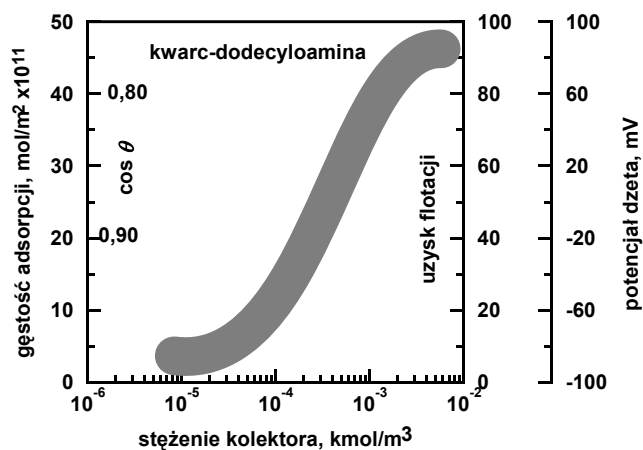
Należy jednak zauważyć, że nie zawsze obserwuje się korelację pomiędzy CMC a początkiem spadku flotowalności (rys. 12.36).



Rys. 12.36. Przykład braku ilościowej korelacji pomiędzy CMC a flotowalnością (według Freunda i Dobiasa, 1995).

SOS – oktylosiarczan sodu, SDS – dodecylosiarczan sodu

Obserwuje się natomiast zupełnie dobrą zgodność pomiędzy flotacją a adsorpcją, hydrofobowością i innymi cechami układów flotacyjnych (rys. 12.37).



Rys. 12.37. Flotacja ziarn wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kolektora w układzie i jest proporcjonalna do adsorpcji kolektora oraz hydrofobowości wywołanej adsorpcją.

O adsorpcji kolektora świadczy również wzrost potencjału dzeta ziarn (według danych Fuerstenaua i współ., 1964 oraz Fuerstenaua i Urbiny, 1988), pH = 6–7

Adsorpcja kolektorów, a także wszystkich innych związków, może zachodzić w różnym stopniu na dowolnej granicy fazowej, w tym na granicach fazowych ważnych dla flotacji, tj. ciało stałe–woda, ciało stałe–gaz oraz woda–gaz. Adsorpcję na dowolnej granicy fazowej określa w sposób ogólny równanie Gibbsa. Wywodzi się ono z termodynamiki oraz przyjęcia, że dla układów dwufazowych wyróżnić można obszar czystych faz, nazwijmy je α i β , oraz obszar przejściowej fazy powierzchniowej σ , znajdującej się między fazami granicznymi. Całkowita energia wewnętrzna U każdej z faz układu będzie sumą poszczególnych form energii:

$$U^\alpha = TS^\alpha - pV^\alpha + \Sigma\mu n^\alpha, \quad (12.27)$$

$$U^\beta = TS^\beta - pV^\beta + \Sigma\mu n^\beta, \quad (12.28)$$

$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma A + \Sigma\mu n^\sigma, \quad (12.29)$$

czyli sumy energii cieplnej TS , pracy objętościowej pV , energii powierzchniowej γA , a także energii chemicznej $\Sigma\mu n$.

W równaniach:

α, β, σ – faza,

T – temperatura w skali Kelvina,

S – entropią,

p – ciśnienie,

V – objętość,

γ – energia międzyfazowa,

A – powierzchnia międzyfazowa,

μ – potencjał chemiczny,

n – liczba moli cząsteczek lub jonów danej substancji.

Symbol Σ oznacza, że energia chemiczna jest sumą energii wszystkich indywiduów chemicznych.

Obszar przejściowy (powierzchniowy σ) zawiera indywidua chemiczne znajdujące się zarówno w fazie α jak i β . Aby pominąć udział form chemicznych z faz α i β , w obszarze międzyfazowym σ w takich ilościach, w jakich znajdują się one w głębi faz α, β , do obliczania nadmiarowej energii wewnętrznej U_s obszaru międzyfazowego należy od całkowitej energii obszaru przejściowego odjąć energie tych faz α, β . Wtedy otrzymuje się zależność

$$U_s = TS_s + \gamma A + \Sigma\mu n_s. \quad (12.30)$$

Różniczka zupełna równania (12.30) ma postać

$$dU_s = TdS_s + S_s dT + \gamma dA + Ad\gamma + \Sigma\mu dn_s + \Sigma n_s d\mu. \quad (12.31)$$

Z termodynamiki wynika, że gdy następuje niewielka i odwracalna zmiana w fazie powierzchniowej σ , wtedy

$$dU_s = TdS_s + \gamma dA + \Sigma\mu dn_s, \quad (12.32)$$

co oznacza, że reszta członów z równania (12.30) musi spełnić zależność

$$S_s dT + Ad\gamma + \Sigma(n_i d\mu_i)_s = 0, \quad (12.33)$$

a dla procesów zachodzących w stałej temperaturze T oraz wiedząc, że $\Gamma = (n_i)_s/A$ otrzymujemy zależność

$$(d\gamma)_T = (-\Sigma\Gamma_i d\mu_i)_T. \quad (12.34)$$

Zależność (12.34) jest ogólnym i jednocześnie dokładnym równaniem opisującym stan granicy faz i jest nazywane *równaniem Gibbsa*. Uwzględniając, że potencjał chemiczny μ jest określaną zależnością

$$d\mu_i = RT d \ln a_i, \quad (12.35)$$

w której a jest aktywnością danej formy chemicznej, równanie Gibbsa przekształca się do

$$(d\gamma)_T = -RT \Sigma\Gamma_i d(\ln a_i)_T = (-RT \Sigma\Gamma_i da_i/a_i)_T. \quad (12.36)$$

Równanie Gibbsa wiąże ze sobą trzy parametry: adsorpcję (dokładniej nadmiar powierzchniowy Γ), aktywność (lub stężenie c , gdyż $a = fc$, gdzie f jest współczynnikiem aktywności) form chemicznych w roztworze (a) oraz energię międzyfazową γ .

Dalsze przekształcanie równania Gibbsa jest możliwe, gdy weźmie się pod uwagę dodatkowe dane o obszarze międzyfazowym, np. dysocjacyjne właściwości cząsteczek, ułożenia jonów czy cząsteczek w obszarze międzyfazowym, czy też ich wzajemne oddziaływania. Na przykład zamiany energii międzyfazowej w wyniku adsorpcji potencjałotwórczych jonów H^+ i OH^- na tlenkach przy stałym stężeniu innych jonów pochodzących od rozpuszczonej soli (w celu utrzymania stałej siły jonowej roztworu) i przy stałej temperaturze opisuje równanie podane przez de Bruyna i Agara, 1962

$$d\gamma = 2,303RT(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) d(\text{pH}) = 2,303RT\sigma_0 d(\text{pH}). \quad (12.37)$$

Po związaniu pH z potencjałem elektrycznym równanie to można przekształcić w krzywą elektrokapilarną Lippmanna. Równanie Lippmanna można wprost wyprowadzić z równania Gibbsa (Davis i Rideal, 1963).

Z kolei zmianę energii międzyfazowej w wyniku zmiany stężenia soli (c_{soli}) w roztworze o stałej temperaturze i pH opisuje równanie (Ratajczak, 2001)

$$\left(\frac{d\gamma}{d \log c_{\text{soli}}} \right)_{\text{pH}} = -2,303RTF^{-1} \left(\frac{\sigma_+}{z_+} - \frac{\sigma_-}{z_-} \right), \quad (12.38)$$

w którym:

σ_0 – ładunek powierzchniowy,

σ_+ – wg Lyklemey (1972) cząstkowy dodatni ładunek powierzchniowy ($\sigma_0 = -\sigma_+ + \sigma_-$)

σ_- – ujemny cząstkowy ładunek powierzchniowy,

z – liczby dodatnie wskazujące wartościowość jonów.

Zmianę pH w wyniku zmiany stężenia soli przy stałym ładunku powierzchniowym i stałej temperaturze określa zależność Esina–Markova (Lyklema, 1972)

$$\left(\frac{d\text{pH}}{d \log a} \right)_{\sigma_0} = \beta, \quad (12.39)$$

w której:

β – wartość stała.

Równanie Gibbsa jest także spełnione przez zależność Szyszkowskiego opisującą zależność pomiędzy zmianą energii międzyfazowej π odniesioną do energii czystego rozpuszczalnika γ_0 od stężenia adsorbującej się substancji w roztworze (Koopal, 1992)

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = RT \Gamma_m \ln (1 + x_i K_{il}^P). \quad (12.40)$$

Jest to jedna z wielu postaci równania, podanego przez Szyszkowskiego jako zależność empiryczna, która okazała się równaniem spełniającym zależność Gibbsa, w którym:

γ_0 – energia międzyfazowa rozpuszczalnika,

γ – energia międzyfazowa roztworu o danym stężeniu substancji powierzchniowo czynnej podanej w postaci ułamka molowego x ,

Γ_m – stała odpowiadająca kompletnej monowarstwowej adsorpcji,

K_{il}^P – stała równowagi termodynamicznej dla reakcji powierzchniowej

x_i – ułamek molowy

$$(l)^s + i = l + (i)^s, \quad (12.41)$$

gdzie:

l – molekula rozpuszczalnika,

i – molekula składnika ulegającego adsorpcji,

s – powierzchnia.

Dla takiej reakcji stała równowagi, w której stężenie wyraża się za pomocą ułamka molowego x , ma postać

$$K_{il}^P = \left(\frac{x_l x_i^s}{x_i x_l^s} \right) \left(\frac{f_l f_i^s}{f_i f_l^s} \right), \quad (12.42)$$

gdzie f to współczynniki aktywności.

Od strony termodynamicznej stała równowagi wyraża się zależnością

$$K_{il}^P = \exp \left[\frac{A_i^0 (\gamma_l^0 - \gamma_i^0)}{RT} \right], \quad (12.43)$$

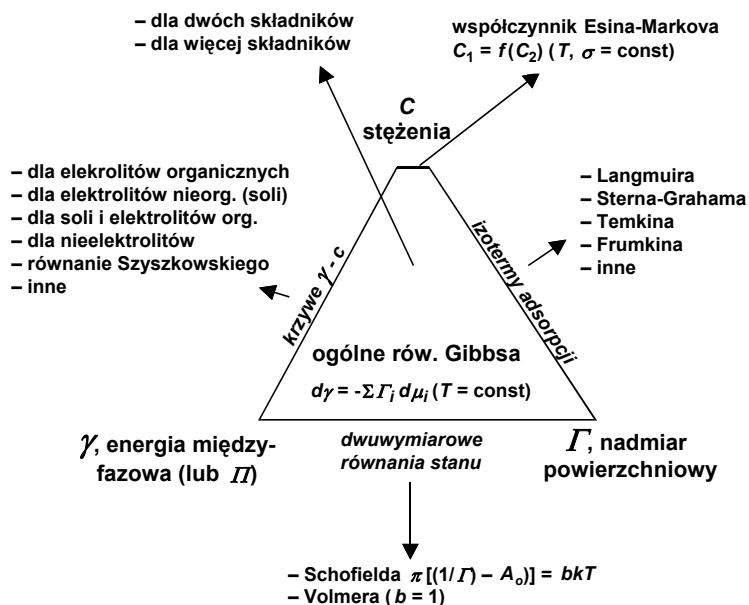
gdzie:

A_i^0 – powierzchnia zajmowana przez 1 mol dla adsorpcji monowarstwowej,

γ^0 – napięcie powierzchniowe czystej substancji.

Można zatem stwierdzić, że wyrażenie na stałą równowagi reakcji dla adsorpcji monowarstwowej jest pomostem pomiędzy równaniami Szyszkowskiego oraz Gibbsa.

Z opisanych dotychczas zależności widać, że równania wywiedzione z zależności Gibbsa wiążą ze sobą dwa z trzech parametrów (c , γ , Γ), aby ostatecznie wyznaczyć ten trzeci. Dlatego równania gibbsowskie można podzielić, jak to pokazano na rysunku 12.38, na trzy rodziny: zależności wiążące adsorpcję ze stężeniem $\Gamma = f(c)$, czyli *izotermy adsorpcji* (w skrócie izotermy Γ - c), zmianę energii międzyfazowej ze stężeniem (krzywe γ - c) oraz zmiany energii międzyfazowej od adsorpcji (krzywe γ - Γ lub częściej krzywe $\pi = \gamma - \gamma_0 = f(\Gamma)$).



Rys. 12.38. Centralna rola ogólnego równania Gibbsa w opisie zależności między stężeniem adsorbentu c , jego adsorpcją Γ i energią międzyfazową γ oraz miejsce innych równań opartych na zależności Gibbsa

Krzywe γ - c stosuje się w mineralurgii do wyjaśniania wpływu różnych czynników (kolektora, spieniacza, soli itp.) na stan energetyczny granic fazowych do ewentualnego obliczania hydrofobowości lub jej zmiany. Krzywe $\pi = \gamma - \gamma_0 = f(\Gamma)$ także są użyteczne w mineralurgii i noszą nazwę równań stanu. Odpowiednik równania Langmuira czy Szyszkowskiego dla adsorpcji monomolekularnej substancji adsorbującej

się bez dodatkowych oddziaływań, będący zgodny z równaniem Gibbsa dla adsorpcji w stałej temperaturze, ma postać

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = -RT \Gamma_m \ln(1 - x_i^s) \text{ lub } = -kT \Gamma_m \ln(1 - \Gamma_i/\Gamma_m), \quad (12.44)$$

gdzie Γ_{\max} jest gęstością adsorpcji przy całkowitym monowarstwowym pokryciu powierzchni.

Równanie to dotyczy adsorpcji „na sztywno”, tzn. adsorpcji indywidualnych chemicznych nie zmieniających miejsca adsorpcji. Dla mobilnych adsorbatów stosuje się inne równania i mogą to być równania empiryczne (Schofielda i Rideala lub Vomera (Jaycock i Parfitt, 1981) lub połączone równania empiryczne i Gibbsa, które zwykle wprowadzają do niego informacje o warunkach adsorpcji (Davis i Rideal, 1963).

Najprostszą izotermą adsorpcji jest zależność Langmuira. Opisuje ona równomierną adsorpcję prowadzącą do monowarstwowego pokrycia, przy czym brak jest oddziaływań między sorbującymi się cząsteczkami na powierzchni. Izotermę Langmuira można także wyprowadzić ze stałej równowagi reakcji, przy czym jednocześnie spełnia ona równanie Gibbsa. Izoterma Langmuira ma postać

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{\max} x_i K_{i1}^P}{1 + x_i K_{i1}^P}, \quad (12.45)$$

gdzie K jest stałą równowagi reakcji adsorpcji.

W literaturze istnieje wiele izoterm adsorpcji opisujących zależność stężenia zaadsorbowanych form od ich stężenia w roztworze. Są to zarówno bardziej złożone izotermy adsorpcji, w których uwzględnia się różne oddziaływania między sorbującymi się formami, jak i izotermy uproszczone. Do uproszczonych izoterm Langmuira można zaliczyć izotermę Sterna–Grahama. Powstaje ona przy założeniu, że stężenie substancji ulegającej adsorpcji jest w roztworze małe ($1 > xK^P$) i ma postać (Hunter, 1987)

$$\Gamma_i = 2rc \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right), \quad (12.46)$$

w której:

Γ_i – adsorpcja, mol/cm²,

ΔG_{ads}^0 – standardowy potencjał termodynamiczny ($\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln K_{ij}$),

r – promień zaadsorbowanego jonu przeciwnego,

c – liczba moli par jonów na cm³ roztworu.

Przy przekształcaniu równania Langmuira w równanie Sterna–Grahama uzależnia się Γ_{\max} od rozmiarów adsorbowanych jonów r .

Istnieje jeszcze wiele innych izoterm adsorpcji. Są to izotermy Freundlicha, BET (Adamson, 1967), Temkina (Davis i Rideal, 1963), Frumkina (Leja, 1982) i wiele innych (Jaycock i Parfitt, 1981). Dokładniejsze ich omówienie można znaleźć w innych źródłach.

Adsorpcja kolektora na powierzchni mineralnej lub innej granicy fazowej może nastąpić w wyniku działania różnorodnych sił. W celu ich opisu sięga się do znanych pojęć z chemii dotyczących wiązań i oddziaływań chemicznych. W próżni mogą zajść wiązania jonowe, kowalencyjne, koordynacyjne, metaliczne oraz oddziaływania van der Waalsa. W roztworach wodnych dodatkowo mogą zajść takie oddziaływania, jak wiązania wodorowe, oddziaływania elektryczne pomiędzy naładowaną powierzchnią a całkowicie lub częściowo uwodnionymi jonami w roztworze oraz oddziaływania hydrofobowe, wynikające z odmiennej struktury wody przy hydrofobowej powierzchni i ze struktury jonów lub cząsteczek ulegających oddziaływaniom z powierzchnią, a mających tendencję do asocjacji. Dlatego ogólny pełny zapis energii związanej z adsorpcją jonów, cząsteczek, ich asocjatów, a nawet obiektów koloidalnych na granicy fazowej, ma postać

$$\Delta G_{\text{ad}}^0 = G_{\text{adsorpcji chemicznej}}^0 + G_{\text{adsorpcji fizycznej}}^0 + (\Delta G_{\text{wiązań wodorowych}}^0) \quad (12.47a)$$

lub bardziej dokładnie

$$\Delta G_{\text{ad}}^0 = \{(\Delta G_{\text{chem}}^0 + \Delta G_{\text{chel}}^0)\} + \{\Delta G_{\text{Waals}}^0 + \Delta G_{\text{elek}}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{hydrofob}}^0\} + \{\Delta G_{\text{wodor}}^0\}, \quad (12.47b)$$

gdzie:

ΔG_{ad}^0 – potencjał termodynamiczny Gibbsa adsorpcji,

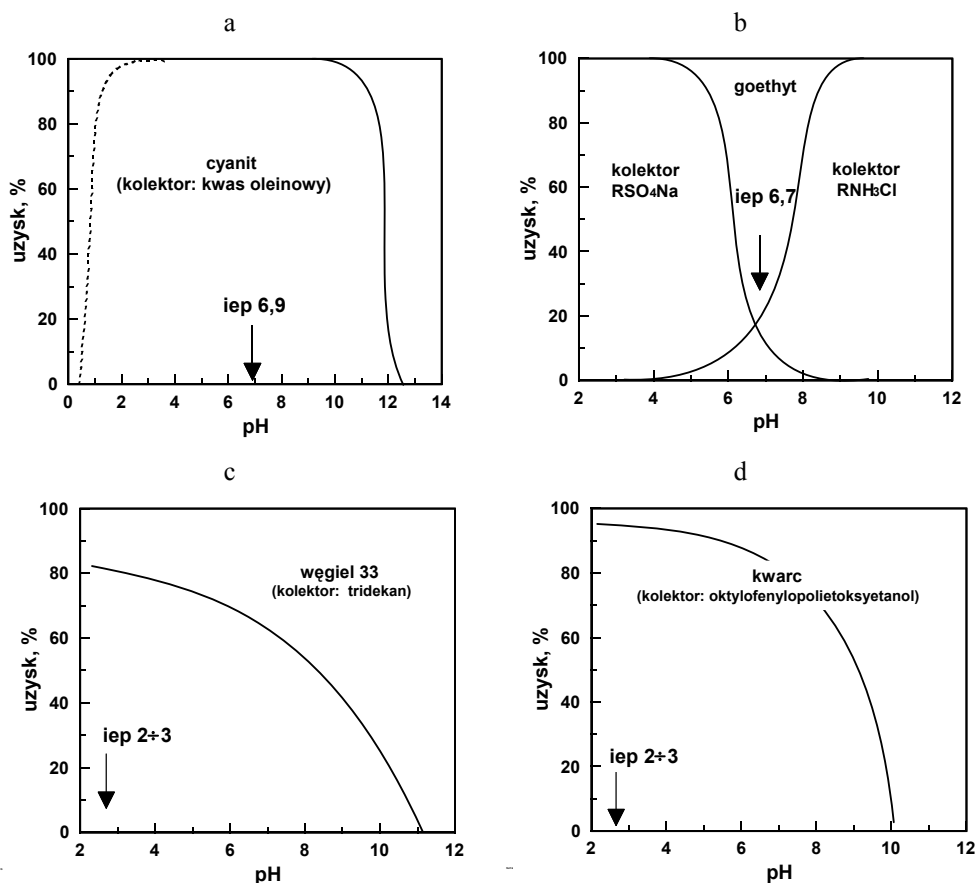
$\Delta G_{\text{chem}}^0 + \Delta G_{\text{chel}}^0$ – potencjał termodynamiczny Gibbsa opisujący wpływ wiązań chemicznych prostych ΔG_{chem}^0 , a także koordynacyjnych prowadzących do struktur chelatujących,

$\{\Delta G_{\text{Waals}}^0 + \Delta G_{\text{elek}}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{hydrofob}}^0\}$ – potencjał termodynamiczny Gibbsa adsorpcji fizycznej składającej się z oddziaływań van der Waalsa ($\Delta G_{\text{Waals}}^0$), oddziaływań elektrycznych (ΔG_{elek}^0), oddziaływań asocjujących grup CH_2 z łańcuchów węglowodorowych ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0$) oraz oddziaływań hydrofobowych $\Delta G_{\text{hydrofob}}^0$. Ostatni człon opisuje wpływ wiązań wodorowych.

Należy dodać, że oddziaływania van der Waalsa składają się z trzech innych oddziaływań, mianowicie, dyspersyjnych (Londona), indukcji (dipole wyindukowane Debye'a) i orientacji (dipole trwałe Keesoma) (Laskowski, 1969).

Ta różnorodność możliwych sił adsorpcyjnych powoduje, że procesy sorpcji i flotacji są skomplikowane i mogą zachodzić, jak to pokazano na rysunku 12.39, w sposób założony. W przypadku jonowych kolektorów dominują trzy mechanizmy: jonowy (elektrostatyczny, sorpcja fizyczna), chemiczny i van der Waalsa (adsorpcja fizyczna). Adsorpcja siłami wiązań chemicznych charakteryzuje się tym, że flotacja jest najlepsza w okolicy pzc (rys. 12.39a). Elektrostatyczny mechanizm jest charakterystyczny dla substancji, które nie mogą tworzyć wiązań chemicznych z kolektorami, np. we flotacji z kolektorami anionowymi, które hydrofobizują minerały tylko do

punktu izoelektrycznego, z kolektorami kationowymi natomiast powyżej iep (rys. 12.39b). Czysty mechanizm elektrostatyczny występuje przy niskich stężeniach kolektora. Przy wyższych stężeniach, oprócz elektrostatycznej, adsorpcja zaczyna zachodzić także dzięki sorpcji siłami van der Waalsa lub chemicznymi. Wtedy wpływ ładunku elektrycznego powierzchni na flotację staje się złożony.



Rys. 12.39. Przykłady dominacji różnych mechanizmów adsorpcji prowadzących do flotacji w zależności od pH i położenia punktu izoelektrycznego substancji mineralnej:
 a – adsorpcja chemiczna oleinianu (10^{-4} M) na glinokrzemianie cyanicie (jego flotacja jest najwyższa w pobliżu iep) (Choi i Oh, 1965), b – adsorpcja fizyczna (elektrostatyczna) dodecylosiarczanu (10^{-3} M) na goeitycie (jego flotacja zachodzi tylko do iep, a w przypadku dedecyloaminy powyżej iep) (Iwasaki i współ., 1960), c – adsorpcja siłami van der Waalsa apolarnego oleju na węglu (jego flotacja zachodzi w pobliżu iep i spada wraz ze wzrostem ładunku elektrycznego powierzchni) (Stachurski i Michałek, 1986), d – adsorpcja kolektora niejonowego polimerowego ($1,6 \cdot 10^{-4}$ M, 10 jednostek etoksy) wiązaniami wodorowymi na kwarcu (flotacja jest proporcjonalna do liczby niezdisocjowanych powierzchniowych grup $-OH$, których maksimum jest przy iep) (Doren i współ., 1975)

niezdysocjowanych powierzchniowych grup –OH, których maksimum jest przy iep)
(Doren i współ., 1975)

Kolektory niejonowe ulegają adsorpcji na powierzchniach mineralnych, a potem powodują flotację przede wszystkim dzięki siłom van der Waalsa, a zwłaszcza siłom dyspersyjnym Londona (rys. 12.39c). Adsorpcja taka zachodzi najlepiej na hydrofobowych substancjach i powoduje dodatkowy wzrost hydrofobowości ziarn, co znacznie przyspiesza flotację. Inne niejonowe kolektory flotują ziarna mineralne dzięki wiązaniom wodorowym (rys. 12.39d).

Znając mechanizm adsorpcji oraz wielkość adsorpcji od stężenia kolektora w wodzie można obliczyć, na podstawie odpowiedniej izotermy adsorpcji, potencjał termodynamiczny adsorpcji ΔG_{ads} , a następnie wykorzystać go do przewidywania wyników oraz selektywności flotacji. W tabeli 12.25 podano wartości ΔG_{ads} dla różnych minerałów i kolektorów według izotermy Grahama–Sterna, która jest uproszczoną formą izotermy Langmuira (Hunter, 1989)

Tabela 12.25. Potencjały termodynamiczne adsorpcji ΔG_{ads} obliczone z izotermy Grahama–Sterna oraz stężenia kolektora (C_T), przy którym następuje adsorpcja wynosząca $1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, $r = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (według Dobiasa, 1995)

Minerał	Kolektor	Stężenie kolektora C_T kmol/m ³	ΔG_a kJ/mol
Fluoryt	tetradecylosiarczan sodu	$4 \cdot 10^{-5}$	–26,3
Fluoryt	laurynian sodu	$6 \cdot 10^{-5}$	–25,4
Kalcyt	dodecylosulfonian sodu	$2 \cdot 10^{-4}$	–22,4
Fluoryt	dodecylosulfonian sodu	$3 \cdot 10^{-4}$	–21,4
Szelit	dodecylosulfonian sodu	$3,5 \cdot 10^{-4}$	–21,0
Kalcyt	dodecylosiarczan sodu	$7,5 \cdot 10^{-4}$	–19,2
Fluoryt	dodecylosiarczan sodu	$1 \cdot 10^{-3}$	–18,5
Fluoroapatyt	dodecylosulfonian sodu	$2 \cdot 10^{-4}$	–16,8

Z tabeli 12.25 wynika, że najsilniejsza jest adsorpcja tetradecylosiarczanu sodu na fluorycie, a najsłabsza dodecylosulfonianu sodu na fluoroapatycie.

W procesie flotacji często stosuje się mieszaniny dwóch kolektorów. Wtedy jeden z nich nazywa się *promotorem*. Niektóre promotory flotacyjne, gdy są stosowane oddzielnie, działają bardzo słabo. Synergizm wykazują dopiero w obecności właściwego kolektora. Wiele badań na temat działania promotorów flotacyjnych wykonano dla węgla (Sablík, 1998).

12.5.2. Spieniacze

Rola speniaczy w procesie flotacji polega na dyspergowaniu gazu, tworzeniu stabilnej piany oraz przyspieszaniu procesu flotacji. Spełnienie tych ról jest możliwe dzięki zdolności sorbowania się speniaczy na granicy faz woda–gaz. Sorpcji tej najczęściej towarzyszy obniżanie napięcia powierzchniowego, co pokazano na rysunku 12.40a. Wprowadzenie speniacza do roztworu powoduje zmniejszanie się wielkości pęcherzyków powietrza (rys. 12.40b).

Zmniejszanie się rozmiaru wielkości pęcherzyka jest związane ze zmniejszeniem napięcia powierzchniowego roztworu. Związek ten jest bardzo widoczny, np. przy formowaniu pęcherzyków za pomocą kapilary, gdyż wtedy zachodzi zależność

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6a\gamma_{wg}}{g(\rho_c - \rho_g)}}, \quad (12.48)$$

gdzie:

γ_{wg} – napięcie powierzchniowe roztworu wodnego speniacza,

a – średnica kapilary,

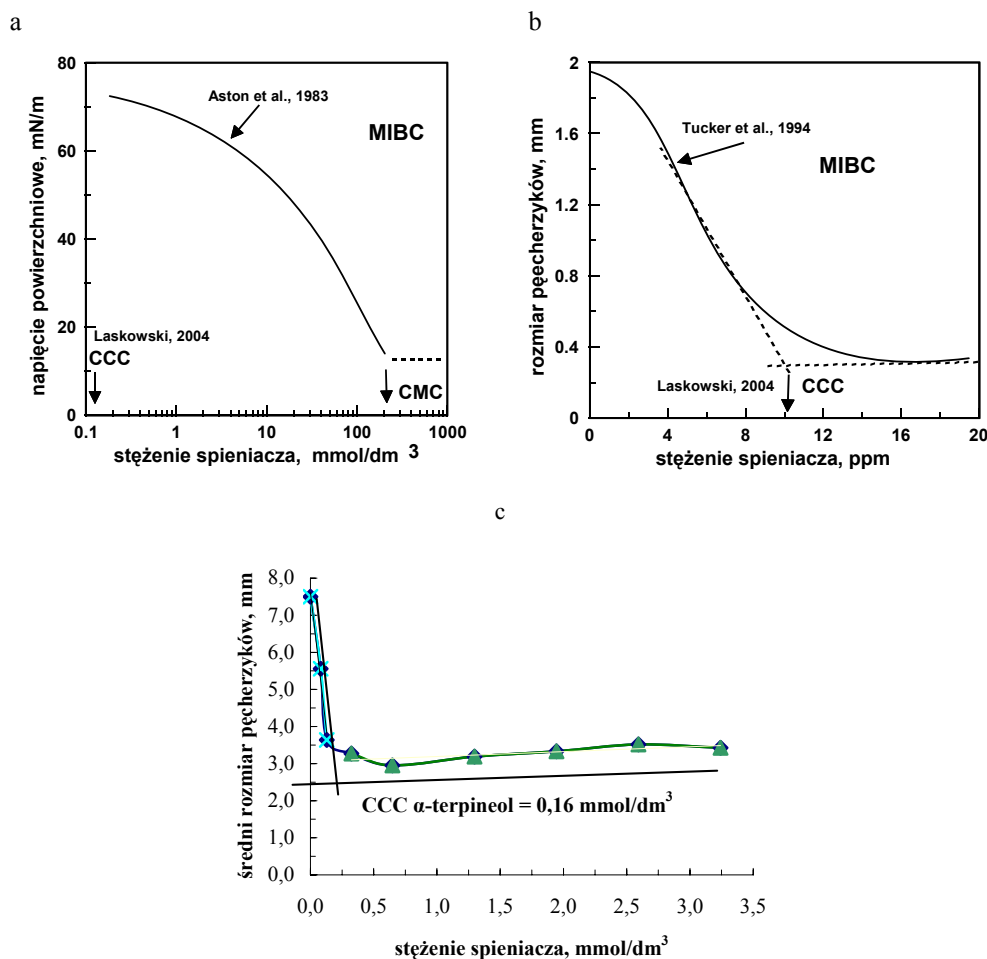
ρ_c – gęstość roztworu wodnego,

ρ_g – gęstość gazu,

g – grawitacja.

W innych metodach tworzenia pęcherzyków związek między ich wielkością a napięciem powierzchniowym jest mniej oczywisty, gdyż zmniejszanie się pęcherzyka następuje przy niezauważalnej zmianie napięcia powierzchniowego. Przykładem może być np. alkohol dwuacetonowy, który bardzo nieznacznie obniża napięcie powierzchniowe wody, a jest dobrym speniaczem podczas flotacji siarczków miedzi ksantogeanianami. Również pokazany na rysunku 12.40a,b metyloizobutylokarbinol (4-metylo-2-pentanol, MIBC) obniża napięcie powierzchniowe dopiero powyżej 0,1 mmol/dcm³, podczas gdy zmiana rozmiaru pęcherzyków otrzymywanych mechanicznie następuje przy znacznie mniejszych stężeniach. Według Laskowskiego (1998) speniacz tym lepiej dysperguje powietrze, im bardziej jego cząsteczka jest rozgałęziona. Pozwala to speniaczowi na tworzenie mniej zwartego filmu na granicy gaz–woda.

Zdyspergowane w wodzie pęcherzyki powietrza wznoszą się ku górze na powierzchnię cieczy i tam albo ulegają zniszczeniu, pękając, albo zostają na powierzchni w postaci piany. Właśnie drugą rolę, jaką pełni speniacz we flotacji, jest tworzenie stabilnej piany. Jej obecność na powierzchni roztworu wodnego w procesie flotacji jest niezbędna do utrzymywania się wyflotowanego materiału na powierzchni wody. Daje to czas na zebranie flotujących ziarn. Jednocześnie piana nie powinna być zbyt



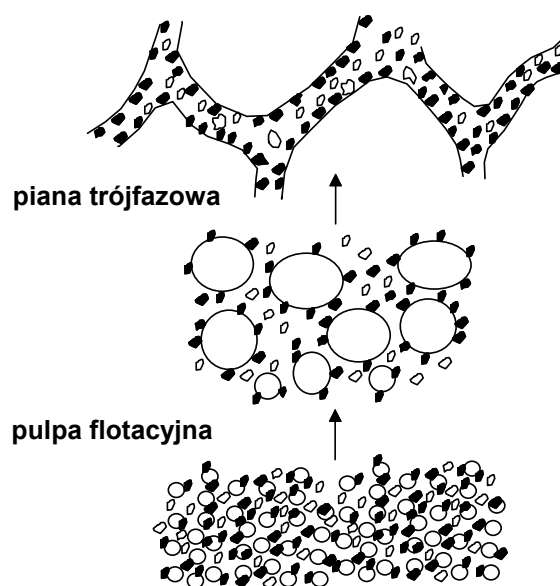
Rys. 12.40. Wpływ stężenia speniacza na właściwości układu gaz-woda na przykładzie metyloizobutylokarbinolu: a – napięcie powierzchniowe (Aston i współ., 1983), b – wielkość pęcherzyków (Tucker i współ., 1994), c – średni rozmiar pęcherzyka w pianie i CCC dla α -terpineolu (Szyszka et al., 2006)

stabilna, gdyż wtedy pojawiają się problemy z jej usunięciem, czyli z *gaszeniem piany*. Piana istnieje wtedy, gdy wokół pęcherzyków powstaje cienki film wodny o takiej strukturze, która zapobiega szybkiemu wyciekaniu wody z przestrzeni między pęcherzykami. Przeciwdziała to łączeniu się pęcherzyków, czyli ich *koalescencji*. Speniacze, sorbując się na powierzchni pęcherzyków, powodują powstawanie cienkich „szorstkich” warstw. Potwierdza to fakt, że czyste ciecze nie pienią się, gdyż wyciek wody z cienkich warstw między pęcherzykami bez speniacza nie jest niczym hamowany i dlatego koalescencja pęcherzyków następuje bardzo szybko.

Ostatnio Laskowski wraz współpracownikami (Cho and Laskowski, 2002a,b, Laskowski 2003, 2004) wprowadzili dla speniaczy pojęcie krytycznego stężenia koalescencji (CCC). Jest to minimalne stężenie speniacza, które skutecznie zapobiega koalescencji pęcherzyków w czasie flotacji. Wyznacza się je tak, jak to pokazano na rys. 12.40c. Ogólnie obserwuje się (Szyszka et al., 2008), że im większa masa molowa speniacza tym niższa jest jego wartość CCC. Dla MIBC CCC wynosi 0.11 mola/dm^3 .

Istnieją także inne wskaźniki jakości pian flotacyjnych, w tym DFI (dynamic foamability index, Malysa et al., 1978; Czarniecki et al., 1982), $J_{w, \text{eg}=25\%}$ (prędkość przenoszenia wody do piany przy 25% zawartości gazu w pianie, Moyo et al., 2007) oraz ε_{max} (maksymalne wyniesienie mechaniczne drobnych ziarn kwarcu do piany, Szyszka, 2007). Wstępne badania tych wskaźników sugerują że, z wyjątkiem DFI, są one do siebie podobne (Szyszka et al., 2008).

Piana ma budowę zależną od miejsca w komórce flotacyjnej i stopnia mieszania (rys. 12.41). Wierzchnie warstwy ulegają destrukcji, powodując pękanie pęcherzyków z powodu powolnego odwadniania, a od dołu pojawiają się ciągle nowe pęcherzyki. Górna część piany ma kształt heksagonalny. W środkowej warstwie pęcherzyki są zaokrąglone, a u dołu piany przechodzi w zawiesinę pęcherzyków w wodzie. Obecne w pianie ziarna hydrofobowe przylegają do pęcherzyków. W przestrzeni między pęcherzykami znajduje się woda, która może zawierać ziarna hydrofilne wynoszone w sposób mechaniczny do warstwy piany, a ich ilość jest wprost proporcjonalna do



Rys. 12.41. Piana flotacyjna i zmiana jej struktury wraz z położeniem w celi flotacyjnej (rysunek nie w skali)

ilości wody w pianie (Ross, 1991; Waksmundzki i inni, 1972). Obniżanie się zawartości ziarn płonnych w pianie można regulować stopniem uwodnienia piany, czyli ilością i rodzajem speniacza, oraz przez stosowanie odpowiednich zabiegów, jak na przykład przemywanie piany przez zraszanie jej od góry. Związek między pienieniem speniacza i flotacją nie jest prosty, gdyż na pienienie ma również wpływ zastosowany do flotacji kolektor, a także oddziaływania zachodzące pomiędzy speniaczem i zbieraczem. Wiele zagadnień dotyczących pian, ich stabilności i oddziaływań speniaczy z kolektorami nie jest jeszcze poznanych. Więcej informacji o pianach we flotacji można znaleźć w monografii *Frothing in flotation II* (Laskowski i Woodburn, 1998).

Jeszcze inna rola speniacza to przyspieszanie procesu flotacji. Dzieje się to dzięki obniżaniu tzw. *czasu indukcji*, to jest czasu potrzebnego do przytwierdzenia się pęcherzyka do ziarna lub czasu niezbędnego do pęknięcia i usunięcia filmu wodnego między pęcherzykiem a ziarnem. Zmniejszenie czasu indukcji wynika z tego, że dobre speniacze szybko zmieniają swoją orientację na granicy fazowej woda–gaz w chwili zderzenia się pęcherzyka z ziarnem, na którym zaadsorbowana jest cząsteczka kolektora. Aby tak było, cząsteczka speniacza musi zachowywać się na granicy fazowej jak *film gazowy*, tzn. nie podlegać asocjacji, lecz rozprzestrzeniać się równomiernie na granicy fazowej w poszczególnych etapach flotacji, od zderzenia się pęcherzyka z ziarnem, aż do utworzenia agregatu ziarno–pęcherzyk (Laskowski, 1998).

Tabela 12.26. Speniacze stosowane we flotacji
(klasyfikacja Laskowskiego, 1998 ze zmianami autora)

Grupa	Speniacz
1. Alkohole alifatyczne	
a) liniowe	od amylowego do dekanolu
b) rozgałęzione	izo-amyłowy metyloizobutylokarbinol
c) z dodatkową grupą	dwuacetonowy
2. Cykliczne	
a) proste	cyklohexanol
b) rozgałęzione	terpineol
3. Aromatyczne	
	krezole ksylenole
4. Alkoksy-węglowodory	
	1,1,3-trietoksybutan
5. Poliglikole	
	R(X) _n OH R=H lub C _n H _{2n+1} X=EO (tlenek etylenu), PO (tlenek propylenu), BO (tlenek butylenu) od 3 do 7

Jako spiniacze można używać wielu związków. Spiniacze można klasyfikować według ich właściwości lub budowy chemicznej. Według właściwości odczynnik spieniający można podzielić na: kwasowe, alkaliczne i obojętne. Jeszcze inna klasyfikacja dzieli spiniacze na: spiniacze właściwe i spiniacze-kolektory. Spiniacze właściwe dzielą się na: alkohole alifatyczne, cykliczne, aromatyczne, węglowodory z grupami etoksy, oraz spiniacze polimerowe na bazie poliglikoli (tab. 12.26). Alkohole alifatyczne zawierają od czterech do około 10 atomów węgla oraz grupę –OH. Najprostsze spiniacze to alkohole alifatyczne normalne, takie jak: pentanol, heksanol, heptanol, oktanol. Ich rozpuszczalność w wodzie maleje wraz ze zwiększaniem ciężaru cząsteczkowego. Rozpuszczalność alkoholi rośnie, gdy zawierają one dodatkowo atomy tlenu, jak w alkoholu dwuacetonowym. W przemyśle najczęściej stosuje się spiniacze rozgałęzione. Do tej grupy zalicza się metylo-izobutylo karbinol (MIBC).

Wspomniana grupa spiniaczy, działających jednocześnie jako zbieracze i spiniacze, składa się z długołańcuchowych amin, sulfonianów, siarczanów i kwasów tłuszczowych (Klimpel i Hansen, 1988). Są one stosowane do flotacji rud niesiarczkowych. Do grupy spiniaczo-zbieraczy, ale o charakterze niejonowym, można też zaliczyć alkohole proste i złożone, zwłaszcza o wysokim ciężarze cząsteczkowym i słabo nierozpuszczalne w wodzie. Gdy są one stosowane razem z innymi kolektorami, nazywane są promotorami.

Właściwości pian zależą również od obecnych w roztworze wodnym rozpuszczalnych soli. Niepublikowane badania Iskry i Laskowskiego opisane w książce Laskowskiego (1969) wykazały, że obojętne sole powodują powstawanie mniej obfitych pian o mniejszej zawartości wody. Według nich wynika to z tzw. wysalania się spiniacza na granicy fazowej pęcherzyk powietrza–woda, przez co następuje dodatkowe obniżenie napięcia powierzchniowego. Dlatego flotacja w obecności soli pozwala na osiągnięcie lepszych wyników (Laskowski, 1969).

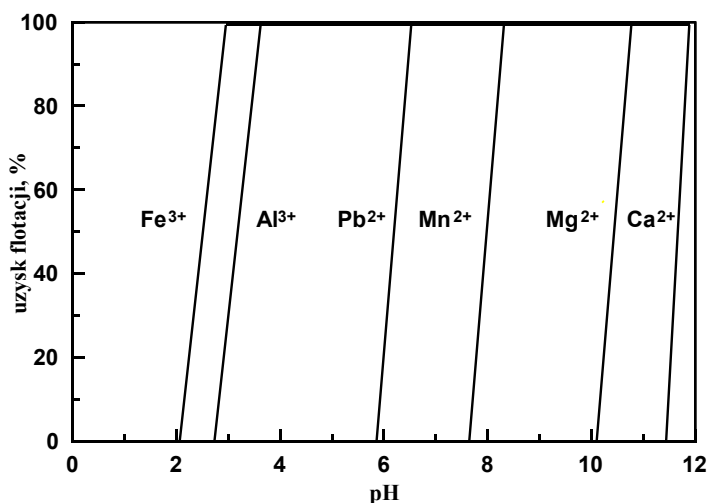
12.5.3. Aktywatory

Aktywatory to substancje, które wywołują lub usprawniają flotację w obecności stosowanego kolektora. Zatem to, czy zastosowana substancja stanie się aktywatorem, zależy nie tylko od jej działania, ale i współdziałania z kolektorem. Zdarza się, że aktywator w obecności innego kolektora będzie *depresorem*. To, czy substancja jest aktywatorem czy depresorem, może także zależeć od jej stężenia. Najczęściej aktywatorami są kationy hydrolizujących wielowartościowych metali, to jest jony Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} i inne. Aktywatorami są także niektóre aniony, szczególnie jon fluorkowy i siarczkowy. Istnieją także inne aktywatory, o złożonej strukturze, zwane promotorami, które stosuje się do wybranych układów flotacyjnych, np. we flotacji węgla (Sablík, 1998).

Kationy metali stają się aktywatorami dzięki sorpcji na granicy faz ciało stałe–roztwór wodny. Adsorpcja poszczególnych kationów metali następuje w ściśle określo-

nych zakresach pH w warstwie Sterna elektrycznej warstwy podwójnej. Wynika to z różnicy znaku ładunku elektrycznego powierzchni i jonu. Wyniki badań pokazują, że najlepsza sorpcja następuje, gdy jon metalu jest w postaci monohydroksykompleksu $\text{Me}(\text{OH})^{n+}$. Na rysunku 12.42 pokazano flotację kwarcu w obecności różnych kationów metali za pomocą sulfonianu (Fuerstenau i Palmer, 1976). Podobne zależności obserwuje się dla innych kolektorów anionowych.

Inny mechanizm aktywacji kationami metali występuje w przypadku minerałów siarczkowych – następuje wypieranie z ich powierzchni kationów metali tworzących siarczki, co opisują reakcje podane w tabeli 12.27 dla sfalerytu. Reakcje aktywacji mają charakter elektrochemiczny. Na podstawie ich potencjału termodynamicznego można ułożyć szereg zdolności jonów metali do aktywacji siarczków. W szeregu aktywnym zdolność do aktywacji jest tym większa, im bardziej ujemna jest wartość potencjału termodynamicznego reakcji ΔG_r^0 .



Rys. 12.42. Aktywujące działanie kationów hydrolizujących metali wielowartościowych.

Flotacja kwarcu w obecności 10^{-4} M sulfonianu.

Bez kationów aktywujących flotacja nie zachodzi.

W obecności 10^{-4} M kationu obserwuje się flotację powyżej charakterystycznego pH, przy którym dominującą formą w roztworze jest monohydroksykompleks MeOH^{n+}

(Fuerstenau i Palmer, 1976, za zgodą SME)

W tabeli 12.27 podano wartości potencjału termodynamicznego dla reakcji aktywacji wybranych siarczków z różnymi jonami metali. Liczby przedstawiają wartości ΔG_r^0 (kJ/mol) dla reakcji aktywacji siarczków jonami metali obliczone w reakcjach $\text{Me}^{\text{I}}\text{S} + \text{Me}^{\text{II},2+} = \text{Me}^{\text{II}}\text{S} + \text{Me}^{\text{I},2+}$, biorąc pod uwagę potencjał termodynamiczny tworzenia ΔG_f^0 poszczególnych indywiduów chemicznych oraz zależność

$$\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \Delta G_f^0,$$

w której n oznacza współczynniki stechiometryczne reakcji.

Wartości ΔG_f^0 zaczerpnięto z pracy Woodsa i Garrelsa (1987), ale źródłem danych termodynamicznych mogą też być inne materiały, np. CRS (1986).

Tabela 12.27. Reakcje aktywacji sfalerytu wybranymi kationami metali oraz obliczone potencjały termodynamiczne tych reakcji

Reakcja aktywacji	Potencjał termodynamiczny reakcji ΔG_r^0 (kJ/mol)
$\text{ZnS} + \text{Fe}^{2+} = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+}$	35,2
$\text{ZnS} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} + \text{Zn}^{2+}$	-17,3
$\text{ZnS} + \text{Cu}^{2+} = \text{CuS} + \text{Zn}^{2+}$	-62,9
$\text{ZnS} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{S} + \text{Zn}^{2+}$	-142,3

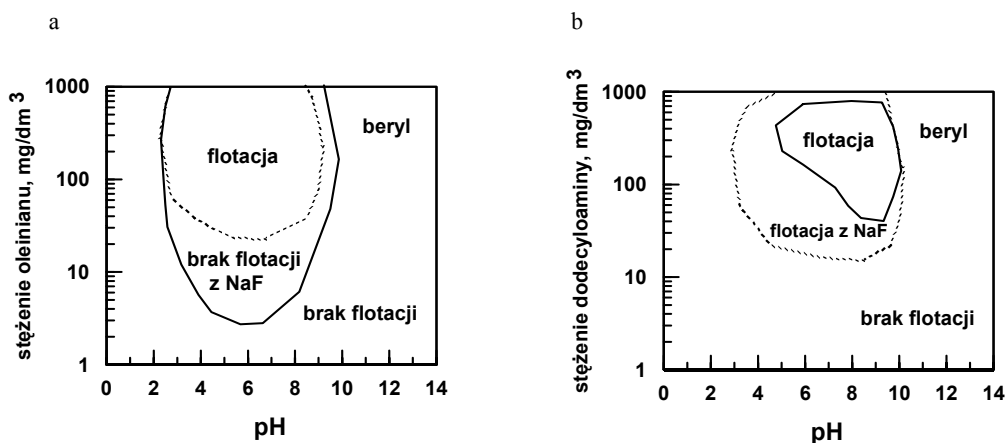
Tabela 12.28. Potencjały termodynamiczne reakcji aktywacji siarczków jonami metali

	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+
FeS		-35,2	-52,5	-98,1	-177,5
ZnS	35,2		-17,3	-62,9	-142,3
PbS	52,5	17,3		-45,6	-125,0
CuS	98,1	62,9	45,6		-79,4
Cu_2S	170,7	136,1	118,2		-6,8
Ag_2S	177,5	142,3	125,0	79,4	

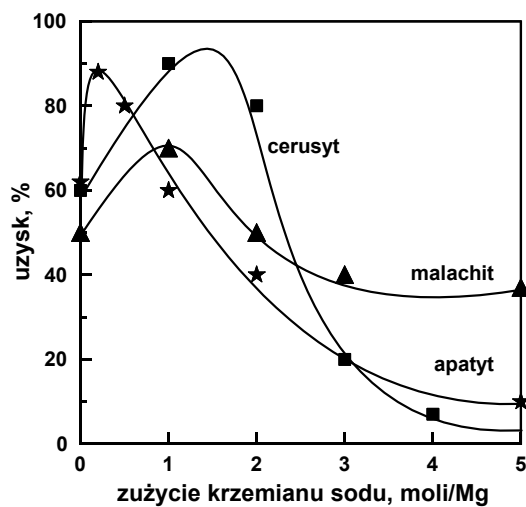
Jak wynika z tabeli 12.28, pirotyn (FeS) może pokrywać się wszystkimi podanymi w tabeli kationami (ΔG_r^0 jest ujemne), sfaleryt ZnS może aktywować się wszystkimi kationami, z wyjątkiem Fe^{2+} , natomiast galena PbS jedynie jonami Cu^{2+} i Ag^+ . Oba siarczki miedzi można aktywować tylko jonami Ag^+ , natomiast aktywacja argentytu (Ag_2S) rozpatrywanymi kationami nie jest możliwa (ΔG_r^0 jest dodatnie). Można zauważyć, że podany szereg aktywacyjny dla siarczków pokrywa się, z pewnymi wyjątkami, z szeregiem napięciowym metali.

Procesy aktywacyjne pozwalają na flotację sfalerytu w obecności ksantogenianów po jego aktywacji jonami miedzi (Laskowski, 1969). Procesy aktywacji mogą być także szkodliwe, prowadząc do obniżania selektywności flotacyjnego rozdzielania siarczków. Obserwuje się to podczas flotacyjnego rozdzielania galeny od minerałów miedzi (Bigosiński, 1998), gdyż powierzchnia galeny upodobnia się do minerałów miedzi.

Aktywatorom są także jony fluorkowe, szczególnie w stosunku do krzemianów, np. berylu (rys. 12.43), podczas gdy sam kwarc nie ulega aktywacji.



Rys. 12.43. Jony fluorkowe jako aktywatory i depresory we flotacji krzemianów:
 a – obszary zaniku flotacji w obecności oleinianu jako kolektora,
 b – obszary aktywacji w obecności dodecyloaminy jako kolektora (Manser, 1975)



Rys. 12.44. Jony krzemianowe podnoszą wskaźniki flotacji wielu minerałów, jeżeli ich stężenie w roztworze nie jest za wysokie (Klassen i Mokrousov, 1963)

Niektórzy autorzy do aktywatorów zaliczają jony krzemianowe. Stwierdzono bowiem, że przy małych stężeniach jon SiO_3^{2-} usprawnia flotację niektórych minerałów (Klassen i Mokrousov, 1963) (rys. 12.44) oraz węgla (Sablik, 1998). Mechanizm tego procesu nie jest jasny. Przyjmuje się, że jony krzemianowe usuwają z powierzchni ziarn

zanieczyszczenia powstałe w wyniku kruszenia, mielenia i kontaktu z innymi drobnymi ziarnami obecnymi w roztworze wodnym przez ich peptyzację (dekoagulację).

Do aktywatorów zalicza się również jony siarczkowe. Są one aktywatorami we flotacji utlenionych minerałów rud metali, które poddaje się działaniu siarczków przed flotacją z ksantogenianami. Zbyt duże jednak stężenie siarczków ma działanie depresujące, gdyż jon siarczkowy konkuruje z jonami ksantogenianowymi w adsorpcji na powierzchni. Dlatego często konieczne jest usuwanie jonów siarczkowych przed flotacją, tj. zaraz po procesie aktywacji. Mechanizm aktywacji siarczkami polega na powstawaniu siarczków metali na powierzchni aktywowanego minerału (Fuerstenau i Han, 1988).

Wyniki badań Sablika (1998) pokazały, że słabo flotujące węgle można aktywować związkami typu poliglikoloetery, estry i amidy. Mechanizm działania tych aktywatorów nie jest dobrze poznany.

12.5.4. Depresory

Depresory stosuje się w celu podniesienia selektywności flotacji. Selektywność procesu osiąga się przez depresowanie flotacji jednego lub kilku składników zawiesziny flotacyjnej, podczas gdy interesujący nas składnik flotuje bez zakłóceń. Czasami selektywność osiąga się w procesie odwrotnym, to jest przez depresję składnika użytecznego, podczas gdy składniki nieużyteczne flotują. Depresorami mogą być najróżniejsze związki chemiczne, w tym organiczne i nieorganiczne, kwaśne, obojętne i zasadowe, redukujące, utleniające, kompleksujące itp. Listę najczęściej stosowanych depresorów, podzielonych na nieorganiczne i organiczne, podano w tabeli 12.29.

Tabela 12.29. Typowe depresory stosowane we flotacji

Depresor nieorganiczny	Wzór	Depresor organiczny
1	2	3
Ałun	$KAl(SO_4)_2$	skrobia
Amoniak	NH_3	quebracho
Calgon	polifosforany	taniny
Cyjanek sodu	$NaCN$	poходne ligniny
Dwuchromian sodu	$Na_2Cr_2O_7$	polimery syntetyczne
Fosforany	różne	kwas octowy
Krzemian sodu	Na_2SiO_3	dekstryny
Kwas fluorowy	HF	kwasy huminowe
Kwas siarkowy(IV)	H_2SO_3, SO_2	poходne celulozy
Kwas siarkowy(VI)	H_2SO_4	alginiiany

1	2	3
Kwas solny	HCl	chityniany
Siarczan(IV) sodu	Na ₂ SO ₃	kwasy cytrynowy
Siarczan(VI) cynku	ZnSO ₄	hydrazyna
Soda kaustyczna	NaOH	kwasy tioglikolowe
Tlen	O ₂	związki chelatowe
Wapno	Ca(OH) ₂	elektrocy (substancje redoks)
Węglan sodu	Na ₂ CO ₃	
Wodorosiarczek sodu	NaHS	

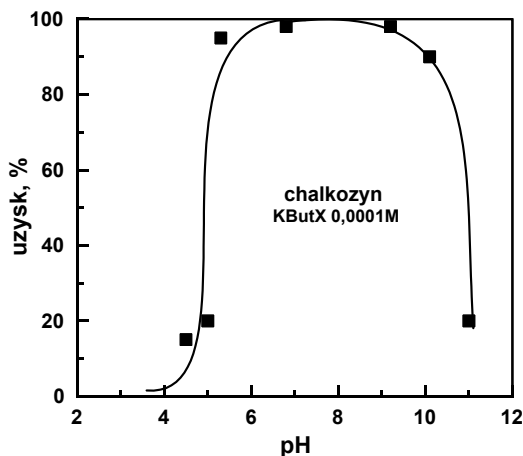
Depresory mogą działać według różnych mechanizmów. W tej monografii proponuje się podział na trzy grupy: depresory desorbujące kolektor z powierzchni, depresory redoks, zmieniające skład chemiczny ziarna, oraz depresory rozkładające kolektor.

12.5.4.1. Depresory działające przez adsorpcję

Depresory, adsorbując się na powierzchni mineralnej, blokują jej hydrofobizację, uniemożliwiając sorpcję kolektora. Gdy kolektor znajduje się już na powierzchni, depresor powoduje jego desorpcję. Działanie omawianych depresorów zależy zarówno od ich właściwości, jak i reaktywności flotowanej substancji. Ogólnie depresja flotacji wynika z konkurencji pomiędzy jonami depresora i kolektora o miejsca na powierzchni flotowanych ziarn. Mechanizm działania adsorbujących się depresorów można opisywać za pomocą reakcji wymiany. Opis ten nie jest jednak łatwy, gdyż chemia reakcji powierzchniowych nie jest do końca poznana, między innymi z powodu braku pełnej teorii elektrycznej warstwy podwójnej oraz precyzyjnego związku między ładunkiem powierzchniowym a potencjałem powierzchniowym.

Najprostszymi depresorami konkurującymi z kolektorem o miejsca na powierzchni ziarn są jony wodorotlenowe OH⁻ i jony wodorowe H⁺. Są to jony, które jednocześnie regulują kwasowość i zasadowość roztworów. Wśród zasad najczęściej stosuje się wapno, następnie węglan sodu i sodę kaustyczną (NaOH), a wśród kwasów: siarkowy i solny. Dla tych depresorów istnieje najwięcej danych, dlatego obniżanie flotacji z udziałem sorbujących się odczynników omówiono na ich przykładzie.

Wyniki flotacji, w której stosowano regulatory pH, przedstawia się na krzywych separacji, na przykład uzysk-wychód, z zaznaczeniem, jakiego pH dotyczą, lub w formie uzysk od pH, jeżeli pomiary dotyczyły pojedynczego minerału. Na rysunku 12.45 przykładowo pokazano wpływ pH na flotację chalkozynu. Z rysunku tego wynika, że zanik flotacji występuje zarówno przy zbyt niskim pH, czyli dużym stężeniu jonów wodorowych H⁺, jak i przy zbyt wysokim pH, a więc przy zbyt wysokim stężeniu zasady.



Rys. 12.45. Wpływ pH na flotację chalkozynu w obecności ksantogenianu butylowego. Zbyt wysokie i zbyt niskie pH powodują zanik flotacji minerałów

Stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych przedstawia się na jednej skali pH, gdyż obie wielkości są ze sobą związane. Związek ten wynika z dysocjacji cząsteczki wody na jony według reakcji



Stałe równowagi reakcji wyraża się jako stosunek iloczynów aktywności produktów, czyli tych form, które są zapisane po prawej stronie reakcji, do iloczynu aktywności substratów, zapisanych po lewej stronie. Dla reakcji (12.49) stałą równowagi reakcji zapisać należy w postaci

$$K_{W_a} = \frac{(\text{H}^+) (\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})}, \quad (12.50)$$

gdzie nawias okrągły oznacza aktywność. Aktywność jonów wyraża się w kmol/m^3 lub jednostce równoważnej mol/dm^3 . Wyrażenie c_0 jest aktywnością jednostkową, wyrażoną jako $1 \text{ kmol}/\text{m}^3$ i wprowadzenie jej do równania na stałą równowagi gwarantuje, że stała jest wielkością bezwymiarową. Ponieważ c_0 zawsze wynosi $1 \text{ kmol}/\text{m}^3$, wielkość tę więc zwyczajowo omija się przy zapisie i obliczaniu stałych równowagi, i tak jest w dalszym tekście. Aktywność, oznaczana jako $()$ lub a , jest z kolei iloczynem stężenia $([]$ lub c) i współczynnika aktywności f , czyli

$$a = () = c f = [] f. \quad (12.51)$$

Dla niskich stężeń współczynnik aktywności jest bliski jedności. Ponieważ w mineralurgii operuje się niskimi stężeniami, jako regułę przyjmuje się, że współczynnik aktywności wynosi 1. Wyrażenie na stałą równowagi przyjmie zatem postać

$$K_W = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \cong \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (12.52)$$

Ponieważ w temperaturze pokojowej ($21^\circ\text{C} \cong 298\text{ K}$) wielkość K_W ma wartość $1,80 \cdot 10^{-16}$ oraz ponieważ w tej temperaturze stężenie wody w wodzie $[H_2O]$ wynosi $55,56\text{ kmol/m}^3$, iloczyn stężenia jonów OH^- i H^+ , czyli *iloczyn jonowy wody*, będzie wynosił

$$(H^+)(OH^-) = K_W[H_2O] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (12.53)$$

Po zlogarytmowaniu obu stron tego równania

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad (12.54)$$

gdzie $\text{pH} = -\log(H^+)$ oraz $\text{pOH} = -\log(OH^-)$ i jest to równanie wiążące stężenie jonów H^+ ze stężeniem jonów OH^- . Symbol p oznacza funkcję $-\log$ i może on dotyczyć nie tylko jonów H^+ czy OH^- , lecz także innych jonów, np. $\text{pAg} = -\log(Ag^+)$, $\text{pBa} = -\log(Ba^{2+})$ itd.

Mechanizm działania depresorów regulujących pH, podobnie jak mechanizm działania wielu innych depresorów – jak wspomniano – polega na konkurowaniu z jonami kolektora. Ogólnie współzawodnictwo to można zapisać w postaci reakcji wymiany



gdzie:

D – jon depresora,

C – jon kolektora,

$-MC$ – kolektor zaadsorbowany lub tworzący związek na powierzchni minerału,

$-MD$ – depresor zaadsorbowany lub tworzący związek powierzchniowy z minerałem.

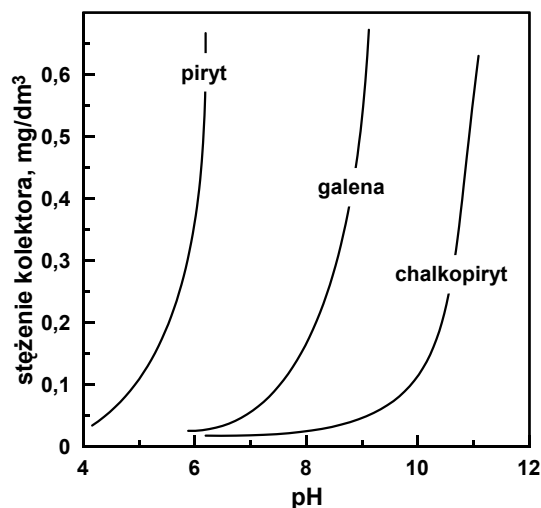
Gdyby reakcja zachodziła dokładnie tak, jak zapisano w równaniu (12.55), wtedy na podstawie stężeniowej stałej równowagi tej reakcji

$$K_M = \frac{[C][-MD]}{[D][-MC]} \quad (12.56)$$

otrzymuje się tzw. *zależność Barskiego*

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{[-MD]}{[-MC]} K_M = \text{const}, \quad (12.57)$$

która mówi, że dla danego układu minerał–kolektor–depresor zanik flotacji w wyniku działania depresora następuje przy stałym stosunku stężenia kolektora i depresora. Oznacza to, że gdy w układzie zwiększymy stężenie kolektora, to w celu osiągnięcia depresji flotacji musimy dodać więcej depresora, a stosunek stechiometryczny C do D wynosi jeden. Jakościowo taka właśnie zależność zachodzi dla wielu układów depresor–kolektor. Dla przykładu na rysunku 12.46 pokazano linie przejścia flotacja–brak flotacji dla siarczków flotowanych w obecności ditiofosforanu przy różnych pH.



Rys. 12.46. Konkurencja pomiędzy kolektorem i depresorem wyrażona w postaci krawędzi przejścia flotacja–brak flotacji dla wybranych siarczków flotowanych w obecności ditiofosforanu jako kolektora. Obszar flotacji znajduje się po lewej stronie krzywej. Krzywe wyznaczone na podstawie pomiaru przyczepności ziarn do pęcherzyków (dane według Warka i Coxa, 1934)

Wyniki obliczeń Chandera (1988) (tab. 12.30) wykazały jednak, że współczynniki stechiometryczne reakcji dla różnych układów jony kolektora–jony OH^- nie wynoszą jeden, lecz spełniana jest ogólna zależność (Tarjan, 1986)

$$\frac{[C]}{[D]^y} = \frac{[\text{kolektor}]}{[\text{OH}^-]^y} = \text{const} . \quad (12.58)$$

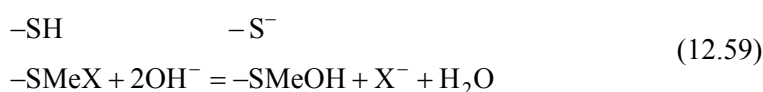
Niezgodność danych pomiarowych z hipotetycznym równaniem Barskiego Chandera (1988) przypisuje różnicom prędkości desorpcji kolektora i adsorpcji depresora, czyli braku równowagi procesu wymiany. Nie musi tak jednak być, jeżeli weźmie się pod uwagę, że reakcje powierzchniowe mogą znacznie się różnić od hipotetycznej reakcji (12.55). Badania właściwości siarczków wykazały, że na ich powierzchni w obecności ksantogenianów w środowisku obojętnym dominują grupy $\begin{matrix} -\text{SH} \\ -\text{SMeX} \end{matrix}$,

a w środowisku alkalicznym grupy $\begin{matrix} -\text{S}^- \\ -\text{SMeX} \end{matrix}$ (Rönngren i współ., 1995), które w skrócie można zapisywać jako $-\text{SH}-\text{SMeX}$ oraz $-\text{S}^- - \text{SMeX}$. Wypieranie grup ksantogenianowych przez grupy OH^- prowadzi do powstawania grup $-\text{SH}-\text{SMeOH}$ oraz $-\text{S}^- - \text{SMeOH}$. Depresujące działanie grup hydroksylowych można zatem zapisać reakcją

Tabela 12.30. Wartości parametru y dla wybranych układów minerał–kolektor i depresor (tutaj regulator pH czyli, grupy OH⁻) spełniającego zależność 12.58 (dane zaczerpnięte z pracy Chandera, 1988)

Minerał–kolektor	y	Zakres pH
Galena/KEX	0,65	9–12
Galena/KDEDTP	0,53	6–9
Sfaleryt/DEDTC	0,56	6–8
Sfaleryt/DBDTC	0,72	7,5–10
Sfaleryt/DADTC	0,75	8–11
Chalkopiryt/NaDEDTP	0,71	8,5–11
Chalkopiryt/KEX	*	11–13
Piryt/NaDEDTP	0,62	4–6
Piryt/KEX	*	10–12

E – etylo, D – di, T– tio, A – amylo, B – butylo, P – fosforan, C – węglan, K – potasowy, Na – sodowy, X– ksantogenian, * – w silnie alkalicznym środowisku wyników nie da się przybliżyć równaniem (12.58)



W celu zapisania stałej równowagi reakcji powierzchniowej (12.59) należy wziąć pod uwagę fakt, że stężenie jonów biorących udział w reakcji przy powierzchni I_p jest inne niż w głębi roztworu (I) i jest określone zależnościami (Drzymała i współ., 1979)

$$I_p^- = I^- \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right); \quad I_p^+ = I^+ \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right)
 \tag{12.60}$$

gdzie:

I_p – oznacza stężenie jonu przy powierzchni,

I – stężenie jonu w głębi roztworu.

Dla jonu dodatniego stosuje się znak dodatni, a dla ujemnego ujemny. ψ_0 jest potencjałem powierzchniowym. Dla powierzchni naładowanej ujemnie ψ_0 ma wartość ujemną, a dla dodatnio naładowanej powierzchni ma znak dodatni. Powierzchniowa stała równowagi ma zatem postać

$$K_{OH} = \frac{[X^-] \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right) [-S^- - SMeOH]}{[OH^-]^2 \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)^2 [-SH - SMeX - MC][H_2O]} \quad (12.61)$$

$$= \frac{[X^-] [-S^- - SMeOH]}{[OH^-]^2 \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right) [-SH - SMeX - MC][H_2O]}$$

Zakładając, że depresja flotacji następuje przy stałym stosunku $-S^- - SMeOH$ do $-SH - SMeX$, otrzymamy zależność

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]^2} = K * \exp \frac{F\psi_0}{RT} \quad (12.62)$$

Jest to zatem nieco inne równanie niż zależność Barskiego. Wynika z niego, że o depresji decyduje nie tylko stężenie jonów kolektora i jonów depresora, ale także potencjał elektryczny powierzchni. Potencjał powierzchniowy może się zmieniać wraz z pH (od punktu pH_{pzc}) w sposób nernstowski, czyli 59 mV/pH. Zwykle jednak wielkość ta jest mniejsza, co można wyrazić, wprowadzając dodatkowy współczynnik m . Wprowadzenie tej informacji do równania (12.62) powoduje, że przyjmuje ono postać

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]^2} = K * \exp \frac{Fm(pH_{pzc} - pH)}{RT} \quad (12.63)$$

Otrzymane równanie jest skomplikowane, gdyż zawiera trzy zmienne. Na podstawie danych pomiarowych dla wielu tlenków (Drzymała, 1979) wiadomo, że w reakcjach powierzchniowych z udziałem jonów empiryczna zależność pomiędzy potencjałem powierzchniowym a stężeniem jonów OH^- wynosi

$$[OH^-]^{-(od\ 0,5\ do\ 0,7)} = K_x \exp \frac{F\psi_0}{RT} \quad (12.64)$$

gdzie K_x jest stałą.

Zależność (12.64) została obliczona przez porównanie teoretycznego równania na powierzchniową stałą równowagi z wyrażeniem empirycznym typu

$$pH = pK - n \log \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)$$

(modyfikacja izotermy Temkina),

gdzie:

α – stopień dysocjacji miejsc powierzchniowych,

n i pK – stałe empiryczne.

Uwzględnienie tej zależności w równaniu ogólnym (12.64) powoduje, że wpływ jonów OH^- na zanik flotacji nie jest tak silny, bo część jonów OH^- idzie na tworzenie ładunku powierzchniowego. Dlatego ogólna postać zależności Barskiego to

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]^y} \approx k, \quad \frac{[\text{C}]}{[\text{D}]^y} \approx k. \quad (12.65)$$

Istnieje duża grupa depresorów, które szczególnie silnie wiążą się z jonami występującymi w roztworze jako wolne lub jako jony powierzchniowe. Depresory te są zdolne do tworzenia związków z jonami metali o dużej trwałości. Jeżeli kompleks jest szczególnie trwały, nie można go zdesorbować z powierzchni przez stosowanie nadmiaru kolektora, gdyż wtedy należałoby użyć niezmiernie wysokiego, niemożliwego do osiągnięcia, stężenia kolektora, wyższego niż jego rozpuszczalność. Za parametr charakteryzujący depresor oraz wskazujący jego moc można wtedy przyjąć stałą trwałości kompleksu. Wynika to z założenia, że im trwalszy kompleks, tym jest on potencjalnie lepszym depresorem. Dla przykładu w tabeli 12.31 porównano stężenia cyjanku niezbędnego do depresji siarczków flotowanych w obecności $1,56 \cdot 10^{-4}$ mola/dm³ ksantogenianu etylowo-potasowego ze stałymi trwałości tworzenia kompleksów cyjankowych z jonami żelaza i miedzi. Z tabeli tej wynika, że stałe trwałości dla jonów żelaza są znacznie większe niż dla miedzi, dlatego stężenie cyjanku potrzebnego do depresji siarczków miedzi jest znacznie większe niż siarczków żelaza. Dla siarczków mieszanych żelazowo-miedziowych, na przykład bornitu, krytyczne stężenie depresji przyjmuje wartość pośrednią. Wysoka stała kompleksowania jonów żelaza jest zatem odpowiedzialna za bardzo trwałą, nieodwracalną depresję siarczków żelaza, depresja siarczków miedzi następuje natomiast przy znacznie wyższych stężeniach CN^- i ma charakter odwracalny, co oznacza, że po usunięciu jonów CN^- z roztworu, będą one ponownie flotować. Zagadnienia te są bardzo ważne przy selektywnej flotacji siarczkowych rud polimetalicznych.

Tabela 12.31. Porównanie stężenia cyjanku niezbędnego do depresji siarczków flotowanych w obecności $1,56 \cdot 10^{-4}$ mola/dm³ ksantogenianu etylowo-potasowego oraz stałych trwałości tworzenia kompleksów cyjankowych z jonami żelaza i miedzi (dane z prac Rogersa, 1962 i Chandera, 1988)

Minerał	Wzór chemiczny	Zakres pH flotacji	Stężenie CN^- (mol/dm ³)	$p\beta = -\log \beta$
1	2	3	4	5
Piryt	FeS_2	7–9	$4,0 \cdot 10^{-6}$	36 ($\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6^{4-}$)
Chalkopiryt	CuFeS_2	7–11	$1,6 \cdot 10^{-5}$	
Markasyt	FeS	8–10	$1,0 \cdot 10^{-4}$	36 ($\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6^{4-}$)
Bornit	Cu_5FeS_4	8,5–13	$2,5 \cdot 10^{-4}$	

1	2	3	4	5
Tetraedryt	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$	8,5–13	$8,0 \cdot 10^{-4}$	
Covelline	CuS	9–12	$1,4 \cdot 10^{-3}$	26 ($\text{Cu}^{2+}(\text{CN})_4^{2-}$)
Chalkozyn	Cu_2S	9–13	$7,0 \cdot 10^{-3}$	20 ($\text{Cu}^{1+}(\text{CN})_2^-$) 28 ($\text{Cu}^{1+}(\text{CN})_4^{3-}$)

Działanie innych depresorów kompleksujących można oszacować w ten sam sposób. Stałe trwałości można zaczerpnąć z literatury lub obliczyć na podstawie danych termodynamicznych, zwłaszcza dotyczących standardowego potencjału termodynamicznego Gibbsa (energii swobodnej) tworzenia substancji lub jonów ΔG_f^0 (Sillen i Martell, 1964; Garrels i Christ, 1965; Naumov i inni, 1971; CRC, 1986). W tym celu zapisuje się ogólną reakcję tworzenia kompleksu



Ponieważ jon centralny Me^{m+} może, w zależności od warunków reakcji, przyłączyć różne ilości jonu kompleksującego (ligandu), dlatego istnieją różne stałe równowagi kompleksowania. Są stałe stopniowe, wyrażające kolejne stopnie przyłączania ligandu, oznaczane literą K , oraz stałe skumulowane, wyrażające przejście jonu centralnego do stanu skompleksowania z pewną liczbą ligandów, oznaczane literą β , dlatego w tabeli 12.31 użyto symbolu β . Ogólne równanie określające stałe trwałości dla reakcji kompleksowania jonów metali ligandem (depresorem) można zapisać w postaci

$$\beta_n = \frac{[\text{MeX}_n^{n-m}]}{[\text{Me}^{m+}][\text{X}^-]^n} = \prod_{i=1}^n K_i \quad (12.67)$$

gdzie symbol Π oznacza iloczyn.

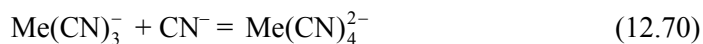
Na przykład dla reakcji dwuwartościowego jonu metalu z czterema jonami cyjanowymi



stała skumulowana ma postać

$$\beta_4 = \frac{[\text{Me}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Me}^{2+}][\text{CN}^-]^4} \quad (12.69)$$

natomiast K_4 będzie opisywać reakcję



a wyrażenie na stałą przyjmie postać

$$K_4 = \frac{[\text{Me}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Me}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]} \quad (12.71)$$

Stałe równowagi dowolnej reakcji chemicznej można obliczyć na podstawie standardowego potencjału termodynamicznego Gibbsa (energii swobodnej) dla reakcji, ponieważ stała równowagi reakcji K , czy też β , jest związana zależnością

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K, \quad (12.72)$$

a wartość ΔG_r^0 można obliczyć ze standardowych potencjałów tworzenia ΔG_f^0

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu_i (\Delta G_f^0)_i, \quad (12.73)$$

gdzie Σ oznacza sumę iloczynów standardowego potencjału termodynamicznego tworzenia poszczególnych indywidualów i biorących udział w reakcji oraz współczynnika stechiometrycznego reakcji ν , przy czym wartości ν są dodatnie dla produktów, a ujemne dla substratów. Jak podano, wartości ΔG_f^0 czerpie się z literatury.

12.5.4.2. Depresory redoks

Przebieg flotacji niektórych minerałów można modyfikować za pomocą substancji, które mają zdolność do zmiany charakteru powierzchni ciała stałego czy też cząsteczek lub jonów kolektora na drodze elektrochemicznej. Są to substancje *redoks* i mogą to być zarówno utleniacze, jak i reduktory. Odczynniki redoks mają zdolność do wymiany elektronów, przy czym indywidual utleniające przyjmuje elektrony, samo ulegając redukcji, a indywidual redukujące oddaje elektrony, samo się utleniając. Reakcje z udziałem elektronów mogą powodować zmiany w składzie chemicznym i budowie ziarn lub warunków, w jakich następuje sorpcja odczynników flotacyjnych przez zmianę *potencjału redoks*. Najprostszym sposobem wpływu potencjału redoks na flotację byłaby regulacja stężenia elektronów w układzie flotacyjnym. W przeciwieństwie do protonów (H^+), w roztworach wodnych nie ma jednak swobodnych elektronów, lecz mogą one jedynie istnieć w formie związanej z jonami lub cząsteczkami znajdującymi się w roztworze. Dlatego opis i prowadzenie oraz kontrola reakcji redoks są nieco skomplikowane.

Podstawowa zależność opisująca reakcje redoks nazywa się *równaniem Nernsta*. Jego wyprowadzenie opiera się na trudnych pojęciach prężności roztwórczej i ciśnienia osmotycznego (Pajdowski, 1993). Możliwy jest także łatwiejszy uproszczony pojęciowo sposób zaproponowany przez Chandera (1988), oparty na stałej równowagi reakcji. W celu wyprowadzenia wyrażenia na potencjał redoks reakcji z udziałem elektronów można najpierw zapisać ją w postaci ogólnej

$$\begin{aligned} &\text{forma utleniona substancji (u) + elektron (e) =} \\ &= \text{forma zredukowana substancji (z),} \end{aligned} \quad (12.74)$$

gdzie e oznacza elektron.

Praktycznym przykładem takiej reakcji może być redukcja jonów żelaza(III) do jonów żelaza(II)



co można zapisać w ogólnej postaci jako

$$u + \text{e} = z. \quad (12.76)$$

Stała równowagi dla tej reakcji ma postać

$$K = \frac{[z]}{[u][\text{e}]}, \quad (12.77)$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie poszczególnych form, które są wyrażone w kmol/m³.

Gdy obie strony równania najpierw zostaną zlogarytmowane, a potem pomnożone przez RT , wtedy

$$RT \ln K = RT \ln \frac{[z]}{[u][\text{e}]}. \quad (12.78)$$

Wyrażenie $RT \ln K$ jest równe potencjałowi standardowemu reakcji chemicznej $-\Delta G^0$, równanie (12.78) można zatem zapisać w postaci

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{[z]}{[u][\text{e}]}. \quad (12.79)$$

Jeżeli równanie to podzielimy przez nF , czyli iloczyn stałej Faradaya i liczby podającej ile elektronów jest wymienianych w procesie, czyli n , to

$$\frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[z]}{[u][\text{e}]}. \quad (12.80)$$

Ponieważ $-\Delta G^0/nF$ jest znany jako standardowy potencjał redoks E^0 , wprowadzenie tej informacji daje

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[z]}{[u][\text{e}]} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[u]}{[z]} - \frac{RT}{nF} \ln \text{e} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[u]}{[z]} + E, \quad (12.81)$$

co oznacza, że wyrażenie E^0 , charakteryzujące stałą równowagi reakcji z udziałem elektronów, zostało rozłożone na dwa człony. Pierwszy człon zależy od stężeń formy

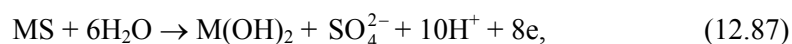
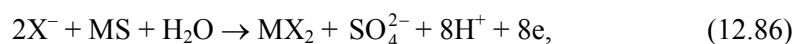
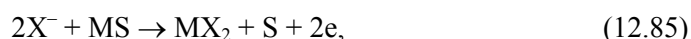
utlenionej i zredukowanej rozpatrywanej substancji, a drugi charakteryzuje aktywność elektronów.

Równanie (12.81) jest zależnością Nernsta, co widać po jego przegrupowaniu, gdyż

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[u]}{[z]} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K^*, \quad (12.82)$$

gdzie K^* jest wyrażeniem na stałą równowagi półwkowej reakcji redoks bez uwzględniania w zapisie elektronów, ale z uwzględnieniem wszystkich biorących udział w reakcji indywidualów, w tym jonów H^+ i OH^- , przy czym forma utleniona musi znaleźć się w mianowniku, a zredukowana w liczniku.

Jak wspomniano, depresujące lub aktywujące działanie substancji redoks polega na tym, że biorą one udział w transporcie elektronów, co powoduje powstawanie nowych związków chemicznych, które decydują o flotacji. W przypadku niektórych siarczków metali (MS) w obecności ksantogenu (X) mogą zajść następujące elektrochemiczne reakcje utleniania (Woods, 1988)



gdzie:

MeX_2 – ksantogenian metalu,

X^- – jon ksantogenianowy w roztworze,

X_{ads} – ksantogenian zaadsorbowany na powierzchni,

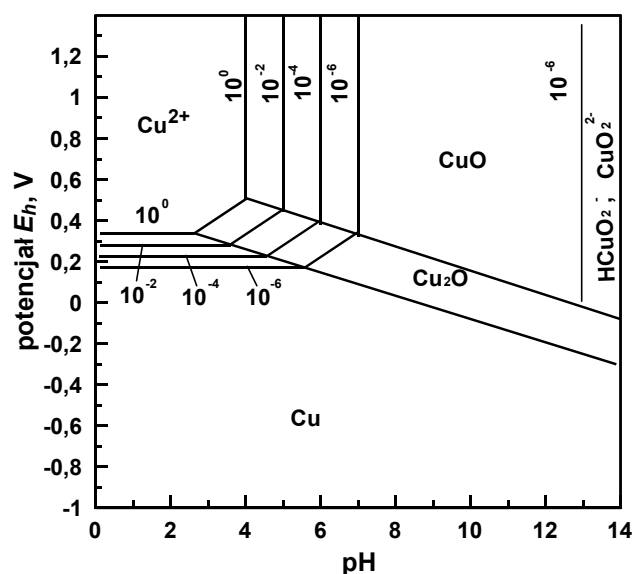
X_2 – dwuksantogen (na powierzchni bądź jako olej, bądź ciało stałe).

Formy X_2 , MeX_2 i X_{ads} są z reguły hydrofobowe, $M(OH)_2$ jest hydrofilne, a MeS jest hydrofilne lub słabo hydrofobowe (Chmielewski, 1990). Flotacja lub jej brak zależy zatem będzie od stopnia zajęcia powierzchni przez te indywiduala chemiczne. Ale aby podane w równaniach (12.83)–(12.87) reakcje utleniania mogły zajść, w układzie musi być obecna substancja redukująca się, czyli pobierająca elektrony. Najprostszą z nich może być tlen, który, po przyjęciu elektronów, ulega redukcji do O^{2-}



Istnieje wiele substancji zdolnych do reakcji redoks. Niektóre z nich podano w tabeli 12.32.

Często w reakcjach elektrochemicznych (np. (12.86)–(12.87)) biorą także udział jony wodorowe lub wodorotlenowe, wtedy zależności pomiędzy potencjałem redoks tych reakcji a pH dogodnie jest przedstawiać na *diagramach E–pH*, zwanych także *diagramami Pourbaix* (1963) (Łętowski, 1975). Przykładowy diagram dla układu Cu–H₂O, za Łętowskim (1975), pokazano rysunku 12.47. Diagramy E–pH można budować dla dowolnego układu, w którym w reakcjach pomiędzy rozpatrywaną substancją a kolektorem, depresorem i (lub) aktywatorem zachodzi wymiana elektronów (Lekki, 1979).



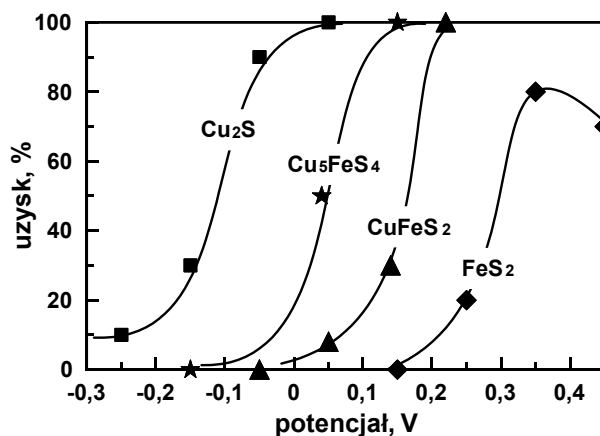
Rys. 12.47. Diagram E_h –pH dla układu Cu–H₂O w temperaturze 25 °C (298 K).
 Diagram oparto na reakcjach: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e$ ($E = 0,747 - 0,0591 \text{ pH}$);
 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$ ($E = 0,471 - 0,0591 \text{ pH}$);
 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$ ($E = 0,337 + 0,0295 \lg [\text{Cu}^{2+}]$);
 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e$ ($E = 0,203 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \lg [\text{Cu}^{2+}]$);
 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+$ ($\text{pH} = 3,44 - 0,5 \lg [\text{Cu}^{2+}]$) (Łętowski, 1975)

Na podstawie diagramów Pourbaix można przewidzieć, jakie zastosować warunki E i pH, aby na powierzchni ziarn mineralnych pojawiły się odpowiednie indywidua chemiczne. Wartości E oblicza się lub odczytuje z tablic. Można je także mierzyć za pomocą odpowiednio przygotowanej elektrody, zwykle platynowej. Wartości E są miarą aktywności elektronów w układzie, ale nie są to wartości bezwzględne, lecz odniesione do układu porównawczego, zwanego standardowym, którym jest elektroda wodorowa. Następuje na niej przejście cząsteczki wodoru w jon wodorowy, a ich aktywność jest równa jedności. Wartości E odniesione do standardowej elektrody wodorowej są określone jako E_h . W praktyce potencjały mierzy się w odniesieniu do innych elektrod, zwykle nasyconej elektrody kalomelowej, ale potencjał E

wyraża się w stosunku do elektrody wodorowej, dodając $-0,244$ V do danych pomiarowych. Potencjały normalne dla wybranych reakcji redoks w skali elektrody wodorowej podano w tabeli 12.32. Do bezpośredniego określenia właściwości redoks substancji najlepiej jest porównywać wartości E^0 dla reakcji zapisanych tak, że po lewej stronie wystąpią elektrony, a jeżeli w reakcji biorą udział jony OH^- , to przepisanych tak, aby w reakcji wystąpiły jony H^+ bez OH^- . Z tabeli 12.32 wynika, że substancjami o najwyższym dodatnim potencjale redoks, czyli utleniaczami, są jony nadtlenodwusiarkowe ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), następnie podchloryny (ClO^-) i nadmanganian (MnO_4^-). Silnymi reduktorami są hydrazyna, cynk i jony siarczkowe S^{2-} , gdyż ich potencjał redoks jest znacząco ujemny.

Tabela 12.32. Potencjały standardowe (normalne) dla wybranych substancji, odniesione do standardowej elektrody wodorowej (dane z prac Pajdowskiego (1993), Baryckiej i Skudlarskiego (1993), Schmidta (1983) (dla hydrazyny) i innych źródeł)

Reakcja elektrodowa	Skrócony zapis	Potencjał normalny E_h^0 (V)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	2,050
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	1,640
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,510
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$	1,360
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 / \text{O}^{2-}$	1,228
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	0,680
$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HCN}$	$(\text{CN})_2 / \text{HCN}$	0,370
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,363
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	0,167
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	H^+ / H_2	0,000
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	-0,103
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{H}_4$ (hydrazyna)	$\text{N}_2 / \text{N}^{2-}$	-0,333
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	S / S^{2-}	-0,510
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,763

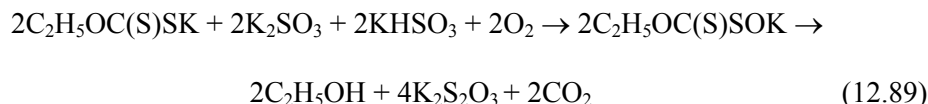


Rys. 12.48. Zależność uzysku flotacyjnego siarczków od potencjału przyłożonego do drutu platynowego zanurzonego w wodnej zawieszynie odpowiedniego siarczku zawierającej ksantogenian etylowy o stężeniu $1,44 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³ (według Richardsona i Walkera, 1985)

Flotowalność siarczków i ich depresję można regulować nie tylko za pomocą substancji redoks, ale także przez przykładanie zewnętrznego potencjału poprzez przewodzące elektrony druty lub elektrody zanurzone w wodnej zawieszynie ziarn. Konieczne jest wtedy zapewnienie kontaktu każdego ziarna z elektrodą dostarczającą lub usuwającą elektrony, a ziarna muszą być przewodzące. Technicznie jest to trudne, ale możliwe do wykonania. Na rysunku 12.48 pokazano wpływ przyłożonego potencjału na flotowalność wybranych siarczków metali. Z rysunku tego widać, że za pomocą przyłożonego potencjału można nie tylko depresować, ale również aktywować siarczki do flotacji.

12.5.4.3. Depresory rozkładające zaadsorbowany kolektor

Niektóre depresory mają zdolność do destrukcji cząsteczki lub jonu kolektora zasorbowanego na powierzchni mineralnej. Przykładem może być jon siarczanowy(IV), który, jak się przypuszcza, rozkłada ksantogenian obecny na powierzchni według reakcji (Yamamoto, 1980)



Reakcja (12.89) zachodzi przede wszystkim w obojętnych obszarach pH.

Usuwanie kolektorów z powierzchni ziarn jest ważne wtedy, gdy zachodzi konieczność flotacji substancji najpierw jednym kolektorem, a potem innym. Najczęściej stosuje się wtedy desorpcję starych pokryw kolektorem za pomocą odpowiednich jo-

nów depresujących, na przykład regulatorów pH, ale można także użyć do tego celu substancji rozkładających kolektorów. W literaturze nie ma dużo przykładów stosowania takich depresorów.

12.6. Flotacja substancji mineralnych

Istnieje wiele rud i surowców, które można wzbogacać metodą flotacji. Rudy z reguły zawierają minerały o zróżnicowanych właściwościach, dlatego do ich flotacji niezbędny jest dobór odpowiedniego kolektora. Eigeles (1964) podzielił minerały na VI klas według ich zdolności do flotacji pewnymi kolektorami. Podział ten przedstawiono w tabeli 12.33.

Tabela 12.33. Klasyfikacji minerałów według ich właściwości flotacyjnych (Eigeles, 1964)

Klasa	Przykładowe minerały	Stosowane kolektory
Niemetale i substancje o znacznej naturalnej hydrofobowości	siarka, grafit, węgle, talk	węglowodory, ciecze niejonowe nierozpuszczalne w wodzie
Metale rodzime i siarczki metali	złoto, chalkozyn, chalkopiryt, galena, sfaleryt	ksantogeniany, aerofloaty
Utlenione minerały metali nieżelaznych	cerusyt, smitsonit, malachit, tenoryt, kupryt	ksantogeniany (po siarczowaniu), anionowe i kationowe
Tlenki, wodorotlenki i krzemiany	hematyt, ilmenit, korund, kasyteryt, chromit, skalenie, kaolinit,	anionowe i kationowe (bez i z aktywacją jonami metali)
Sole trudno rozpuszczalne	fluoryt, baryt, kalcyt, apatyt, dolomit	anionowe i kationowe
Sole łatwo rozpuszczalne	halit, sylwin, karnalit, kizeryt	kationowe, rzadziej anionowe

Minerały z tej samej klasy mają zbliżone właściwości flotacyjne, dlatego do ich separacji stosuje się te same lub podobne kolektory, natomiast minerały z różnych klas flotuje się za pomocą innych substancji zbierających. Zagadnienia te omówiono dokładniej w podrozdziałach 12.6.1–12.6.6.

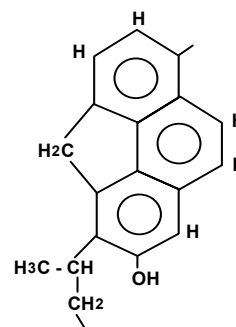
12.6.1. Substancje naturalnie hydrofobowe

Grafit, talk, siarka i niektóre siarczki mają specyficzną budowę krystaliczną, która powoduje, że są one makroskopowo hydrofobowe. Specyfika budowy tych substancji polega na tym, że niektóre ich płaszczyzny ziarn krystalicznych są ze sobą związane

siłami van der Waalsa. W wyniku kruszenia i mielenia następuje rozpad ziarn głównie wzdłuż tych płaszczyzn. Hydrofobowe płaszczyzny mają zdolność do adsorpcji najróżniejszych substancji, zwłaszcza niejonowych, stąd zdolność tych substancji do flotacji kolektorami niejonowymi. Pozostałe ściany ziarn zwykle są hydrofilne, gdyż rozpad ziarna poza płaszczyznami wiązanymi siłami van der Waalsa powoduje pęknięcie wiązań chemicznych, które następnie łatwo przyłączają hydrofilne grupy hydroksylowe. Dlatego ziarna wielu naturalnie hydrofobowych substancji mają płaszczyzny, które są trwale hydrofilne. Interesujące są przy tym najnowsze badania, które na przykład wskazują, że znane jako naturalnie hydrofobowe, talk (Michot i współ., 1994), grafit (Schrader, 1975), a nawet węgiel (Drzymała, 1999c), mogą być całkowicie hydrofilne, jeżeli po rozdrobnieniu ziarn nie dopuści się do adsorpcji na ich powierzchni składników powietrza, takich jak N_2 , CO_2 , czy niektórych zanieczyszczeń, zwłaszcza węglowodorów. Minerale te stają się hydrofilne, gdy usunie się z ich powierzchni zanieczyszczenia, np. przez odgazowanie ich w próżni. Hydrofilizacja naturalnie hydrofobowych substancji może także następować w wyniku chemicznego działania tlenu. Na przykład siarka staje się coraz mniej hydrofobowa z powodu przechowywania jej na powietrzu, prawdopodobnie przez przyłączanie tlenu.

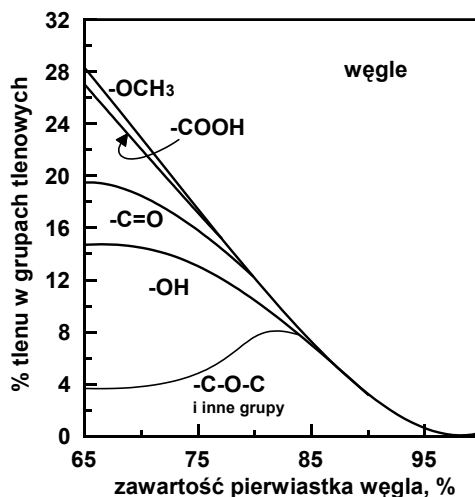
Obecność płaszczyzn hydrofilnych, utlenianie i hydroksylacja powodują, że naturalna hydrofobowość może nie wystarczać do zajścia wydajnej flotacji. Dlatego do flotacji naturalnie hydrofobowych substancji stosuje się speniacze o działaniu zbierającym lub kolektory i speniacze. Wśród kolektorów zwykle stosuje się związki apolarne, zwłaszcza olej napędowy lub naftę. Flotacja substancji z grupy naturalnie hydrofobowych wymaga czasami stosowania specjalnych promotorów flotacji, szczególnie w przypadku utlenionych węgla.

Węgiel kamienny jest substancją organiczną o skomplikowanej budowie. Nie można jej przypisać precyzyjnego wzoru chemicznego. Wiadomo, że zawiera wiele ugrupowań organicznych, przede wszystkim aromatycznych, a następnie alifatycznych, a także pewną ilość tlenu i w mniejszych ilościach innych pierwiastków (S, N). Na podstawie tych informacji można napisać uproszczony wzór chemiczny węgla kamiennego w postaci pokazanej na rysunku 12.49.



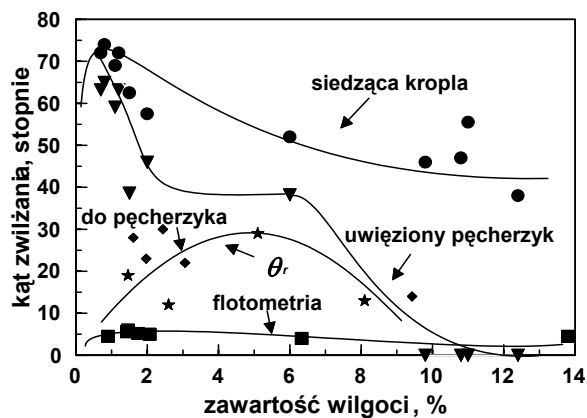
Rys. 12.49. Uproszczony model jednostki węgla (według Krevelena)
(Czapliński, 1994)

Tlen zawarty w węglu kamiennym występuje w postaci różnych grup funkcyjnych, których liczba zmienia się ze stopniem jego uwęglania. Uwęglanie polega na odszczepianiu grup tlenowych i wzroście aromatyczności węgla. Ostatnim etapem uwęglania jest grafit. Dystrybucję grup tlenowych w zależności od stopnia uwęglania węgla kamiennego, czyli zawartości w nim pierwiastka węgla C, pokazano na rysunku 12.50.

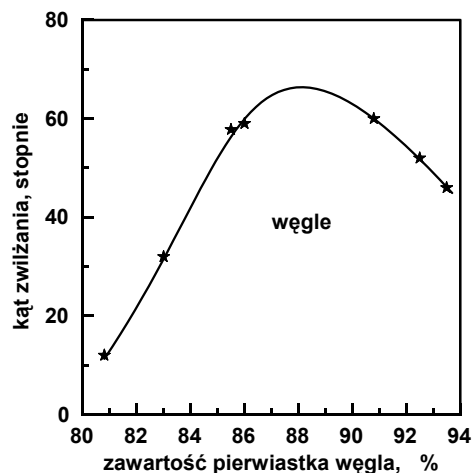


Rys. 12.50. Rozkład zawartości tlenu w tlenowych grupach węgla kamiennego w zależności od jego uwęglenia (według Żyły, 1994; za zgodą Ucz. Wyd. Nauk.-Dyd. AGH oraz autora)

Stopień uwęglenia węgla kamiennego wpływa na wiele jego właściwości, w tym na jego hydrofobowość (rys. 12.51). Hydrofobowość węgli kamiennych, mierzona kątem zwilżania, znacznie zależy od metody pomiaru, co pokazano na rysunku 12.52. Wynika to z kilku przyczyn, w tym z niejednorodności węgla oraz jego podatności na zmiany w wyniku operacji przygotowawczych do pomiaru.

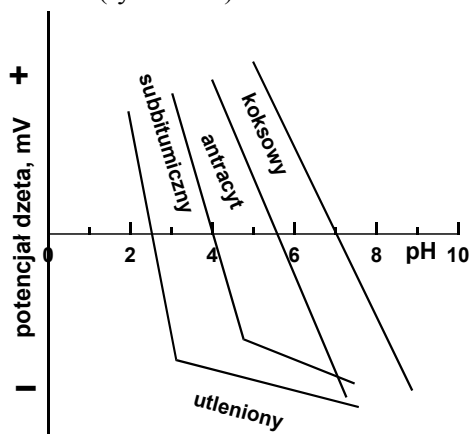


Rys. 12.51. Zależność kąta zwilżania węgla kamiennych od metody pomiaru: metoda siedzącej kropli oraz uwięzionego pęcherzyka (Gutierrez-Rodriguez i współ., 1984), przytwierdzenie do pęcherzyka (—) – Hanning i Rutter (1989), siedzącej kropli (kąta cofający θ_r) – Good i Keller (1989), kąta mierzony flotometrycznie (Drzymała, 1999c) (© AA Balkema Publishers)



Rys. 12.52. Zmiana hydrofobowości węgla kamiennych wraz z ich uwęgleniem (według Browna, 1962)

Węgle kamienne bardzo łatwo ulegają utlenianiu powietrzem, co powoduje wzrost zawartości tlenowych grup na jego powierzchni, a zwłaszcza grup karboksylowych, które powodują obniżanie się iep do niskich wartości pH. Świadczą o tym, na przykład, pomiary potencjału dzeta (rys. 12.53).



Rys. 12.53. Przebieg potencjału dzeta dla różnych węgla od pH roztworu wodnego (według Laskowskiego i Millera, 1984)

Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia obniża się w węglu zawartość części i lotnych i innych składników. Na podstawie zmienności właściwości węgla kamiennych wraz ze stopniem uwęglenia stworzono ich klasyfikację. Polską klasyfikację węgla podano w tabeli 12.34. Inne kraje mają swoje klasyfikacje i istnieje także tzw. klasyfikacja międzynarodowa (Czapliński, 1994).

Tabela 12.34. Polska klasyfikacja węgla kamiennych (PN-82/6-97002)

Typ węgla	Wyróżnik	Części lotne, %	Liczba Rogi*	Zastosowanie
Płomienny	31.1	> 28	< lub = 5	energetyczny do każdego palenisk
Gazowo-płomienny	32.1 32.2	> 28	> 5 do 20 21 do 40	energetyczny do każdego palenisk: do wylewania i czadnic, do wylewania i gazowni
Gazowy	33	> 28	> 40 do 55	energetyczny, do palenisk rusztowych i pyłowych, pieców przemysłowych, dla gazowni, do produkcji koksu
Gazowo-koksowy	34.1 34.2	> 28	> 55	do produkcji koksu, dla gazowni, dla gazokoksowni
Ortokoksowy	35.1 35.2	> 26 do 31 > 20 do 26	> 45	do produkcji koksu w koksowni
Metakoksowy	36	> 14 do 20	> 45	do produkcji koksu w koksowni
Semikoksowy	37.1 37.2	> 20 do 28 > 14 do 20	> lub = 5	na mieszanki koksove, energetyczny w paleniskach specjalnych, do paliwa bezdymnego
Chudy	38	> 14 do 28	< 5	jak węgiel 37
Antracytowy	41	> 10 do 14	brak norm	jak węgiel 37
Antracyt	42	≥ 3 do 10	brak norm	energetyczny do palenisk specjalnych
Metaantracyt	43	< 3	brak norm	
Grafit				

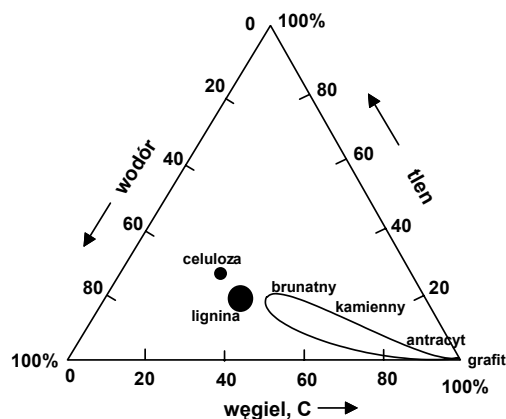
*Zdolność spiekania.

Typowe wartości wilgoci, popiołu, składu chemicznego i gęstości dla węgla kamiennych różnych typów podano w tabeli 12.35.

Tabela 12.35. Dane chemiczne i techniczne dotyczące węgla kamiennych.
Zawartości w przeliczeniu na węgiel suchy i bezpopiołowy (według Czaplińskiego, 1994)

Wielkość–typ węgla	31	32	33	34	35	37	38	41	42
Wilgoć, %	9,10	7,45	1,88	2,48	1,15	0,94	0,93	0,98	1,4
Popiół, %	4,97	1,24	5,74	5,11	7,89	3,95	5,91	3,69	4,51
Części lotne, %	35,29	29,81	26,99	32,36	23,68	16,84	12,67	6,72	5,39
Zawartość C, %	66,34	73,58	79,62	79,10	80,19	86,63	85,16	88,59	87,48
Zawartość H, %	4,30	4,16	4,66	5,17	4,90	4,51	4,07	3,85	3,87
Zawartość O+N, %	13,4	13,19	7,57	7,62	5,31	3,56	2,95	2,17	2,37
Zawartość palnej S, %	1,82	0,38	0,53	0,52	0,56	0,77	0,98	0,72	0,73
Gęstość rzecz., g/cm ³	1,48	1,53	1,38	1,35	1,33	1,33	1,41	1,45	1,44
Gęstość pozor., g/cm ³	1,21	1,29	1,34	1,27	1,30	1,20	1,33	1,38	1,38
Porowatość, %	18,06	14,19	2,69	4,54	1,69	11,96	5,72	4,82	4,54

Miejsce węgla kamiennych wśród innych substancji węglowych pod względem zawartości pierwiastka węgla, wodoru oraz tlenu pokazano na rysunku 12.54.



Rys. 12.54. Miejsce węgla kamiennych wśród innych substancji węglowych (według Werta i Wellera, 1982; za zgodą American Institute of Physics)

Celem flotacji jest oddzielenie palnej substancji węglowej od minerałów, które powodują powstawanie popiołu. Węgłe mogą zawierać od kilku do kilkunastu procent popiołu. Flotacji poddaje się zwykle muły węglowe, które trudno wzbogacać się innymi metodami. Ponieważ węgiel kamienny jest substancją naturalnie hydrofobową, do flotacji węgla jako kolektory stosuje się ciecze niepolarne, w tym głównie produkty destylacji węgla i ropy naftowej. Najczęściej stosowany jest olej napędowy, który jest mieszaniną węglowodorów ze znaczną przewagą alifatycznych. Według Sablika (1998) do flotacji węgla nadaje się także smoła pokumenowa, zwana odczynnikiem FK, która jest mieszaniną di- oraz triizopropylbenzenu, izobutylobenzenu, izopropylindenu, difenylometanu i difenylpropanu. Z kolei inny kolektor zdolny do flotacji węgla to *pirolizat* (BF), który jest mieszaniną wysokowrzących węglowodorów alifatyczno-aromatycznych. Dobre wyniki flotacji można także osiągnąć, stosując maleinian dibutyłu (MDB) lub maleinian dioktylu (MDO).

Jako środki pianotwórcze we flotacji węgla stosuje się bardzo dużo różnych substancji. Często są to produkty odpadowe pochodzące od lokalnych wytwórców i są to czyste substancje lub odpadowe mieszaniny. Dlatego ich skład i nazwy handlowe są różne i często ulegają zmianie. Ogólnie jako speniaczce stosuje się czyste wyższe alkohole alifatyczne (AC) lub AC zanieczyszczone aldehydami, ketonami czy estrami. Na rynku obecne były w postaci takich odczynników, jak: alifal N, flotanol, mekol, odczynnik HO. Dawniej stosowano również olej sosnowy, a także produkty zawierające fenol. Dobrym speniaczem jest metyloizobutylokarbinol stosowany w warunkach przemysłowych i uważany za wzorcowy w badaniach laboratoryjnych. Jako speniaczki także można użyć związków terpenowych i pochodnych glikoli polietylen-

nowych. We flotacji węgla stosuje się także najróżniejsze substancje modyfikujące. Są one podobne lub takie same, jakie stosuje się we flotacji substancji mineralnych. Należą do nich regulatory pH (NaOH , H_2SO_4), regulatory stabilności (szkło wodne, CaCl_2), koloidy organiczne (skrobia, dekstryny, tanina). Niektóre węgle nie flotują najlepiej i wtedy do ich flotacji dodaje się substancje specjalne, zwane promotorami (Sablik, 1998). Mogą to być znane kolektory kationowe (aminy, sole pirydynowe), anionowe (sulfoniany, siarczany) lub niejonowe (poliglikoetery), ale stosowane w małych ilościach, zwykle wraz z olejem napędowym. Według Sablika (1998) działanie promotorów flotacji węgla polega na ich adsorpcji na utlenionych miejscach węgla, dostarczającej miejsc dostępnych dla kolektora apolarnego. Promotory powodują także wzrost stopnia zemulgowania kropelek oleju.

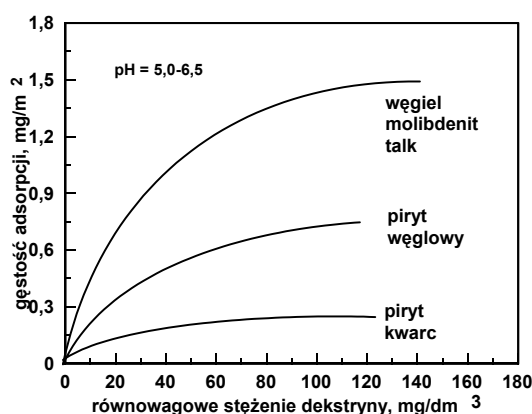
Flotacja węgla następuje dzięki adsorpcji apolarnego oleju na miejscach niepolarnych węgla. Sorpcja ta ma charakter fizyczny i zachodzi siłami van der Waalsa. Dlatego zwykle obserwuje się najlepszą flotację węgla wtedy, gdy na powierzchni występuje dużo miejsc niepolarnych, np. w pobliżu iep (rys. 12.39). Z badań Yarara i Leji (1982) wynika, że węgle nieutlenione flotują dobrze, a ich potencjał dzeta nie ma specjalnego wpływu na flotację, chociaż można wyróżnić maksimum flotacji w okolicach neutralnego pH. Węgłe utlenione, z kolei, flotują tym gorzej, im niższy jest ich potencjał dzeta.

Adsorpcja niepolarnego kolektora, a zatem i flotacja węgli kamiennych, jest tym lepsza, im bardziej hydrofobowy jest węgiel. Jak pokazano na rysunku 12.52, hydrofobowość i flotacja węgla rośnie do uwęglenia około 88% C, a następnie lekko spada w wyniku wzrostu grup aromatycznych w węglu.

W obecności prostych soli nieorganicznych (np. NaCl , KCl), obserwuje się wzrost flotowalności węgla (Klassen i Mokrousov, 1963; Laskowski, 1966). We flotacji solnej stężenie soli musi być większe niż około 0,1 M, gdyż w przeciwnym razie może nastąpić pogorszenie flotacji (Li i Somasundaran, 1993). Mechanizm flotacji solnej, mimo starań wielu autorów (Klassen i Mokrousov, 1963; Laskowski, 1966; Paulson i Pugh, 1996; Pugh i współ., 1997) nie został całkowicie wyjaśniony. We flotacji solnej nie obserwuje się znacznych zmian hydrofobowości układu flotacyjnego (Laskowski, 1986), lecz głównie wzrost szybkości flotacji (Yoon, 1982), a także obniżenie tzw. czasu kontaktu. Można przypuszczać, że dużą rolę ma także zwiększenie gęstości roztworów wodnych. Flotacji solnej nie stosuje się powszechnie z powodu korozyjności zasolonych wód (Ozbayoglu, 1987).

Do grupy naturalnie hydrofobowych substancji należą także siarka, talk i grafit. Do flotacji siarki stosuje się kolektory wraz ze spieniaczami. Jako zbieracz można zastosować dowolny związek apolarny. W Polsce, w początkowym okresie rozwoju przemysłu siarkowego, stosowano naftę jako kolektor, terpentynę jako speniacz oraz szkło wodne jako depresor zanieczyszczeń. Od lat siedemdziesiątych zastosowano olej napędowy, a zamiast terpentyny wprowadzono alkohole (AC) lub AC odpadowe w postaci Flotanal (Bara i Kisielewski, 1984). Ze względu na wzrastające pozyskiwanie siarki z innych źródeł (gaz ziemny, ropa naftowa, odsiarczanie

gazów spalinowych, odzysk w koksowniach, z łupków bitumicznych, wytop podziemny) wzbogacanie siarki z rudy siarkowej nie ma już większego znaczenia (Bilans, 1997).



Rys. 12.55. Silna adsorpcja dekstryn na hydrofobowych minerałach i węgla oraz słaba adsorpcja na hydrofilnym kwarcu i pirycie (Miller i współ., 1984)

Inne minerały naturalnie hydrofobowe to talk i grafit. Talk jest krzemianem o wzorze $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$, a grafit jest jedną z odmian alotropowych węgla pierwiastkowego. Dotychczas stwierdzono 6 grup alotropowych tego pierwiastka: grafit (grafit α oraz β), diament (diament i lonsdaleit), karbin (chaoit i kumulen), fulleren (fullereny i nanorurki), karbon (linowy i cyklokarbon) (Pierzak i Drzymala, 1998).

Grafit, talk i bituminy towarzyszą niektórym rudom i surowcom, a ich łatwa flotacja jest zjawiskiem niepożądanym. Dodatkowo mogą one zmieniać właściwości pian przez ich stabilizację. Do depresji substancji naturalnie hydrofobowych stosuje się głównie dekstryny (Laskowski, 1983). Na rysunku 12.55 pokazano znaczną adsorpcję dekstryn na różnych minerałach naturalnie hydrofobowych i bardzo niewielką na minerałach hydrofilnych (kwarc, piryt). Zjawisko to wykorzystano do depresji naturalnie hydrofobowych substancji za pomocą dekstryn.

12.6.2. Metale rodzime i siarczki

W przyrodzie w postaci metalicznej występują: żelazo, rtęć, miedź, złoto i platynowce (Bolewski i Manecki, 1993). Ich flotację prowadzi się za pomocą kolektorów z grupą sulfhydrylową $-SH$, zwłaszcza ksantogenianów. Do flotacji metali szlachetnych i kolorowych niezbędne jest stosowanie większych stężeń sulfhydrylnego kolektora i (lub) kolektorów zawierających większą liczbę grup CH_2 w łańcuchu węglowodorowym, to jest pięć lub więcej. Do ich flotacji można także zastosować ditiofosforany

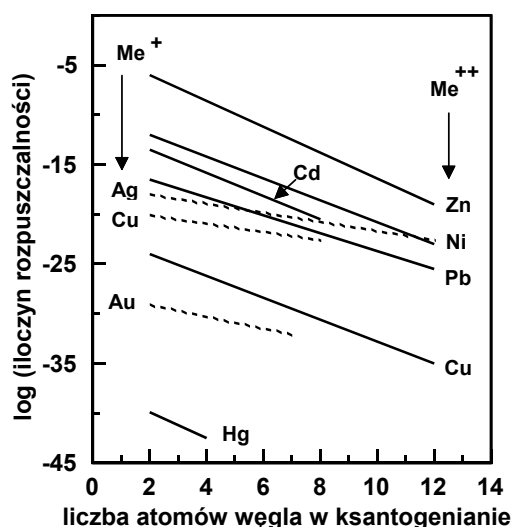
lub mieszane kolektory ksantogenian–merkaptobenzotiazol oraz ditiofosforan–merkaptobenzotiazol (Aplan i Chander, 1988). Mechanizm hydrofobizacji powierzchni sulfhydrylnych kolektorów jest podobny jak w przypadku siarczków i ma charakter elektrochemiczny. Dobra flotacja metalicznego srebra, złota i miedzi ma związek z wysoką stałą trwałości jonów tych metali z sulfhydrylnymi odczynnikami flotacyjnymi jako kolektorami (rys. 12.56). Metale, nie tylko rodzime, można flotować kwasami tłuszczowymi i aminami (Wark, 1955). Niektóre z nich jednak, zwłaszcza Al oraz Pb, dają z aminami niewielki kąt zwilżania. Siarczki metali można flotować różnymi kolektorami, ale kluczową rolę odgrywają związki sulhydrylowe i ich sole alkaliczne – SNa lub –SK. Listę kolektorów zawierających w swojej strukturze siarkę, za Aplanem i Chanderem (1988), podano w tabeli 12.36.

Tabela 12.36. Kolektory zawierające siarkę stosowane do flotacji siarczków (Aplan i Chander, 1988)

Typ kolektora	Wzór	Nazwa chemiczna	Producent i nazwa	
1	2	3	4	
Merkaptan	R–SH		Pennwalt, Philips	
Dwutiowęglany (ksantogeniany)	R–O–(C=S)–SK R–O–(C=S)–SNa	etylowopotasowy etylowosodowy izopropylowoK izopropylowoNa butylowoK izobutylowoNa sec-butylowoK sec-butylowoNa amylowoK amylowoNa sec-amylowoK heksylowoK	AmCy 303 325 322 343 – 317 – 301 355 350 – –	Dow Z–3 Z–4 Z–9 Z–11 Z–7 Z–14 Z–8 Z–12 – Z–6 Z–5 Z–10
Tritiowęglany	R–S–(C=S)–SNa		Philips (Orform C0800)	
Ksantogeno- mrówczan	R–O–(C=S)–S– (C=O)–OR'	R=etyl, R'=etyl R=izopropyl, R'=etyl R=butyl, R'=etyl	Dow Z–1 – –	Minerac A 2048 B
Estry kwasu ksantogenowego	R–O–(C=S)–S–R'	R=amyl, R'=allil R=heksyl, R'=allil	AmCy 3302 3461	Minerac 1750 2023

1	2	3	4	5
		izopropylowoK izopropylowoNa butylowoK izobutylowoNa sec-butylowoK sec-butylowoNa amylowoK amylowoNa sec-amylowoK heksylowoK	322 343 – 317 – 301 355 350 – –	Z-9 Z-11 Z-7 Z-14 Z-8 Z-12 – Z-6 Z-5 Z-10
Tritiowęglany	$R-S-(C=S)-SNa$		Philips (Orform C0800)	
Ksantogeno- mrówczan	$R-O-(C=S)-S-(C=O)-OR'$	R=etyl, R'=etyl R=izopropyl, R'=etyl R=butyl, R'=etyl	Dow Z-1 – –	Minerec A 2048 B
Estry kwasu ksantogenowego	$R-O-(C=S)-S-R'$	R=amyl, R'=allil R=heksyl, R'=allil	AmCy 3302 3461	Minerec 1750 2023
Monotiofosforany	$(R-O)_2(P=S)-ONa$		Amcy 194, 3394	
Ditiofosforany	$(R-O)_2(P=S)-SNa$ $(R-O)_2(P=S)-SH$	dietylowy di-izopropylowy di-izobutylowy di-izoamylowy di-izo-sec-butylowy di-metyloamylowy kwas krezylowy+P ₂ S ₅	AmCy (Aerofloat) Na Aerofloat Aerofloat 211, 243 Aerofloat 3477 Aerofloat 3501 Aerofloat 238 Aerofloat 249 Aerofloat 15	
Ditiofosfiniany	$(R-O)_2(P=S)-S-Na$		AmCy3418	
Tiokarbaminiany	$R-(NH)-(C=S)-OR'$	N-metylo-O-izopropyl N-metylo-O-butyl N-metylo-O-izobutyl N-etylo-O-izopropyl N-etylo-O-izobutyl	Dow – – – Z-200 –	Minerec 1703 1331 1846 1661 1669
Pochodne tiomocznika	$(C_6H_5NH_2)C=S$ (tiokarbanilid)		AmCy Aero. 130	
Merkatobenzotiazol			Seria AmCy 400	

Wśród kolektorów sulfhydrylnych najważniejsze są ditiowęglany (ksantogeniany) i ditiofosforany (aerofloaty). Ich silne działanie zbierające wynika z reaktywności w stosunku do jonów metali, co wyraża się małymi iloczynami rozpuszczalności. Na rysunku 12.56 podano iloczyny rozpuszczalności metali jedno- i dwuwartościowych z ksantogenianami o różnej liczbie węgli w łańcuchu węglowodorowym. Pod uwagę wzięto tylko te jony metali, które tworzą siarczki o znaczeniu przemysłowym.



Rys. 12.56. Iloczyny rozpuszczalności ksantogenianów metali jedno- i dwuwartościowych (według Aplana i Chandra, 1988)

Z rysunku 12.56 wynika, że ksantogeniany tworzą najtrwalsze związki ze złotem, rtęcią i miedzią, a najbardziej rozpuszczalne z jonami Zn^{2+} . Choć przedstawione stałe dotyczą iloczynu rozpuszczalności, a nie tworzenia związków ksantogenianu z jonami na powierzchni siarczku, to zachodzi duża zgodność pomiędzy rozpuszczalnością ksantogenianów metali a flotacją siarczków.

Flotacja siarczków metali następuje w wyniku adsorpcji kolektorów. W przypadku siarczków flotowanych ksantogenianami, mechanizm hydrofobizacji jest bardzo skomplikowany i nie do końca poznany. Wynika to z faktu, że istnieje wiele reakcji, które mogą prowadzić do hydrofobizacji siarczków w obecności ksantogenianów. Według Woodsa (1988) hydrofobizacja siarczków tiolami, a zwłaszcza ksantogenianami, jest wynikiem elektrochemicznych reakcji korozyjnych opartych na procesie anodowym, w którym elektrony są przekazywane od kolektora do minerału siarczko-wego, oraz na procesie katodowym, w którym elektrony wracają do roztworu wodnego dzięki katodowej redukcji tlenu zachodzącej według reakcji



W procesie anodowego utleniania mogą powstawać następujące produkty:

a) ksantogenian chemisorbowany X_{ad} , utworzony z jonu X^- z roztworu i jonu metalu ciągle tkwiącego w siatce krystalicznej siarczku



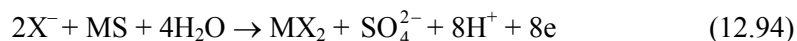
b) dwuksantogen X_2 , w wyniku utleniania się jonu X^-



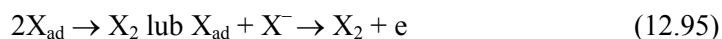
c) ksantogenian metalu MeX_2 , w reakcji jonu X^- z siarczkiem metalu MS



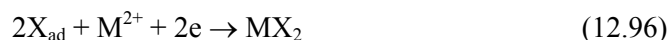
W wyniku tej reakcji powstaje elementarna siarka S, ale mogą też powstawać inne produkty, jak np. tiosiarczan, siarczan(IV) lub siarczan(VI). Powstawanie siarczanu(VI) można zapisać za pomocą reakcji



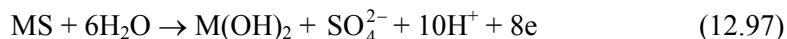
Chemisorbowany ksantogenian X_{ad} może przekształcać się w ditiol



lub ksantogenian metalu



Ksantogeniany metali MX_2 mogą także się tworzyć na częściowo utlenionych powierzchniach siarczkowych. Utlenianie powierzchni można zapisać w postaci reakcji



a tworzenie się ksantogenianu metalu jako

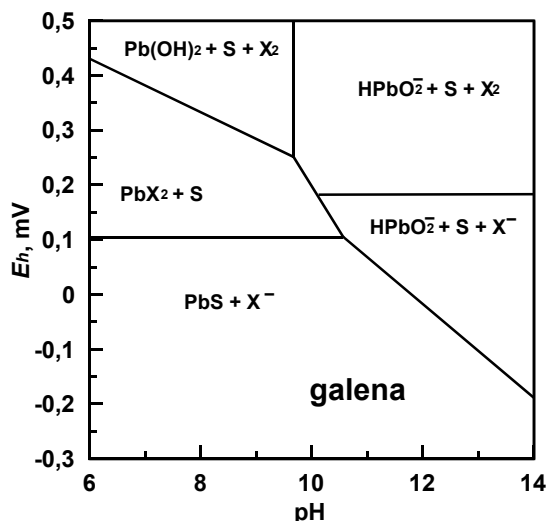


Według Leji (1982), po wprowadzeniu ksantogenianu w pulpie flotacyjnej może pojawić się wiele innych związków, jak na przykład kwas ksantogenowy HX, hydroksyksantogeniany, nadksantogeniany, węglany disiarczkowe itd.

Reakcje redoks zachodzące w układach flotacyjnych przedstawiają diagramy Eh–pH, ale ich postać dla siarczków metali w obecności ksantogenianów i tlenu może być bardzo skomplikowana, ze względu na znaczną liczbę reakcji, które mogą zajść w układzie. Dlatego diagram z reguły kreśli się przy pewnych założeniach, np. że w układzie istnieje ściśle określona liczba wybranych składników lub do jakiego etapu zachodzi utlenianie. Dobrze skonstruowane diagramy oddają rzeczywiste warunki panujące w układzie flotacyjnym i pozwalają na jakościowe przewidywanie istnienia różnych indywiduów, szczególnie tych, które są odpowiedzialne za flotację. Zwykle jest to ocena jakościowa, gdyż diagram jest oparty na założeniu, że wszystkie przewi-

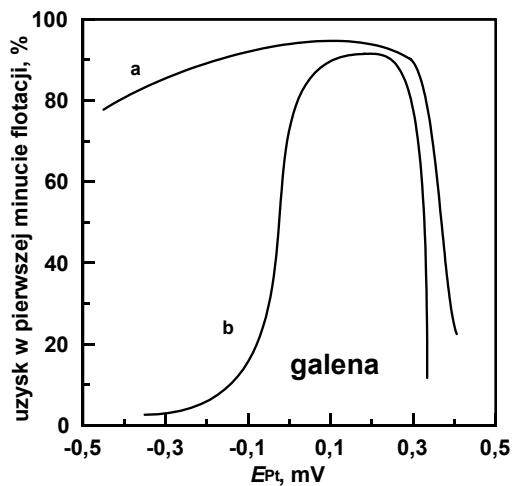
dziane reakcje zajdą bez przeszkód w krótkim czasie, co może nie być prawdą. W takich przypadkach diagram może okazać się nieprzydatny.

Na rysunku 12.57 pokazano diagram Eh–pH dla PbS w obecności jonu ksantogenu etylowopotasowego (X^-) sporządzony na podstawie równań redox dla tego układu, w sposób opisany już na przykładzie układu Cu–H₂O (rys. 12.47). Przy kreśleniu tego diagramu założono, że najbardziej utlenioną formą siarki jest siarka elementarna S^0 . Porównanie rzeczywistych flotacji PbS ksantogieniem przy zmiennym Eh oraz pH = 8 (rys. 12.58) z obszarami dominacji różnych form układu flotacyjnego w zależności od potencjału redoks i pH wskazuje, że PbX_2 może być przyczyną szybkiej flotacji PbS, podczas gdy rola dwuksantogenu (X_2) jest znacznie mniejsza. Interpretacja flotacji PbS, gdy siarczek przed flotacją był trzymany w warunkach utleniających, jest bardziej skomplikowana i wymaga sporządzenia diagramów Eh–pH przy innych założeniach.

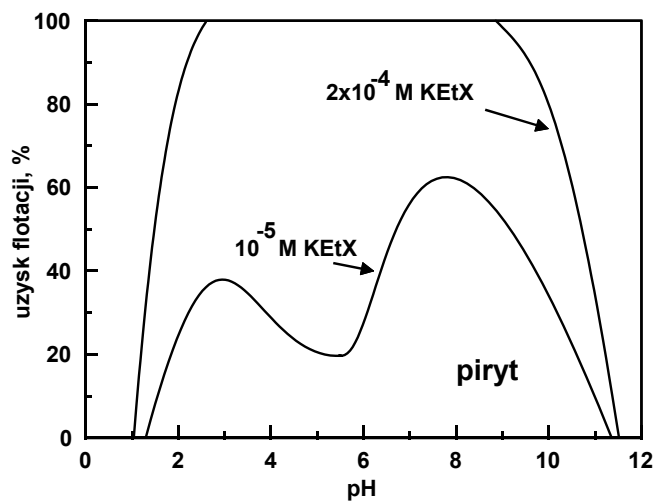


Rys. 12.57. Diagram Eh–pH dla galeny w obecności ksantogenu etylowego, przyjmując 10^{-4} M form ksantogenu oraz że w procesie utleniania powstaje siarka elementarna (według Woodsa, 1988)

Siarczki łatwo ulegają hydrofobizacji za pomocą ksantogenu. Nawet niewielkie ich stężenie w roztworze może wywołać flotację, co na przykładzie pirytu pokazano na rysunku 12.59. Flotacja zwykle zachodzi w szerokim zakresie pH, a skrajne wartości pH, zwane także krytycznymi pH (Lekki, 1979), przy których następuje zanik flotacji, zależą od stężenia ksantogenu, chociaż wpływ ten może być dla niektórych układów niewielki. Krytyczne pH zależy także od rodzaju kolektora i długości jego łańcucha węglowodorowego. Tylko czas flotacji, według Laskowskiego (1986), który oparł się na niepublikowanych danych Lekkiego z 1980 roku, nie ma wpływu na pH krytyczne flotacji.



Rys. 12.58. Flotacja galeny ksantogenianem etylowym przy $\text{pH} = 8$ w zależności od potencjału przyłożonego na platynową elektrodę zanurzoną w roztworze:
 a – galeny trzymanej przed flotacją w warunkach utleniających,
 b – w warunkach redukujących (według Richardsona, 1995; za Guyem i Traharem, 1985)



Rys. 12.59. Flotacja pirytu w obecności różnych ilości ksantogenianu etylowopotasowego (według Fuerstenaua i współ., 1968)

Flotacja siarczków następuje zwykle przy niewielkim pokryciu ich powierzchni kolektorami tiolowymi. Gdy flotacji poddaje się siarczki częściowo utlenione na powierzchni, wtedy zużycie ksantogenianu jest większe, gdyż jego część idzie na oczyszczanie powierzchni z warstw utlenionych, a reszta na hydrofobizację nowej

powierzchni. Obliczone wówczas pokrycie powierzchni wynosi wtedy od kilku do kilkunastu statystycznych monowarstw. Zakres flotowalności zwiększa się, gdy do flotacji zastosuje się ksantogeniany o dłuższym łańcuchu.

Ponieważ hydrofobizacja siarczków ksantogenianami ma charakter elektrochemiczny, nie obserwuje się wpływu iep siarczku na flotację. Punkt izoelektryczny na skali pH, wyznaczony na podstawie potencjału elektrokinetycznego dzeta dla siarczków, wynosi od około 5 dla ZnS do około 9 dla CuS (Lekki, 1979). Dla utlenionych siarczków może spaść do około dwu, czyli przyjąć wartość siarki elementarnej (Ney, 1973).

Siarczki można również flotować innymi kolektorami, w tym oleinianami (Abramow i inni, 1982) i aminami. W przypadku amin flotacja zachodzi przy niskim pH po dodaniu jonów siarczkowych (Aplan i inni, 1980).

Zastosowanie ksantogenianów wymaga użycia speniaczy. Jako speniacze stosuje się najróżniejsze substancje, najczęściej proste alkohole alifatyczne (AC), alkohole rozgałęzione (MIBC), alkohole złożone (olej sosnowy, α -terpineol), alkohole aromatyczne (krezole), poliglikole (Aerofroth 65) i Dowfroth, oraz trietoksybutan (TEB).

W wielu pracach o siarczku dyskutowane jest ich naturalną flotowalność. Wiadomo, że siarczki o budowie warstwowej, w tym MoS₂ (molidbenit) i As₂S₃ (aurypigment), molekularnej As₄S₄ (realgar) lub łańcuchowej (Sb₂S₃) są hydrofobowe na płaszczyznach determinowanych tą strukturą (Gaudin i współ, 1957; Drzymała, 1994c). Pozostałe siarczki, w których występują wiązania jonowo-kowalencyjno-metaliczne, w zależności od ich historii geologicznej i sposobu przygotowania przed pomiarem, są hydrofilne albo hydrofobowe, o różnych kątach zwilżania, od małych do kąta zwilżania siarki elementarnej. Wynika to z powstawania, dzięki utlenianiu, powierzchniowych warstw siarczków metali zawierających nadmiar siarki w stosunku do metalu, a nawet siarki elementarnej. Dalsze utlenianie może ponownie prowadzić do hydrofilizacji powierzchni siarczku. Siarczki metali pochodzące z Lubińsko-Głogowskiego złoża miedzi są hydrofilne albo bardzo słabo hydrofobowe, a ich flotometryczne kąty zwilżania pokazano w tabeli 12.37.

Tabela 12.37. Naturalna hydrofobowość siarczków i innych minerałów, zwłaszcza minerałów z Lubińsko-Głogowskiego Zagłębia Miedziowego (LGOM). Hydrofobowość wyrażono w postaci kąta zwilżania obliczonego z pomiarów flotometrycznych (dane według następujących źródeł: Drzymała i Bigosiński (1995), Drzymała (1994) oraz Lekki i Drzymała (1990))

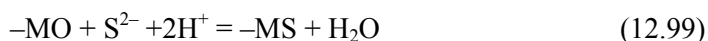
Siarczek	Kąt zwilżania	Siarczek	Kąt zwilżania
Siarka	63,2	*kowelin	1,9
Piryt	44,0–0	*djurleit	0
*Bornit	6,5–9,6	*chalkozyn	0
*Djurleit – bornit	4,5	*łupek bitumiczny	0
*Galena	4,0	kalcyt	0
*Chalkopiryt	3,6	kwarc	0

* oznacza minerały z LGOM-u.

12.6.3. Utlenione minerały metali nieżelaznych

Flotację tej grupy minerałów można prowadzić na dwa sposoby. Pierwszy z nich jest charakterystyczny dla siarczków i polega na flotacji za pomocą kolektorów tiolowych, ale po uprzednim osiarczkowaniu powierzchni utlenionego minerału jonami siarczkowymi. Drugi sposób polega na zastosowaniu kolektorów używanych do flotacji krzemianów, tlenków i wodorotlenków, czyli kolektorów kationowych i anionowych. Do minerałów nadających się do flotacji tiolami po siarczkowaniu należą przede wszystkim minerały ołowiu: cerusyt (PbCO_3), wanadynit ($\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{VO}_4)_3]$), anglezyt (PbSO_4), miedzi: malachit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azuryt ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) chryzokola (uwodniony krzemian miedzi), tenoryt (CuO), kupryt (Cu_2O), oraz cynku – smitsonit (ZnCO_3). Sulfidyzacja niektórych minerałów (cerusyt, malachit, azuryt) zachodzi łatwo, a innych (anglezyt, tenoryt, kupryt) trudno (Leja, 1982).

Siarczkowanie minerałów polega na traktowaniu ich roztworami wodnymi jonów siarczkowych, które wchodzi w reakcje z jonami powierzchniowymi minerału, dając na powierzchni siarczki metalu lub siarkę elementarną. Proces wymiany, na przykładzie tlenku, można zapisać reakcją

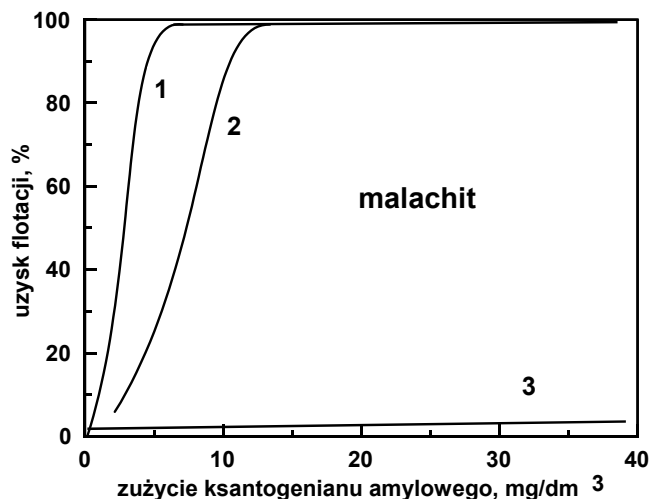


gdzie $-\text{MO}$ jest tlenkową grupą powierzchniową, która pod wpływem jonu siarczkowego S^{2-} zamienia się w siarczek metalu $-\text{MS}$.

Siłą napędową tej reakcji jest mniejsza rozpuszczalność siarczków metali w stosunku do tlenków metali. Siarczki metali w obecności tlenu łatwo ulegają rozkładowi, z utworzeniem takich utlenionych form siarki, jak: tiosiarczany, siarczany(IV) czy też siarczany(VI), należy przy tym pamiętać, że siarczkowanie prowadzone jest jako reakcja powierzchniowa. Siarczkowanie minerałów jest procesem skomplikowanym.

Jony siarczkowe są jonami regulującymi potencjał redoks układu flotacyjnego, powodując powstawanie niskiego Eh, przy którym nie następuje adsorpcja kolektora tiolowego, np. ksantogenianu. Dlatego flotacja siarczkowanych minerałów z reguły nie zachodzi w obecności jonów siarczkowych (rys. 12.60, linia 3.). Najlepszym sposobem ustalenia właściwego Eh jest usunięcie jonów siarczkowych z roztworu po siarczkowaniu przez zastąpienie roztworu siarczku czystą wodą (rys. 12.60, linia 1.) lub utlenienie jonów siarczkowych, przepuszczając przez roztwór wodny powietrze (rys. 12.60, linia 2.), tlen lub inny utleniacz. Proces ten może jednak spowodować utlenianie i usuwanie powierzchniowych warstw siarczku, dzięki któremu następuje flotacja.

Niektóre minerały utlenione można flotować bezpośrednio ksantogenianami bez siarczkowania, ale wymaga to bardzo dużych stężeń ksantogenianu. Według Fleminga (1952) oraz Leji (1982), bezpośrednio ksantogenianami można flotować wanadynit, stosując od 1 do 2 kg kolektora na megagram rudy, natomiast 0,1 kg/Mg, gdy flotacji podaje się minerały siarczkowe. W przypadku chryzokoli prażenie w temperaturze 773–873 K znacząco zwiększa flotację tego minerału (Laskowski i współ., 1985).



Rys. 12.60. Wpływ warunków flotacji na uzysk malachitu siarczowanego za pomocą 960 mg/dm^3 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w obecności spieniacza (alkoholu amylowego 60 mg/l): 1 – flotacja, gdy po siarczowaniu roztwór wymienia się na czystą wodę, 2 – flotacja po 25-minutowym przepuszczeniu powietrza przez roztwór zawierający jony siarczkowe, 3 – flotacja zaraz po siarczowaniu w obecności jonów siarczkowych (według Soto i Laskowskiego, 1973)

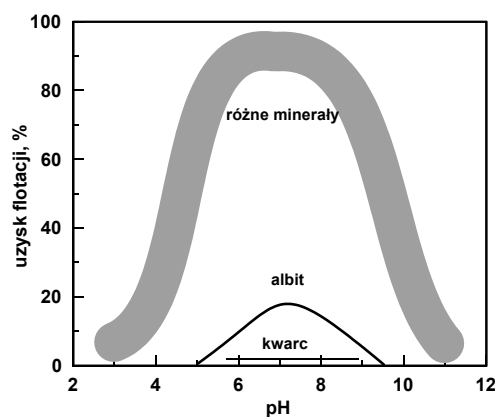
Zastosowanie kolektorów anionowych i kationowych do flotacji utlenionych minerałów metali nieżelaznych omówiono w podrozdziale o flotacji tlenków i wodorotlenków.

12.6.4. Tlenki i wodorotlenki

Jest to najliczniejsza i najbardziej zróżnicowana grupa minerałów. Należą do niej proste tlenki (Fe_2O_3 , SnO_2), tlenowodorotlenki (AlOOH) oraz złożone tlenki i wodorotlenki (spinele, krzemiany, glinokrzemiany). Ich flotację można prowadzić różnymi kolektorami, a kolektor do minerału dobiera się na podstawie znanych właściwości minerału. Należy znać takie parametry, jak punkt izoelektryczny minerału oraz zdolność kationu tworzącego minerał do reakcji chemicznych z kolektorami. Dokładniejsze omówienie tej grupy minerałów wymagałoby opisu każdego układu osobno, co zajęłoby wiele miejsca. Dlatego teraz nieco dokładniej będą omówione tylko wybrane układy flotacyjne (inne aspekty flotacji minerałów z tej grupy częściowo już omówiono przy opisie aktywatorów, depresorów i kolektorów flotacyjnych) oraz zastosowanie kwasów tłuszczowych i amin jako kolektorów.

Kwasy tłuszczowe i ich rozpuszczalne w wodzie sole potasowe, zwane *mydlami*, są chętnie stosowanymi kolektorami we flotacji tlenków i wodorotlenków, a także soli. Wśród nich wyróżnia się kwas oleinowy, który otrzymuje się jako tani produkt

uboczny przemysłu drzewnego, zwany *olejem talowym*. Olej talowy zawiera, oprócz kwasu oleinowego, także kwasy: linolowy, linolenowy oraz abietynowy. Zauważono już dawno, że zakres pH flotacji wielu minerałów oleinianami jest podobny (Polkin i Najfonov, 1965; Mishra, 1988), co pokazano na rysunku 12.61. Należy jednak zauważyć, że mimo podobnych zakresów flotacji wielu minerałów, mechanizm ich adsorpcji i flotacji może być bardzo różny. Z rysunku tego wynika także, że niektóre minerały flotują znacznie gorzej niż inne, a nawet nie flotują wcale, jak na przykład kwarc (rys. 12.61) czy niektóre krzemiany (tab. 12.38). To zróżnicowanie jest podstawą do flotacyjnego rozdziału minerałów za pomocą kwasów tłuszczowych. Z rysunku 12.61 wynika także, że flotacja oleinianowa zanika przy krańcowych wartościach pH. Jest to efekt konkurencyjnego działania jonów OH^- lub H^+ , co omówiono już w p. 12.5.4.1.



Rys. 12.61. Flotacja wielu minerałów w obecności 1 kg/Mg NaOl w zależności od pH roztworu.

W tych warunkach nie flotuje kwarc i niektóre krzemiany.

Flotowane minerały: kolumbit, cyrkon, tantalit, ilmenit, rutil, granat, perowskit.

(wykres oparty na danych Polkina i Najfonova (1965), do których dodano linię kwarcu)

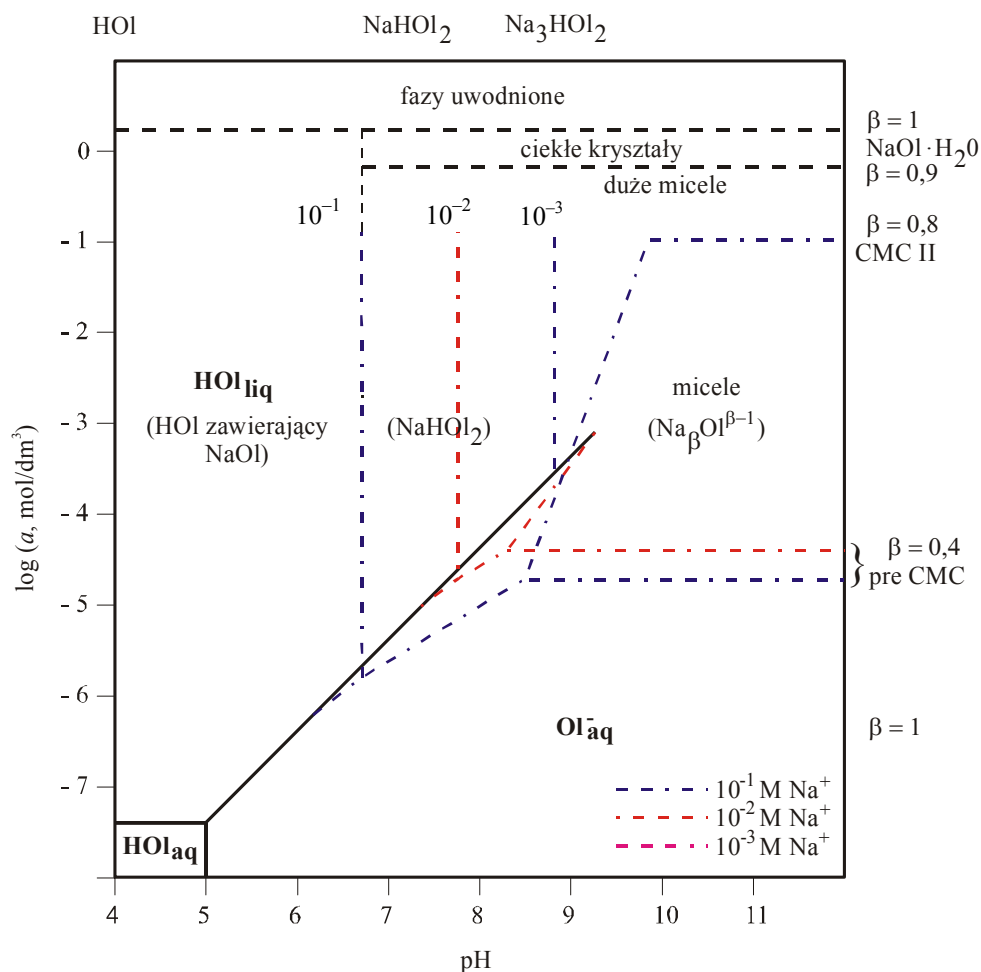
Tabela 12.38. Flotacja krzemianów kolektorami anionowymi i kationowymi w zależności od struktury (według Mansera, 1975)

Kolektory	Grupa krzemianowa			
	ortokrzemiany	pirokseny	amfibole	pakietowe
Anionowe	dobra	słaba	brak	brak
Kationowe	dostateczna *	dostateczna*	dobra	bardzo dobra

* Flotacja silnie zależy od pH.

Kwasy tłuszczowe w wodzie mogą tworzyć wiele form, co pokazano na diagramie (rys. 12.62). Wśród różnych form oleinianowych można wyróżnić trzy grupy: jony

oleinianowe (Ol^- , HOl_2^- przedmicele), formy micelarne oraz fazy takie, jak: ciekły kwas oleinowy i kwaśne mydło (NaHOl_2). Wszystkie te formy mają duże znaczenie w procesie flotacji. Należy także zauważyć, że oleinian sodu towarzyszy niektórym formom oleinianowym, w tym fazie olejowej HOl , formom jonowym (jon kwaśnego mydła) oraz micelarnym. Ponieważ minerały, podobnie jak formy oleinianowe, mają zróżnicowaną budowę i skład, dlatego mechanizmy sorpcji kwasów tłuszczowych na powierzchni mineralnej są skomplikowane.



Rys. 12.62. Diagram stężenie–pH dla wodnych roztworów oleinianu sodu, przedstawiający dominację różnych form oleinianowych (Drzymała, 1990): a – aktywność form oleinianowych, mol/dm^3 , β – stopień wiązania jonów sodowych do jonu oleinianowego w strukturach zasocjowanych (liczba jonów sodowych wypadająca na jeden jon oleinianowy w asocjacji); (dane do wykreślenia diagramu podano w tabeli 12.39, należy zwrócić uwagę, że jony sodowe także biorą udział w tworzeniu wielu form oleinianowych)

Tabela 12.39. Reakcje i odpowiadające im stałe równowagi zachodzące w roztworach oleinianowych. Współczynniki aktywności NaOl i HOl w fazie olejowej oraz aktywności NaHOl₂ i utworów micelarnych (Na_βOl^{β-1})_n przyjęto jako 1 (Drzymała, 1990)

Nr	Reakcja	Wyrażenie na stałą	pK
1	$\text{HOl}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Ol}^-_{\text{aq}}$	$K_1 = (\text{H}^+_{\text{aq}}) \cdot (\text{Ol}^-_{\text{aq}}) / (\text{HOl}_{\text{aq}})$	4,95
2	$\text{HOl}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Ol}^-_{\text{aq}}$	$K_2 = (\text{H}^+_{\text{aq}}) \cdot (\text{Ol}^-_{\text{aq}}) / X_{\text{HOl olej}}$	12,3
3	$\text{HOl}_{\text{olej}} \rightleftharpoons \text{HOl}_{\text{aq}}$	$K_3 = (\text{HOl}_{\text{aq}}) / X_{\text{HOl olej}}$	7,35
4	$\text{HOl}_{\text{aq}} + \text{Ol}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{HOl}_2^-_{\text{aq}}$	$K_4 = (\text{HOl}_2^-_{\text{aq}}) / [(\text{Ol}^-_{\text{aq}}) \cdot (\text{HOl}_{\text{aq}})]$	-7,6
5	$2\text{Ol}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{Ol}_2^{2-}_{\text{aq}}$	$K_5 = (\text{Ol}_2^{2-}_{\text{aq}}) / (\text{Ol}^-_{\text{aq}})^2$	-4,0
6	$\text{HOl}_{\text{olej}} + \text{Na}^+_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{NaOl}_{\text{w HOl}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$	$K_6 = (\text{H}^+_{\text{aq}}) \cdot X_{\text{NaOl w HOl}} / [(\text{Na}^+_{\text{aq}}) \cdot X_{\text{HOl olej}}]$	6,38
7	$\text{NaOl}_{\text{w HOl}} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Ol}^-_{\text{aq}}$	$K_7 = (\text{Na}^+_{\text{aq}}) \cdot (\text{Ol}^-_{\text{aq}}) / X_{\text{NaOl w HOl}}$	5,92
8	$\text{NaHOl}_2 \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + 2\text{Ol}^-_{\text{aq}}$	$K_8 = (\text{Na}^+_{\text{aq}}) \cdot (\text{H}^+_{\text{aq}}) \cdot (\text{Ol}^-_{\text{aq}})^2$	19,01
9	$2\text{HOl}_{\text{olej}} + \text{Na}^+_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{NaHOl}_2 + \text{H}^+_{\text{aq}}$	$K_9 = (\text{H}^+_{\text{aq}}) / [(\text{Na}^+_{\text{aq}}) \cdot (X_{\text{HOl}} = 0,8)^2]$	5,59
10	$0,5 \text{NaHOl}_2 + (\beta - 0,5) \text{Na}^+_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\beta} \text{Ol}^{\beta-1} + 0,5 \text{H}^+_{\text{aq}}$	$K_{10} = (\text{H}^+_{\text{aq}})^{0,5} / (\text{Na}^+_{\text{aq}})^{\beta-0,5}$, dla 10 ⁻³ M Na ⁺ dla 10 ⁻² M Na ⁺ dla 10 ⁻¹ M Na ⁺	4,85 4,58 4,44
11	$\beta \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Ol}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons (\text{Na}_{\beta} \text{Ol}^{\beta-1})_n$	$K_{\beta} = 1 / [(\text{Na}^+_{\text{aq}})^{\beta} \cdot (\text{Ol}^-_{\text{aq}})]$ lub $\log [\text{Ol}_{\text{total}}] = A - \beta \log (\text{Na}^+_{\text{aq}})$: CMC $\beta = 0,5$ struktury przedmicelarne $\beta = 0,4$ micelle cylindryczne $\beta = 0,8$	A = -4,4 A = -5,0 A = -1,8
12	$-\text{HOl}_s \rightleftharpoons -\text{Ol}^-_s + \text{H}^+_{\text{aq}}$	$K_{a2}^{\text{int}} = \{-\text{Ol}^-_s\} (\text{H}^+_{\text{aq}}) \exp(-F \psi_0 / RT) / \{-\text{HOl}_s\}$	4,40
13	$-\text{HOl}_s + \text{Na}^+_{\text{aq}} \rightleftharpoons -\text{Ol}^- \text{Na}^+_s + \text{H}^+_{\text{aq}}$	$K_{\text{Na}}^{\text{int}} = \{-\text{Ol}^- \text{Na}^+_s\} (\text{H}^+_{\text{aq}}) \exp(-F \psi_0 / RT) / [\{-\text{HOl}_s\} (\text{Na}^+_{\text{aq}}) \exp(-F \psi_b / RT)]$	3,3 ±0,3
14	iep		pH=2,0

ψ_0 – potencjał powierzchniowy,

ψ_b – potencjał powierzchniowy w płaszczyźnie wiązania jonów Na⁺,

{ } określa aktywność form powierzchniowych,

nawiasy () oznaczają aktywność innych form.

Istnieje wiele hipotez dotyczących adsorpcji jonowych form oleinianowych na powierzchniach mineralnych. Dwie z nich wydają się najbardziej realne.

Pierwsza z nich, propagowana przez Lekkiego (1984), a także Laskowskiego (1981), zakłada, że flotację wywołują jony oleinianowe, które mogą utworzyć z kationami, tworzącymi minerał, nierozpuszczalne mydła. Przy takim założeniu zakres pH flotacji można obliczyć na podstawie iloczynu rozpuszczalności mydeł oleinianowych, gdyż flotacja wystąpi wtedy, gdy w danych warunkach stężeń kolektora i pH w układzie powstanie mydło oleinianowe. Argumentem tej hipotezy jest dobra zgodność zakresów pH flotacji minerałów z zakresami pH tworzenia się mydeł, co pokazano w tabeli 12.40.

Tabela 12.40. Porównanie obliczonych zakresów pH istnienia mydeł z zakresami pH flotacji różnych minerałów dla oceny hipotezy Lekkiego (1984); (dane zebrane przez Drzymałę, 1986)

Mydło	Zakres pH istnienia mydła ^a	Minerał	Zakres pH flotacji z 10 ⁻⁵ M NaOl
FeOl ₃	2,57–8,01	magnetyt	3,0–8,0 ^b
		ilmenit	3,7–8,0 ^c
		hercynit	3,9–8,0 ^c
AlOl ₃	3,98–8,22	pleonast	3,6–7,9 ^c
MgOl ₂	7,92–10,37	pleonast	8,7–10,4 ^c

a) Drzymała (1986), dane pomiarowe: b) Łuszczkiewicz i współ. (1979), c) Lekki (1984).

Według drugiej hipotezy, zaproponowanej przez Fuerstenau i Palmera (1976), adsorpcja jonów oleinianowych następuje wtedy, gdy w układzie znajdują się kationy zdolne do tworzenia jednohydroksykompleksów. Nie jest przy tym ważne, czy jony te pochodzą z siatki krystalicznej minerału, czy są celowo wprowadzane do roztworu. Zauważono bowiem, że flotacja kwarcu aktywowanego jonami metalu wprowadzanych do roztworu z zewnątrz jest podobna do flotacji minerałów zawierających ten sam jon metalu w swojej siatce krystalicznej. W tabeli 12.41 podano obliczone zakresy istnienia jednohydroksykompleksów metali i obserwowane zakresy pH flotacji różnych minerałów. Fakt, że obserwuje się dobrą zgodność flotacji z zakresami pH tworzenia się mydeł nie na powierzchni minerałów, ale jako faz objętościowych dla

Tabela 12.41. Porównanie zakresów pH oleinianowej flotacji minerałów oraz aktywowanego kwarcu z zakresami pH istnienia monohydroksykompleksów metali

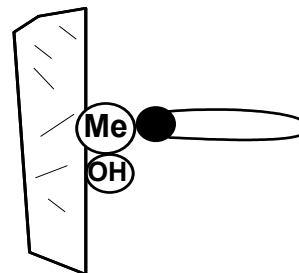
Monohydroksykompleks	Zakres pH o stęż. > 10 ⁻⁷ M	pH maks.stęż.	Flotacja (według ^a)		pH flotacji ^b
			minerał	pH maks. flotacji	aktywowanego kwarcu
FeOH ⁺⁺	0–3,9	2,7	augit	2,9	2–8*
AlOH ⁺⁺	2,1–5,9	4,3			2–8
PbOH ⁺	3,2–12,4	8,7			
MnOH ⁺	7,6–11,6	9,5	piroluzyt	9	
MgOH ⁺	8,4–12,5	10,5	magnezyt	10,4	7–13
CaOH ⁺	> 8,5	13,1	augit	11	7–13
CuOH ⁺	5,1–8,1	6,5			
FeOH ⁺	4,5–12,1	8,7	chromit i inne min. żelaza	8,7, ~8	

a – Fuerstenau i Palmer (1976), b – Daellenbach i Tiemann (1964).

* Nie należy wykluczać udziału jonów FeOH⁺ w rozszerzeniu zakresu pH flotacji aktywowanego kwarcu jonami FeOH⁺⁺.

hydrolizujących jonów metali, czyli zdolnych do tworzenia monohydroksykompleksów, sugeruje, że obie hipotezy mogą być połączone. Hipotezy te stają się spójne, jeżeli przyjąć, że flotacja zachodzi dzięki tworzeniu się mydeł ze zhydrolizowanymi jonami metalu obecnymi przy powierzchni mineralnej (Fuerstenau, 1995). Te połączone hipotezy można nazwać aktywacyjną hipotezą flotacji kwasami tłuszczowymi.

Hipotetyczny sposób adsorpcji jonu kwasu tłuszczowego do powierzchni mineralnej przez zhydrolizowany kation metalu pokazano na rysunku 12.63.



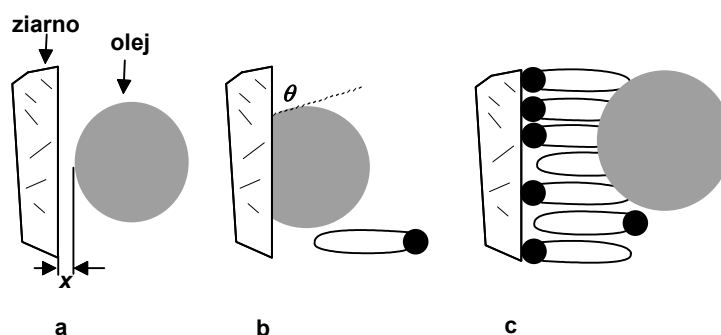
Rys. 12.63. Schematyczna ilustracja adsorpcji jonu kwasu tłuszczowego na powierzchni mineralnej poprzez zhydrolizowany kation metalu, co prowadzi do hydrofobizacji powierzchni

Z diagramu dominacji form oleinianowych (rys. 12.62) wynika, że w układzie oprócz jonów istnieją nierozpuszczalne formy kwasów tłuszczowych w postaci oleju lub faz stałych. Teoretycznie mogą się one przytwierdzać do powierzchni mineralnej trzema sposobami: heterokoagulacyjnie, kontaktowo i półkontaktowo (Drzymała, 1986).

Adhezja heterokoagulacyjna (rys. 12.64a) zachodzi jako wynik działania sił przyciągania van der Waalsa–Londona i elektrostatycznych sił przyciągania lub odpychania między fazą olejową lub stałą a powierzchnią ciała stałego, tak jak w teorii DLVO. Mechanizm tej sorpcji jest podobny do heterokoagulacji. Ponieważ między dwoma przyciągającymi się obiektami są częściowo zachowane ich elektryczne warstwy podwójne, sorpcję taką można nazwać bezkontaktową, przez analogię do nomenklatury używanej przez Derjagina (1989) dla adhezji pęcherzyków powietrza do powierzchni ciała stałego. Adhezja heterokoagulacyjna zachodzi, gdy oddziałujące obiekty są przeciwnie naładowane. Jeżeli obiekty są naładowane jednoimiennie, zajście adhezji jest determinowane wartością sił przyciągania van der Waalsa–Londona. Adhezję tę można opisać za pomocą teorii DLVO. Przykładem flotacji wynikającej z adhezji heterokoagulacyjnej jest oleinianowa flotacja rutyłu (Purcell i Sun, 1963) w obszarze pH do około 4,5.

Adhezja kontaktowa (rys. 12.64b) polega na bezpośrednim przyleganiu kropeł fazy olejowej do powierzchni ciała stałego. Siłę adhezji determinuje bilans sił, opisywany równaniem Younga (12.1), występujących na trzech granicach fazowych, tj. woda–olej, woda–ciało stałe oraz olej–ciało stałe. Z kolei na danej granicy fazowej siła oddziaływań zależy od sił dyspersyjnych i niedyspersyjnych (polarnych, wiązań chemicznych, wodorowych i innych), co opisuje zależność Fowkesa (12.4). Przykładem adsorpcji kontaktowej (adhezyjnej) jest flotacja przy niskich pH takich ciał hydrofobowych, jak german (Drzymała i współ., 1987) czy rtęć (Volke i współ., 1984).

Adhezja półkontakowa jest to sposób adhezji kolektora do powierzchni ciała stałego, polegający na adsorpcji na powierzchni jonów prostych z utworzeniem *hemimicel*, a nawet monowarstw, na których występuje sorpcja kropelek emulsji lub fazy stałej kolektora, w wyniku hydrofobowych oddziaływań między łańcuchami kolektora. Ten sposób sorpcji można sobie wyobrazić tak, jak to pokazano na rysunku 12.64c. Adhezję tę określa się przez izotermy adsorpcji. Flotacja w wyniku adsorpcji półkontaktovej może zachodzić przy niskich pH, gdy w roztworze wodnym dominują nierozpuszczalne fazy kolektora, a hydrofobizacja powierzchni ziarna następuje dzięki adsorpcji rozpuszczalnych pojedynczych form kolektora. Według tego mechanizmu może flotować wiele minerałów.

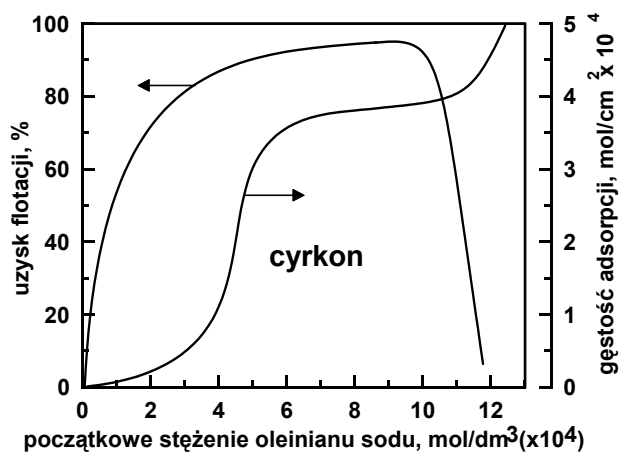


Rys 12.64. Schematyczna ilustracja możliwych sposobów przylegania kolektora koloidalnego (tutaj w formie kropli olejowej) do powierzchni ciała stałego:
a – adhezja bezkontaktowa (heterokoagulacyjna), b – kontaktowa, c – półkontaktovej

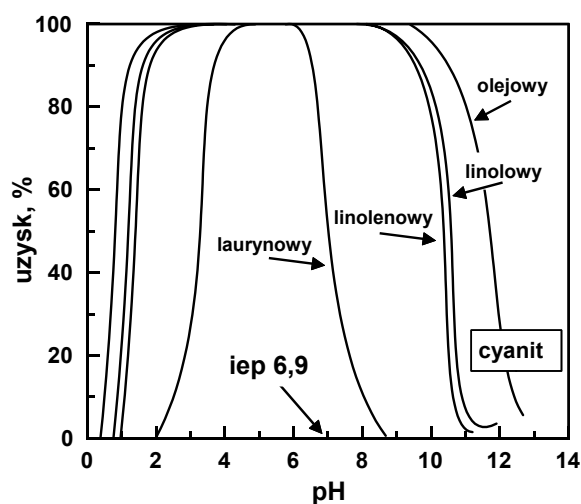
Badania wskazują, że przy wyższych stężeniach kwasów tłuszczowych w roztworze współadsorpcja różnych form jest zjawiskiem powszechnym. Współadsorpcja jonów oleinianowych i kropelek kwasu oleinowego może zachodzić w obszarach pH, gdy w roztworze obecne są krople kwasu oleinowego, a więc przede wszystkim w roztworach kwaśnych i obojętnych (Leja, 1982), co już omówiono i pokazano na rysunku 12.64. Ponieważ formy oleinianowe są często stowarzyszone z oleinianem sodu, dlatego NaOl jest często obecny w warstwach adsorpcyjnych na minerałach. W przypadku współadsorpcji form jonowych i micelarnych flotacja minerałów tlenkowych często zanika. Następuje to przy podwyższonych stężeniach oleinianu i jest spowodowane hydrofilnością micel. Obrazują to wyniki flotacji cyrkonu pokazane na rysunku 12.65.

Flotacja tlenków i wodorotlenków zależy od długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego stosowanego do flotacji, a także od tego czy zawiera on wiązania podwójne. Na rysunku 12.66 pokazano flotację cyjanitu różnymi kwasami tłuszczowymi. Z rysunku tego wynika, że im dłuższy łańcuch, tym flotacja zachodzi w szerszym zakresie pH, co wiąże się ze wzrostem stałej trwałości tworzonego mydła. Z kolei obecność wiązań podwójnych, przy tej samej liczbie atomów węgla w łańcuchu

węglowodorowym, pogarsza flotację. Na rysunku 12.66 widać, że flotacja kwasem linolenowym, który ma trzy wiązania podwójne, zachodzi w węższym zakresie pH niż z kwasem linolowym, który ma dwa wiązania podwójne. Jeszcze lepsza jest flotacja z kwasem oleinowym, który ma jedno wiązanie podwójne. Kwasy oleinowy, linolowy i linolenowy mają 17 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym.



Rys. 12.65. Przy dużych stężeniach oleinianu flotacja spada, mimo że adsorpcja oleinianu rośnie. Zakłada się, że jest to wyniki adsorpcji hydrofilnych micel (na podstawie danych Dixita i Biswasa, 1973)

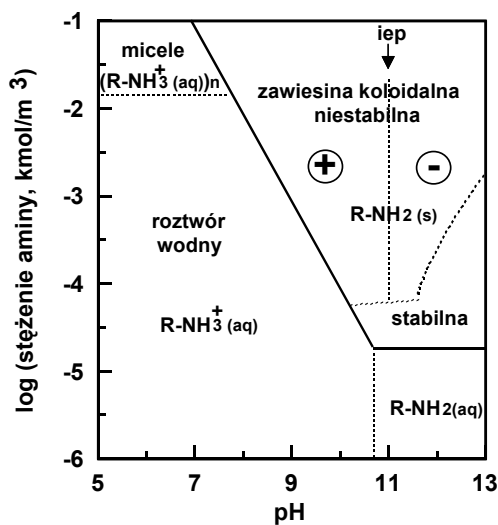


Rys. 12.66. Flotacja cyjanitu za pomocą kwasów tłuszczowych o stężeniu 10^{-4} kmol/m³ (Choi i Oh, 1965). Stosowane kwasy: laurynowy ($C_{11}H_{23}COOH$), linolowy ($C_{18}H_{33}O_2$), linolenowy $CH_3-[CH_2-CH=CH]_3(CH_2)_7COOH$ i kwas oleinowy ($C_{17}H_{33}COOH$)

Do flotacji tlenków i wodorotlenków stosuje się także aminy. Przyjmuje się, że ich flotacja zachodzi wyłącznie dzięki fizycznej sorpcji form aminowych na powierzchniach mineralnych, dlatego o flotacji w znacznym stopniu decydują stan powierzchni mineralnej, głównie znak ładunku elektrycznego i hydrofobowość, oraz chemia rozтворów kolektorów aminowych. Na podstawie stałej równowagi reakcji aminy z wodą, cmc i iep fazy stałej aminy, które podano w tabeli 12.42, można wykreślić diagram dominacji różnych form dodecyloaminy w roztworach wodnych w zależności od pH. Diagram ten zamieszczono na rysunku 12.67.

Tabela 12.42. Stałe równowagi reakcji, iep oraz CMC dla dodecyloaminy w wodzie (Laskowski, 1988)

Reakcja	K
$\text{R-NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R-NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{R-NH}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{R-NH}_2(\text{aq})$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Micelizacja	$\text{CMC} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
iep	$\text{pH} = 11$



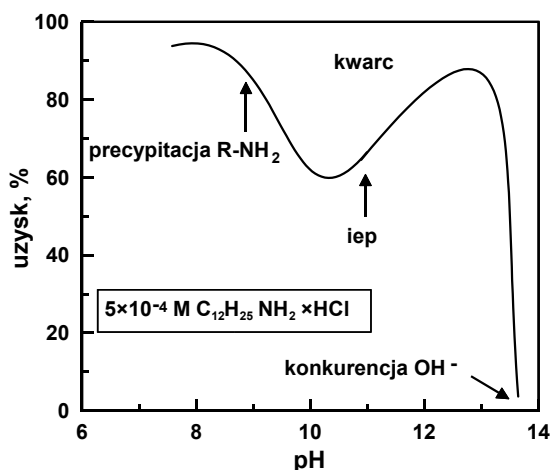
Rys. 12.67. Diagram dominacji poszczególnych form dodecyloaminy w zależności od pH roztworu (dane według Laskowskiego, 1988)

Diagram domenowy dodecyloaminy pokazuje, że – podobnie jak w przypadku kwasów tłuszczowych – mamy do czynienia z jonami, micelami i fazami aminowymi. W przeciwieństwie do kwasów tłuszczowych, jony aminy są dodatnio naładowane, gdyż w wodnym roztworze ulegają hydrolizie prowadzącej do powstawania grupy $-\text{NH}_3^+$. Poprawność diagramu wykreślonego na podstawie stałych równowagi dla

dedecyloaminy potwierdził doświadczalnie Laskowski (1988) oraz Laskowski i współ. (1988). Stwierdzono, że iep nierozpuszczalnej dodecyloaminy wynosi 11 oraz że w pewnych zakresach pH i stężeń tworzy się niestabilna, czyli koagulująca koloidalna zawiesina aminy, a w innych amina ta tworzy stabilną zawiesinę koloidalną, co zaznaczono na diagramie.

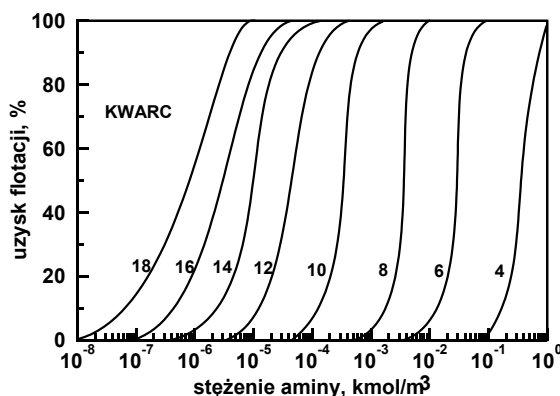
Typowy przebieg adsorpcji i flotacji minerałów tlenkowych aminami pokazano już na rysunku 12.37 dla kwarcu. Flotacja kwarcu, a także innych minerałów, następuje w wyniku elektrostatycznej adsorpcji dodatnio naładowanych jonów aminy z ujemnie naładowanymi miejscami na powierzchni ziarn mineralnych. Flotacja minerałów z aminami rośnie zatem z reguły wraz z pH od iep. Od pewnego pH flotacja zaczyna się pogarszać w wyniku wytrącania się aminy, co następuje wzdłuż linii przejścia $R-NH_3^+(aq) \rightarrow R-NH_2(s)$ pokazanej na diagramie dominacji form aminowych (Laskowski, 1988). Prawidłowość tę znano już od dawna (Watson i Manser, 1968; Leja, 1982), ale bez uwzględniania diagramów stężenie-pH, spadek flotacji przypisywano micelizacji, podczas gdy w istocie jest to precypitacja aminy.

Jak wspomniano poprzednio, powstająca amina jest dodatnio naładowana do pH 11, a powyżej tej wartości przyjmuje ładunek ujemny. Ma to wpływ nie tylko na właściwości koloidalnych zawiesin aminy, ale także na flotację, gdyż w miarę wzrostu pH wytrąca się koagulująca amina, co powoduje spadek flotacji. Trwa to do pH około 11, co odpowiada iep aminy i najmniejszej jej stabilności. Przy większych wartościach pH zawiesina aminy staje się stabilna, flotacja nieco rośnie, a następnie zachodzi całkowity zanik flotacji przy pH około 13–14, co może wynikać z konkurencyjności jonów OH^- (rys. 12.68).



Rys. 12.68. Zależność flotacji kwarcu za pomocą aminy od pH. Po dobrej flotacji w środowisku alkalicznym następuje spadek flotacji w wyniku wytrącania się koagulującej aminy, następnie zachodzi nieznaczny wzrost flotacji powodowany stabilnością cząstek aminy (według Laskowskiego i współ., 1988)

Do flotacji tlenków i wodorotlenków stosuje się różne aminy. Stwierdzono doświadczalnie, że im dłuższy jest łańcuch węglowodorowy aminy, tym flotacja minerału następuje przy niższym stężeniu kolektora (rys. 12.69). Aminy o czterech atomach węgla wymaga bardzo dużych stężeń, dlatego w praktyce stosuje się aminy o długim łańcuchu, zawierające dziesięć i więcej atomów węgla.



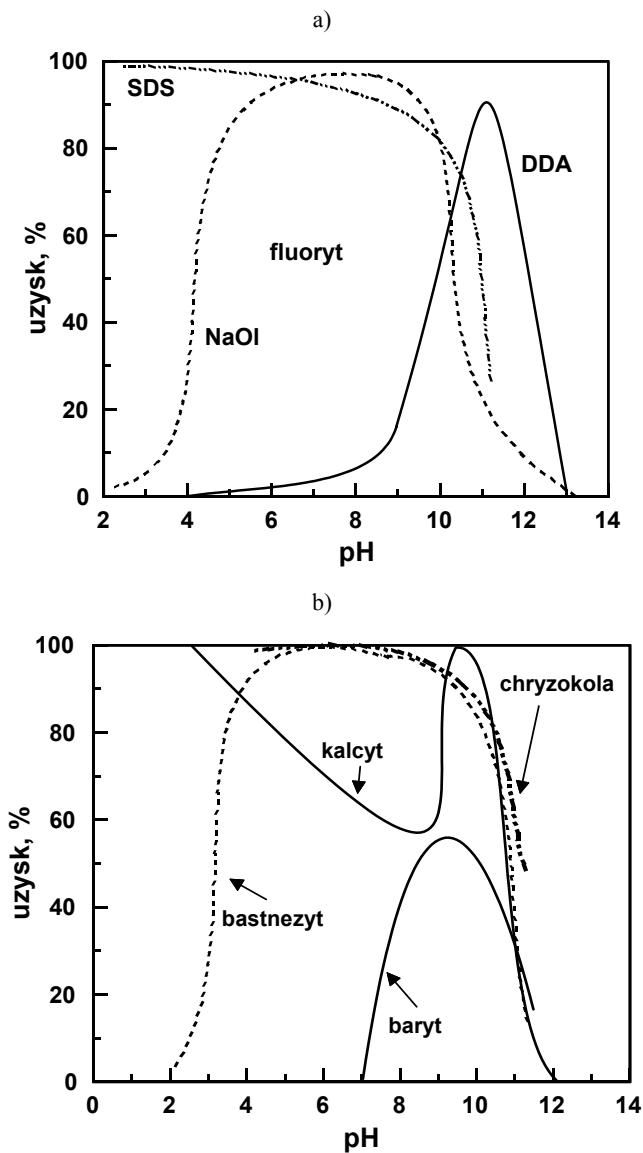
Rys. 12.69. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego aminy na flotację kwarcu przy pH = 6–7 oraz wzrastającym stężeniu octanu alkiloaminy (Fuerstenau i wespół., 1964)

12.6.5. Trudno rozpuszczalne sole

Do grupy tej należy wiele minerałów. Najważniejsze z nich to: fluoryt (CaF_2), baryt (BaSO_4), celestyn (SrSO_4), kalcyt (CaCO_3), magnezyt (MgCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), bastenzyt ($(\text{La}, \text{Ce})\text{CO}_3\text{F}$), szelit (CaWO_4), oraz apatyt ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) i jego odmiany. Minerale te można flotować różnymi kolektorami jonowymi. Flotują one w szerokim zakresie pH i stężeń kolektora (rys. 12.70).

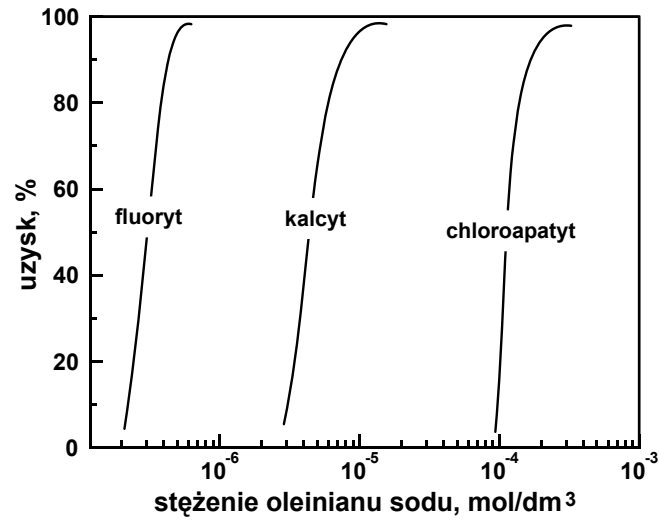
Gdy minerały typu trudno rozpuszczalnych soli współwystępują ze sobą, zachodzi wtedy konieczność ich rozdzielenia. Ich flotacja, przy danym pH, zależy od stężenia użytego kolektora. Obserwuje się także różnice we flotacji wynikające ze sposobu flotacji oraz pochodzenia minerałów (rys. 12.71a i b).

Z reguły stosowanie samego kolektora nie wystarcza do selektywnego wydzielenia użytecznego minerału typu soli z surowca wyjściowego. Dlatego najczęściej w układach flotacyjnych zawierających minerały typu trudno rozpuszczalne sole niezbędne jest zastosowanie depresorów. Jako depresory używa się całej gamy związków, w tym proste substancje organiczne (szkło wodne), kwasy organiczne proste (cytrynowy) i złożone (humusowe), a także węglowodany (skrobia, dekstryny) i ekstrakty z drzew (tanina, quebracho). Na rysunku 12.72, dla przykładu, pokazano rozdział fluorytu od kalcytu dzięki zastosowaniu mieszanego depresora $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Bez depresora rozdział fluorytu od kalcytu nie byłby możliwy.

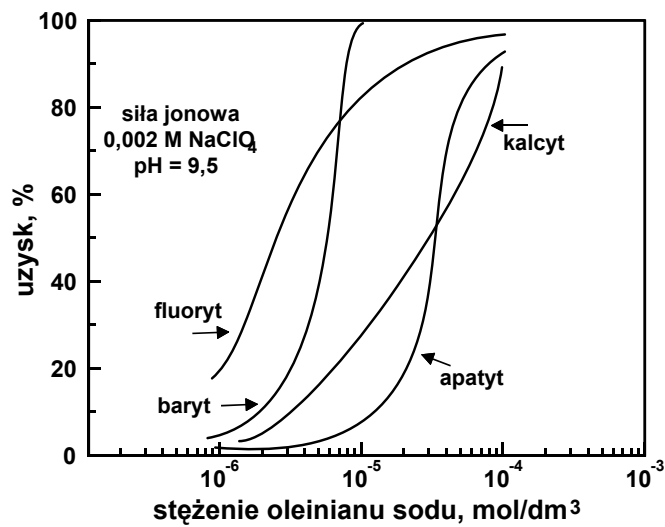


Rys. 12.70. Flotacja minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli:
 a) flotacja fluorytu z oleinianem sodu (NaOI) $2 \cdot 10^{-5}$ M (Pugh, 1986),
 dedecyloaminą (DDA) $9 \cdot 10^{-5}$ M (Pugh, 1986), dodecylosiarczanem sodu
 (SDS) $1 \cdot 10^{-4}$ M (Takamori i Tsunekawa, 1982), b) flotacja różnych minerałów
 z oktylohydroksamianem potasu: chryzokola $8 \cdot 10^{-4}$ M, bastnezyt $5 \cdot 10^{-4}$ M,
 kalcyt $5 \cdot 10^{-4}$ M, baryt $1 \cdot 10^{-3}$ M (Fuerstenau i Pradip, 1984).
 Zakres pH flotacji zwykle rozszerza się przy większym stężeniu kolektora

a

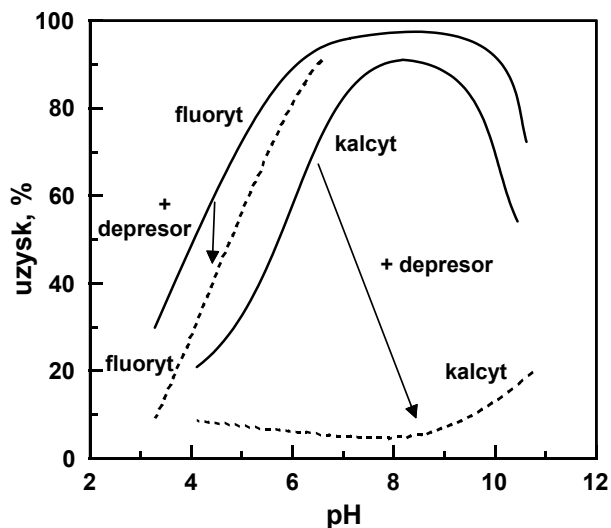


b



Rys. 12.71. Flotacja różnych minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli kwasem oleinowym:
a – według Finkelsteina (1989), pH naturalne, b – według Parsonage i współ. (1982)

W tabeli 12.43 pokazano z kolei kolektory i depresory stosowane do flotacyjnego rozdziału barytu od fluorytu.



Rys. 12.72. Wpływ depresora składającego się z $70 \text{ mg/dm}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i $70 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ na flotację mieszaniny fluorytu i kalcytu (linie przerywane) w obecności oleinianu sodu (100 mg/dm^3) (według Abeidu, 1973). Linie ciągłe oznaczają flotację bez depresora

Tabela 12.43. Wpływ różnych kolektorów i depresorów na flotację barytu i fluorytu (tabela sporządzona przez Pradla, 2000 na podstawie danych Sobieraja, 1985)

Odczynnik	Flotacja	
	barytu	fluorytu
1	2	3
Kolektory	Alkilosiarczany	
Pretopton	flotuje dobrze przy pH 8–12	obniżenie wyniesienia przy pH 8
Siarczanol N-2	dobra flotacja w zakresie pH 4–12	flotacja w zakresie pH 6–10
Dodecylosiarczan sodowy(SLS)	flotuje dobrze w zakresie pH 4–12	szybki zanik flotacji przy pH > 7
	Alkilosulfoniany	
Sulfobursztynian olejowy	flotuje dobrze w zakresie pH 5–12	stopniowy zanik flotacji przy pH < 8
Streminal ML	flotuje dobrze w zakresie pH 5–12	flotuje dobrze w zakresie pH 5–12
Kerylobenzenosulfonian sodowy	flotuje dobrze w zakresie pH 4–12	szybki zanik flotacji przy pH > 7

1	2	3
	Kwasy tłuszczowe	
Oleinian sodowy	flotuje w zakresie pH 6,5–8,5	flotuje w zakresie pH 4–10
Kamisol OC, zbieracz kationowy	flotuje przy pH 3–12	flotuje przy pH 3–12
	Inne kolektory	
Rokanol T-16, zbieracz niejonowy	słaba zdolność zbierająca	słaba zdolność zbierająca
Depresory	Taniny	
Quebracho S (+ zbieracz SLS)	całkowity zanik flotacji w środowisku alkalicznym	całkowity zanik flotacji w środowisku alkalicznym
Quebracho S (+ Pretopon G)	zanik flotacji przy pH > 6	zanik flotacji przy pH > 6
Tanina (+ SLS)	zanik flotacji w środowisku alkalicznym	zanik flotacji w środowisku alkalicznym
Kwas gallusowy (+ SLS)	zanik flotacji w środowisku alkalicznym	zanik flotacji w środowisku alkalicznym
Garbnik D (+ SLS)	zanik flotacji w środowisku alkalicznym	zanik flotacji w środowisku alkalicznym
Garbnik M (+ SLS)	zanik flotacji w środowisku alkalicznym	zanik flotacji w środowisku alkalicznym
	Inne depresory	
Dekstryna (+ oleinian sodowy)	całkowity zanik flotacji w środowisku alkalicznym	flotuje w zakresie pH 6–9
Glikocel (+ oleinian sodowy)	pełne depresowanie flotacji przy pH 5–11	brak flotacji w środowisku kwaśnym; słaba flotacja w środowisku alkalicznym

Mechanizm oddziaływania kolektorów polarnych z trudno rozpuszczalnymi solami jest złożony, a stopień skomplikowania jest wyższy niż dla minerałów z grupy tlenków i wodorotlenków. Wynika to stąd, że dodatkowym parametrem staje się stężenie kationów i anionów w układzie flotacyjnym, determinowane iloczynem rozpuszczalności minerału. Wartości iloczynów rozpuszczalności (I_r) wybranych związków w temperaturze 293 K, według Baryckiej i Skudlarskiego (1993), podano w tabeli 12.44.

Tabela 12.44. Wartości iloczynów rozpuszczalności (I_r) wybranych związków w temperaturze 293 K (według Baryckiej i Skudlarskiego, 1993)

Związek	I_r	Związek	I_r
Fluorki		siarczany	
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	BaSO ₄	$9,8 \cdot 10^{-11}$
SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Chlorki		siarczki	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,9 \cdot 10^{-53}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
Bromki		Cu ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-49}$
AgBr	$4,6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-36}$
PbBr ₂	$2,8 \cdot 10^{-5}$	PbS	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Jodki		ZnS	$1,2 \cdot 10^{-28}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$
Węglany		FeS	$5,1 \cdot 10^{-18}$
PbCO ₃	$7,2 \cdot 10^{-14}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-15}$
ZnCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-11}$	cyjanki	
CaCO ₃	$7,2 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ (CN) ₂	$5,0 \cdot 10^{-40}$
MgCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-8}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
Wodorotlenki		chromiany	
Fe(OH) ₃	$4,5 \cdot 10^{-37}$	PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Zn(OH) ₂	$3,3 \cdot 10^{-17}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$

Wartości iloczynów rozpuszczalności minerałów z tej grupy wskazują, że w roztworze wodnym występuje pewne stężenie jonów własnych. Dla fluorytu iloczyn rozpuszczalności w temperaturze 20 °C (293 K) wynosi $4,0 \cdot 10^{-11}$. Oznacza to, że w wyniku rozpuszczania fluorytu stężenie jonów wapniowych będzie $C_{Ca^{++}} = (I_r/4)^{1/3} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³, a stężenie jonów fluorkowych będzie dwa razy większe. Wartości te są zgodne z bezpośrednimi pomiarami Marinakisa i Shergolda (1985). Iloczyny rozpuszczalności innych związków, w tym soli, można znaleźć w literaturze lub obliczyć na podstawie danych termodynamicznych dotyczących potencjału termodynamicznego Gibbsa (entalpii swobodnej) indywidualów chemicznych biorących udział w reakcji. Dane te można zaczerpnąć z poradników (*Poradnik fizykochemiczny*, 1974, CRC, 1986/87) i materiałów źródłowych. Podczas obliczeń

należy pamiętać, że iloczyn rozpuszczalności I_r jest równy stałej równowagi reakcji rozpuszczania K_r , gdyż aktywność fazy stałej soli wynosi 1. Rozpuszczanie fluorytu można zapisać jako



a stała równowagi tej reakcji i iloczyn rozpuszczalności będą miały postać

$$I_r = K_r = \exp(-\Delta G_r^0 / RT) = (\text{Ca}^{2+})(\text{F}^-)^2 / (\text{CaF}_2), \quad (12.101)$$

gdzie

R – stała gazowa,

T – temperatura, K.

() oznaczają aktywność, którą w obliczeniach technologicznych można zastąpić stężeniem w kmol/m^3 , a aktywność fazy stałej CaF_2 wynosi 1.

W równaniu (12.101) ΔG_r^0 jest standardowym potencjałem termodynamicznym rozpuszczania obliczanym z zależności

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu_i \Delta G_{i,f}^0,$$

w której:

$\Delta G_{i,f}^0$ – standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia (formowania się danego indywidualum chemicznego),

ν_i – współczynnik stechiometryczny reakcji, który jest dodatni dla produktów i ujemny dla substratów.

Według Fuerstenaua i Urbiny (1988) adsorpcja kolektorów na minerałach trudno rozpuszczalnych może zachodzić w sposób fizyczny, chemiczny oraz jako reakcja powierzchniowa. Po uwzględnieniu faktu, że sposoby te mają jeszcze swoje odmiany, można wyróżnić:

a) adsorpcję fizyczną kolektora w elektrycznej warstwie podwójnej z zachowaniem hydratacji (amina na barycie),

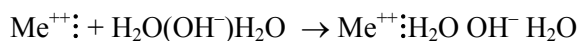
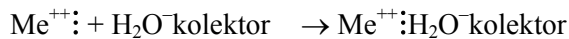
b) adsorpcję chemiczną kolektora na jonie powierzchniowym niezhydrolizowanym, znajdującym się w siatce krystalicznej (kwasy tłuszczowe na barycie) lub na jonie zhydrolizowanym (hydroksaminian na bastnezycie),

c) reakcję powierzchniową kolektora z powierzchniowym jonem metalu, prowadzącą do usunięcia go z siatki krystalicznej i utworzenia przy powierzchni wielowarstwowego związku kolektor–jony minerału o niższej niż minerał rozpuszczalności (oleinian na kalcycie),

d) reakcję powierzchniową kolektora z jonem metalu znajdującym się przy powierzchni poza siatką krystaliczną i utworzenie związku kolektor–jon metalu na powierzchni minerału.

Sposoby te, na podstawie pracy Fuerstenaua i Pradipa (1984), schematycznie zapisano w postaci

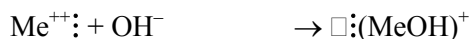
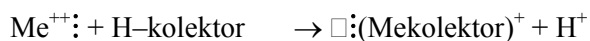
a) fizyczna sorpcja



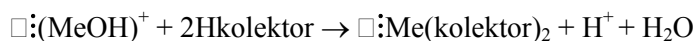
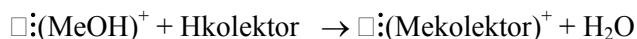
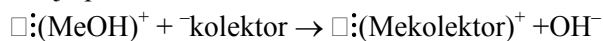
b) chemisorpcja:



c) adsorpcja, a następnie reakcja powierzchniowa



d) reakcja powierzchniowa



gdzie:

symbol $\dot{}$ oznacza powierzchnię jonów metalu,

symbol \square oznacza miejsce po usunięciu jonu metalu z siatki krystalicznej.

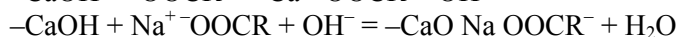
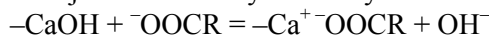
Nie są to wszystkie reakcje, jakie mogą zachodzić pomiędzy jonami kolektora a jonami minerału. Związek kolektora z jonami minerału może się tworzyć w głębi roztworu i ulegać sorpcji na powierzchni, co również może prowadzić do flotacji. Jeżeli zaś utworzony w wyniku reakcji powierzchniowej związek kolektor–jon zostanie usunięty z powierzchni, to flotacja nie jest możliwa.

Przyjmuje się, że we flotacji kwasami tłuszczowymi, alkilosulfonianami i alkilosiarczanami oraz odczynnikami chelatującymi (hydroksamianami) dominują reakcje chemiczne pomiędzy kationem tworzącym minerał a kolektorem, we flotacji aminami dominuje natomiast adsorpcja fizyczna. Ponieważ o reakcjach decydują pH, siła jonowa roztworu, stężenie jonów uwalnianych z minerału oraz sposób dodawania ciała stałego, uzyskane wyniki flotacji mogą się znacznie różnić dla tych samych minerałów flotowanych przez różnych badaczy, jak i dla tych samych minerałów, ale pochodzących z różnych źródeł, co pokazano już na rysunku 12.71.

Cechą charakterystyczną rozpatrywanych układów flotacyjnych jest możliwość występowania na powierzchniach mineralnych wielowarstwowych pokryć kolektora, zwłaszcza oleinianowego. Według Rao i Forssberga (1991) wielowarstwowa adsorpcja związków kolektora z jonem metalu pochodzącym z minerału jest charakterystyczna dla układów flotowanych w zawiesinach rozcieńczonych o małej zawartości minerału w wodzie. Pojawiające się wtedy w roztworze jony metalu tworzą związek chemiczny z jonami kolektora i adsorbują się na powierzchni, której wielkość, z powodu niewielkiego zagęszczenia, jest mała, a zatem adsorpcja może być wielowarstwowa. Jeżeli flotacji poddaje się zawiesinę o dużej zawartości części stałych, to ilość utworzonego związku kolektora z jonami metalu jest taka sama jak przy niskim zagęszczeniu. Wynika to z iloczynu rozpuszczalności, który jest niezależny od ilości ziarn mineralnych. Powstający związek kolektora z jonami metalu przypada na bardzo dużą powierzchnię, a zatem adsorpcja staje się limitowana. Przed wystąpieniem, w odpowiednich warunkach, wielowarstwowej precypitacji na kalcytynie istnieje monowarstwa oleinianowa, a na takich minerałach, jak fluoryt, apatyt, szelit, i baryt – dwuwarstwowa (Rao i Forssberg, 1991).

Skład chemiczny mono- lub dwuwarstwowy zależy od liczby dostępnych jonów metalu w roztworze. Jeżeli jest ich mało, to adsorpcja jonów kolektora na powierzchni następuje nie tylko przez reakcję i mostkowanie z jonami wapnia, ale także z udziałem jonów sodowych, jak przewidywał Drzymala (1986). Według Rao i Forssberga (1991), w zależności od znaku potencjału powierzchniowego i jego wielkości dla minerałów wapnia, zachodzą następujące reakcje prowadzące do utworzenia mono- lub dwuwarstwy

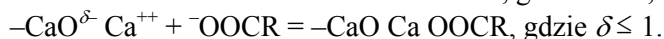
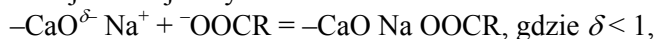
➤ na miejscach neutralnych elektrycznie:



➤ na miejscach dodatnich:



➤ na miejscach ujemnych:



Na rolę stosunku stężeń jonów minerału i kolektora w roztworze zwracali także uwagę Somasundaran i Ananthapadmanabhan (1986). Stwierdzili oni, że bardzo często obserwuje się prostą zależność pomiędzy flotacją a początkiem tworzenia się w roztworze fazowego związku kolektora z jonami metalu tworzącego minerał, między innymi dla: układów apatyt–oleinian, dolomit–oleinian, magnezyt–kwasy tłuszczowe, kalcyt–kwasy tłuszczowe. Jeżeli jednak w roztworze jest nadmiar kationów minerału, to może wystąpić precypitacja w głębi roztworu i znaczne pogorszenie flotacji. Powodem różnic we flotacji może być dyfuzja jonów. Jeżeli szybkość rozpuszczania się minerału jest duża, układ będzie miał tendencję do tworzenia związku kolektora z jonami metalu w głębi roztworu. Lepiej jest, gdy dyfuzja następuje wolno,

wtedy istnieje możliwość powolnego tworzenia się związku między kolektorem a jonami metali przy powierzchni.

Do flotacji minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli można również zastosować hydroksamiany o ogólnym wzorze



Związki te można nazwać N-alkilo pochodnymi hydroksyloaminy lub oksymami kwasów karboksylowych. Charakterystyczną cechą tych kolektorów chelatowych jest to, że najlepiej działają przy pH około 9 oraz że mogą tworzyć pokrycia wielowarstwowe. Pierwszy fakt sugeruje, że w tworzeniu pokryć powierzchniowych biorą udział zarówno aniony, jak i neutralne cząsteczki kwasu hydroksamowego, gdyż ich pK, mówiące przy jakim pH stężenie obu form jest identycznie, wynosi około 9 (Fuerstenau i Pradip, 1984). Z kolei wielowarstwowe pokrycia sugerują usuwanie jonów metali z powierzchni i tworzenie hydrofobowych warstw powierzchniowych.

12.6.6. Sole rozpuszczalne

Flotację soli rozpuszczalnych, takich jak: halit (NaCl), sylwin (KCl), karnalit (KCl·MgCl₂·6H₂O) czy kizeryt (MgSO₄·H₂O) prowadzi się za pomocą kolektorów kationowych i anionowych z ich roztworów nasyconych. Flotację minerałów typu sole rozpuszczalne prowadzi się w celu rozdzielenia soli między sobą, a także usunięcia z układu flotacyjnego minerałów płonnych, którymi mogą być drobne ziarna glino-krzemianów (illit, chloryty), oraz innych minerałów, jak np. węglany (dolomit). Do rozdzielenia soli rozpuszczalnych wykorzystuje się fakt, że niektóre z nich są w nasyconych roztworach wodnych naładowane elektrycznie dodatnio, a inne ujemnie (tab. 12.45).

Według Millera i współ. (1992) znak ładunku powierzchniowego soli rozpuszczalnych w przybliżeniu można przewidzieć na podstawie energetycznej teorii hydratacji jonów (tab. 12.45). Na przykład NaCl jest naładowane dodatnio, a KCl – ujemnie, dlatego minerały te można rozdzielić flotacyjnie, stosując aminy (flotuje wtedy KCl) lub kwasy tłuszczowe (flotuje wtedy NaCl) (Miller i współ., 1992). Według mechanizmu elektrostatycznego flotują także inne minerały typu rozpuszczalnych soli, a ich flotację za pomocą aminy pokazano na rysunku 12.73.

Dokładny mechanizm działania kolektorów jonowych dla soli nie jest poznany. Prawdopodobnie nie ma jednolitego mechanizmu ich działania. Przyjmuje się, że flotacja KCl następuje w wyniku heterokoagulacji dodatnio naładowanego kolektora aminowego z ujemnie naładowanymi ziarnami KCl przy stężeniach przewyższających rozpuszczalność aminy, tzn. kiedy amina w roztworze wodnym występuje w postaci

Tabela 12.45. Znak ładunku powierzchniowego wybranych soli rozpuszczalnych (według danych Millera i współ., 1992)

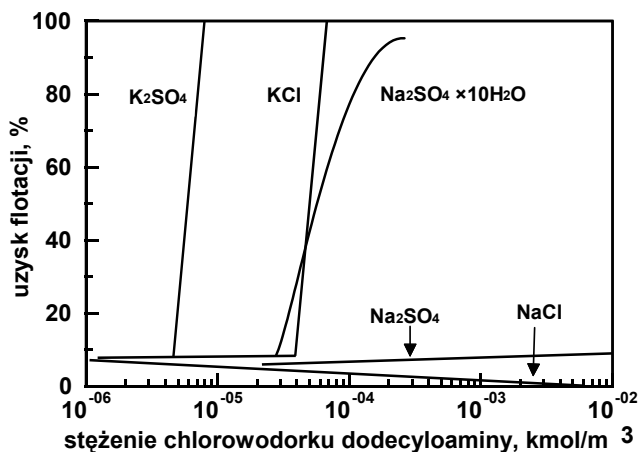
Sól	Znak ładunku powierzchniowego		Sól	Znak ładunku powierzchniowego	
	mierzony	przewidziany*		mierzony	przewidziany*
LiF	+	+–	KBr	–	+
NaF	+	+	RbBr	–	+
KF	+	+	CsBr	+	+
RbF	+	+	LiI	–	–
CsF	+	+	NaI	–	–
LiCl	–	–	KI	+	
NaCl	+	–	RbI	–	–
KCl	–	+	CsI	+	+–
RbCl	+	+	NaI·2H ₂ O	+	
CsCl	+	+	K ₂ SO ₄	–**	
LiBr	–	–	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	–**	
NaBr	–	–	Na ₂ SO ₄	–**	

* Przewidziany teorią hydratacji jonów w strukturze krystalicznej (Miller i współ., 1992).

** Hancer i współ. (1997).

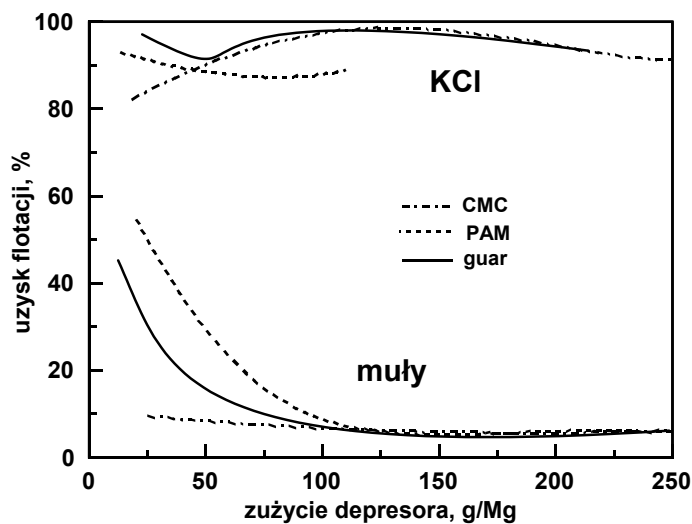
koloidalnej. Mechanizm ten nie sprawdza się jednak we flotacji K₂SO₄, gdyż jego flotacja aminami następuje przy stężeniach znacznie mniejszych niż stężenie precypitacji. Badania Hancera i współ. (1997) wskazują, że do flotacji niezbędna jest stabilność termodynamiczna soli. Przykładem może być siarczan sodu występujący w postaci soli bezwodnej oraz uwodnionej. Sól Na₂SO₄ nie flotuje za pomocą aminy, mimo że jest naładowana ujemnie. Sól ta jednak jest niestabilna termodynamicznie, gdyż przechodzi w postać uwodnioną Na₂SO₄·10H₂O, natomiast Na₂SO₄·10H₂O flotuje dobrze, gdyż jej ładunek powierzchniowy jest ujemny i w temperaturze pokojowej jest termodynamicznie stabilna. Obecność zatem wodnych warstw krystalizacyjnych w solach nie przeszkadza we flotacji aminami, jeżeli sól jest ujemnie naładowana. Brak flotacji halitu aminą tłumaczy się także brakiem dopasowania wielkości grupy kationowej aminy do wymiaru jonu sodu w siatce krystalicznej NaCl, czego nie ma w przypadku KCl (Laskowski, 1969).

Przy flotacyjnym wzbogacaniu soli zagadnieniem technicznym jest nie tylko rozdział różnych soli, ale także wydzielanie drobnych ziarn minerałów płonnych. Substancje te znacznie podnoszą zużycie kolektora, który adsorbuje się również na tych ziarnach, obniżają jakość produktów końcowych oraz zbyt stabilizują pianę.



Rys. 12.73. Flotacja różnych soli w obecności dodecyloaminy (według danych Hancera i współ., 1997, dane dla NaCl z pracy Millera i współ., 1992)

Jako depresory mułowych ziarn płonnych stosuje się karboksymetylocelulozę (CMC), poliakrylamidy (PAM) oraz naturalne polimery, jak np. guar czy skrobia (Alonso i Laskowski, 1999; Laskowski, 1994). Substancje depresujące muły stosowane przy flotacji soli rozpuszczalnych nazywa się także *odczynnikami maskującymi (blinders)*.



Rys. 12.74 Zastosowanie depresorów od usuwania mułów mineralów płonnych w aminowej flotacji KCl (według Alonso i Laskowskiego, 1999).

CMC oznacza karboksymetylocelulozę, PAM poliakrylamid niskocząsteczkowy, a guar jest naturalnym polisacharydem

Stosowane są także inne podejścia polegające na selektywnej flokulacji ziarn mułowych wysokocząsteczkowym poliakrylamidem, a następnie flotacji sflokulowanych ziarn mułowych aminami (Perucca i Cormode, 1999). Na rysunku 12.74 pokazano działanie wybranych depresorów mułowych na wyniki flotacji KCl z aminą. Do flotacji soli, oprócz kolektora, stosuje się tradycyjne speniacze. Wskazane jest mieszanie speniacza z kolektorem w celu lepszego zdyspergowania aminy.

12.7. Urządzenia flotacyjne

Flotację można prowadzić zarówno w małej, jak i w dużej skali. Najmniejsza skala to flotacja pojedynczych ziarn. Dokonać tego można w mikroflotowniku Hallimonda. W skali przemysłowej flotacji poddaje się nadawę zawierającą nawet kilka ton rudy. Zaletą urządzeń stosowanych w skali mikrolaboratoryjnej jest możliwość szybkiego i taniego określenia właściwości flotacyjnych składników znajdujących się w rudzie lub surowcu. Umożliwia to prognozowanie zachowania się tych składników we flotacji rud. W danym teście flotacyjnym we flotownikach mikrolaboratoryjnych stosuje się z reguły jeden minerał. Wynika to stąd, że w badaniach ubogich rud w jednym gramie nadawy może nie znaleźć się ani jedno ziarno interesującego nas minerału. Może się to zdarzyć przy flotacji rudy złota o zawartości Au kilka ppm (ang. *parts per million*, czyli części na milion). Wadą mikroflotowników, z wyjątkiem mikroflotownika drobnych ziarn (Siwek i współ., 1981), jest wysokie *wyniesienie mechaniczne* ziarn, które maskuje prawdziwe wyniki flotacji. Mechaniczne wyniesienie ziarn we flotowniku Hallimonda z rys. 12.75b jest określane zależnością (Drzymała i Lekki, 1989a; 1989b; Drzymała, 1994a)

$$a_{\max} (\rho_p - \rho_w) / \rho_w = L_H = 0,023 \pm 0,002 \text{ (cm)}, \quad (12.103)$$

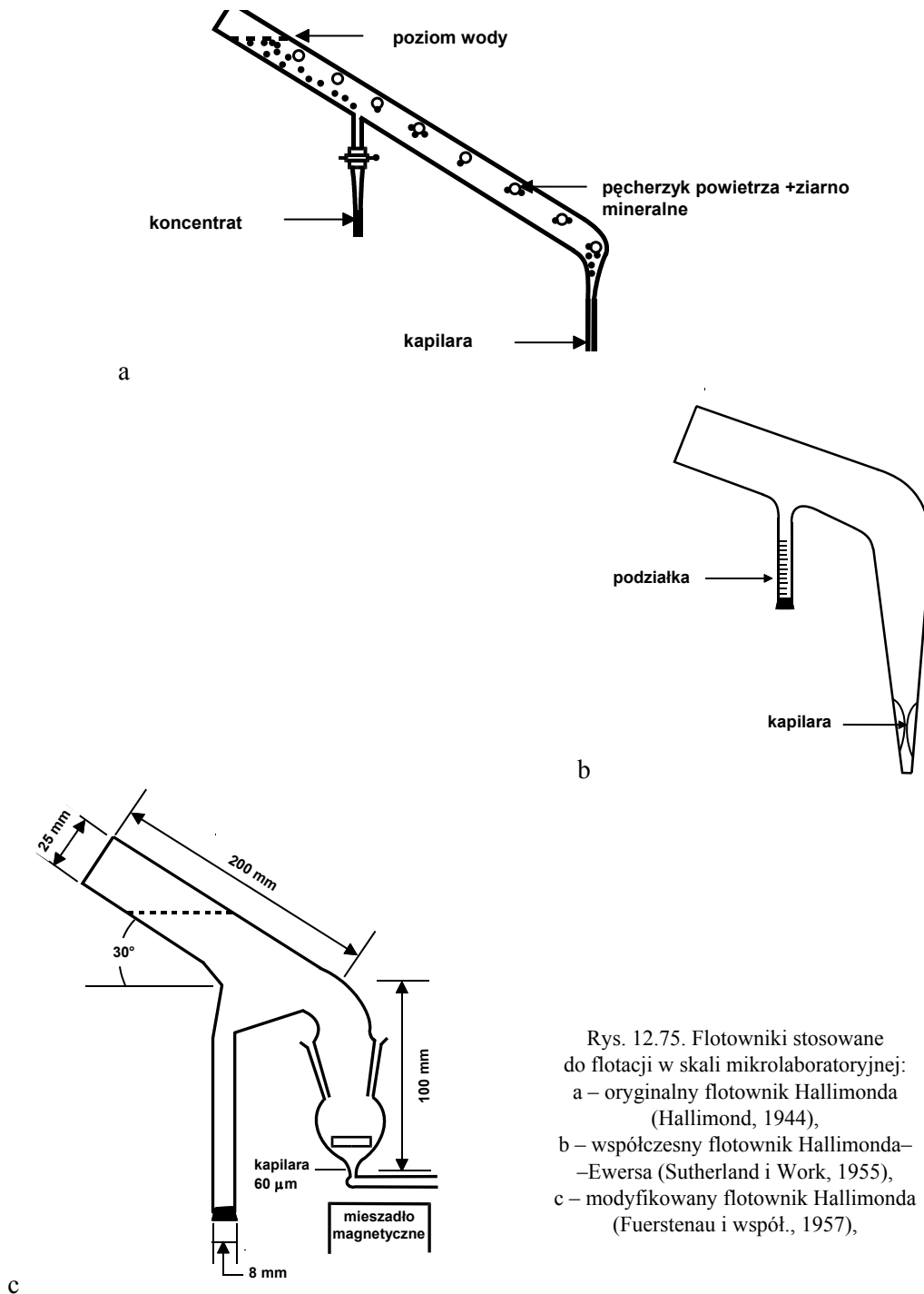
dla ziarn o gęstości powyżej $2,0 \text{ g/cm}^3$.

Dla ziarn o gęstości poniżej $2,0 \text{ g/cm}^3$ stosuje się inne wyrażenie (Drzymała 1994, 1999)

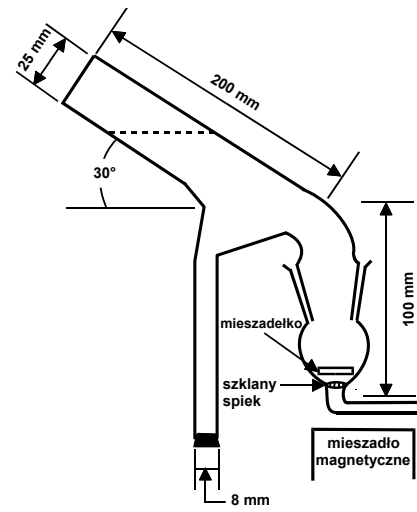
$$a_{\max} ((\rho_p - \rho_w) / \rho_w)^{0,75} = L_L = 0,0225 \pm 0,0025 \text{ (cm)}, \quad (12.104)$$

gdzie:

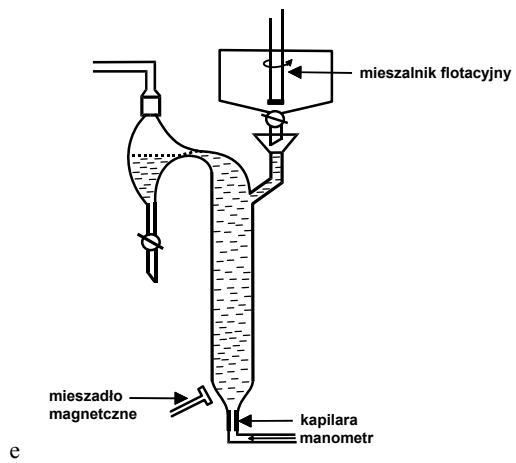
- ρ_p – gęstość ziarn,
- ρ_w – gęstość wody,
- a_{\max} – maksymalna wielkość ziarna, które ulega wyniesieniu mechanicznemu; a_{\max} jest równe wielkości ziarna podziałowego d_{50} , odczytanej z krzywej rozdziału uzysk wyniesienia mechanicznego jako funkcja wielkości ziarna,
- L_L, L_H – stałe.



Rys. 12.75. Flotowniki stosowane do flotacji w skali mikrolaboratoryjnej:
 a – oryginalny flotownik Hallimonda (Hallimond, 1944),
 b – współczesny flotownik Hallimonda-Ewersa (Sutherland i Work, 1955),
 c – modyfikowany flotownik Hallimonda (Fuerstenau i współ., 1957),

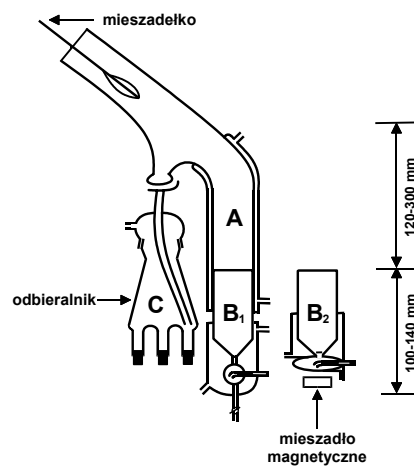


d



e

d – wersja ze spiekami porowatym
(Nagy i współ., 1962), e – flotownik drobnych
ziarn (Siwek i współ., 1981),
f) flotownik uniwersalny (Dobias, 1983)



f

Wyniesienie mechaniczne spada wraz z wysokością celki Hallimonda. Dla celki wysokości jednego metra wyniesienie mechaniczne kwarcu i magnetytu spada do około 20 mikronów (Łukaszewska, 1998). Z powodu wyniesienia mechanicznego ziarn, podczas testów w rurce Hallimonda należy stosować odpowiednio duże ziarna, których rozmiar można obliczyć za pomocą równań (12.103) i (12.104). Inne podejście do testów flotacyjnych w celce Hallimonda, mające na celu uniknięcie wyniesienia mechanicznego ziarn, polega na prowadzeniu flotacji w bardzo krótkim czasie, wynoszącym od 15 do 60 sekund. Najczęściej stosowane mikroflotowniki przedstawiono na rysunku 12.75.

Podczas opracowywania podstaw technologii wzbogacania surowców metodą flotacji stosuje się maszynki flotacyjne, w których wzbogacaniu poddaje się rudę w ilości od kilku gramów do kilku kilogramów. Jest to skala laboratoryjna. W Polsce stosuje się maszynki flotacyjne typu Mechanobr, Wameco, Denver oraz, rzadziej, laboratoryjne kolumny flotacyjne. Są to pewnego rodzaju miniatury dużych maszyn flotacyjnych stosowanych w przemyśle. Na rysunku 12.76 pokazano flotację w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr.

W maszynkach flotacyjnych obserwuje się także wyniesienie mechaniczne, które jest proporcjonalne do ilości wody zebranej razem z koncentratem (Ross, 1991). Jeżeli rozpatruje się wielkość ziarn wynoszonych mechanicznie w maszynie flotacyjnej, to dla typu Mechanobr, w zależności od gęstości ziarn, jest ona następująca (Hrycyna, 1999)

$$L = d_{50} (\rho_p - \rho_w)^{1,65} = 0,1, \quad (12.105)$$

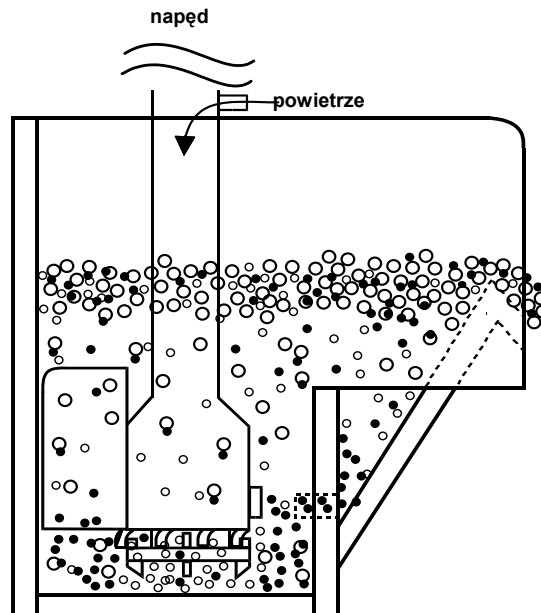
gdzie:

d – średnica ziarna podziałowego d_{50} , mm,

$\rho = \rho_p - \rho_w$ – gęstość ziarna w wodzie, g/cm³.

Równanie (12.105) dotyczy celki 200 cm³ przy stężeniu terpineolu jako spieniacza wynoszącym 12,5 mg/dm³. Równanie (12.105) można stosować do opisu wyniesienia mechanicznego, gdy testom poddaje się tylko ziarna hydrofilne, tzn. w maszynie flotacyjnej nie zachodzi flotacja. Opis wyniesienia mechanicznego zachodzącego równoległe z flotacją pod kątem wielkości ziarn nie był systematycznie badany.

W przemyśle stosuje się różne maszyny flotacyjne. Można je podzielić na mechaniczne, pneumatyczne, mechaniczno-pneumatyczne, próżniowe, kolumnowe i inne. Należą do nich maszyny flotacyjne typu PA, Wemco, Fagergreen, Mechanobr (Sablik, 1998). Flotowniki mechaniczne są wyposażone w wirnik, który zasysa powietrze i miesza ziarna oraz pęcherzyki. Z kolei flotowniki pneumatyczne nie mają wirników, a doprowadzone pod ciśnieniem powietrze ulegają dyspergowaniu, co powoduje również mieszanie mętów. Wśród tego typu maszyn flotacyjnych można wymienić flotownik Jamesona pokazany na rysunku 12.77a (Evans i współ., 1995). Maszyny flotacyjne pneumatyczno-mechaniczne są odmianą maszyn mechanicznych, w których

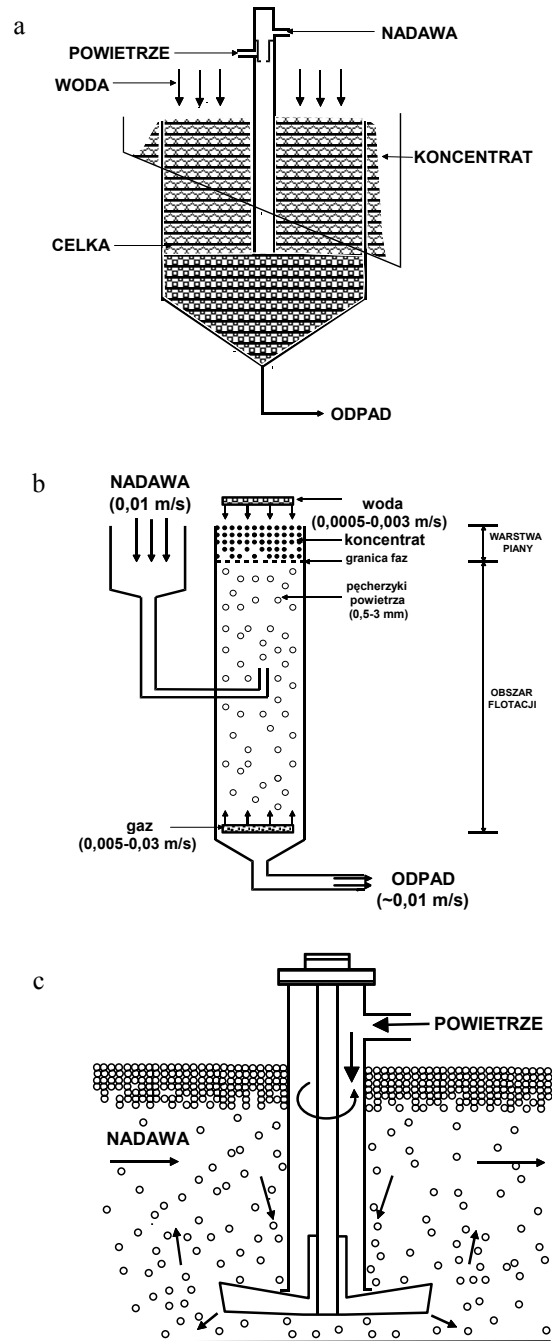


Rys. 12.76. Flotacja w plastikowej komorze laboratoryjnej maszyny flotacyjnej typu Mechanobr (sama zasysająca powietrze)

powietrze jest doprowadzane pod ciśnieniem. Do nich należą maszyny flotacyjne typu IZ (Szczerba i współ., 1999) oraz Denver (rys.12.77c) i Agitar. We flotownikach próżniowych pęcherzyki powietrza wytwarzają się bezpośrednio na powierzchni ziarn flotacyjnych, dzięki obniżonemu ciśnieniu w układzie flotacyjnym.

W Polsce maszyny flotacyjne stosuje się przede wszystkim w przemyśle węglowym i miedziowym (np. flotowniki typu IZ, OK, HG, DR i inne). Obserwuje się stały wzrost pojemności maszyn flotacyjnych. Niektóre z nich osiągają 50 (Svedala), a nawet 75 m³.

Flotację niektórych rud i surowców wykonuje się w kolumnach flotacyjnych. Schemat flotacji w kolumnie przedstawiono na rysunku 12.77b. Teoretycznie mają one tę przewagę na innymi maszynami flotacyjnymi, że zachodzi w nich jednocześnie flotacja główna oraz – w zależności od wysokości kolumny – kilka flotacji czyszczących.



Rys. 12.77. Przemysłowe maszyny flotacyjne: a – rurowa Jamesona (Evans i współ., 1995), b – kolumna flotacyjna (Finch i współ., 1995), c – flotownik przepływowy Denver DR (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989)

Literatura

- Abeidu A.M., 1973. *Selective depression of calcite from fluorite*, Trans. IMM, Section C., 82, C49-C50.
- Abramov A.A., Leonov S.B., Sorokin M.M., 1982. *Chimia flotacyjnych systemow*, Nedra, Moskwa.
- Adamson A.W., 1967. *Physical chemistry of surfaces*, 3rd edition, Wiley, New York.
- Alonso E.A., Laskowski J.S., 1999. *Selection of polymers used as slime modifiers in potash ore*, in: *Polymers in mineral processing*, J. Laskowski (ed.), Proc. 3rd UBC-McGill Bi-annual Inter. Symp. on Fundamentals of mineral processing, Met. Soc. CIM Montreal, 405-419.
- Aplan F.F., Chander Ch., 1988. *Collectors for sulfide mineral flotation*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactant science series, Vol. 27., P. Somasundaran, B.M. Moudgil (eds.), 335-369, Dekker, New York.
- Aplan F.F., Simkovich E.Y., Spearin E.Y., Thompson K.C., 1980. In: *The physical chemistry of mineral – reagent interactions in sulfide flotation*, P.E. Richardosn et al. inni (eds.), US Bureau of Mines, IC 8818, s. 215.
- Arbiter N., Cooper H., Fuerstenau M.C., Harris C.C., Kuhn M.C., Miller J.D. and Yap R.F., 1985. *Flotation*, in: N.L. Weiss (ed.), *SME Mineral Process. Handbook* Vol. 1, SME, N.Y., 39-109.
- Arbiter N., Harris C.C., 1962. *Flotation kinetics*, in: *Froth flotation – 50th anniversary volume*, D.W. Fuerstenau (ed.), AIMM/SME, New York, 215-246.
- Aston J.R., Drummond C.J. Scales F.J., Healy T.W., 1983. *Frother chemistry in fine coal processing*, Proc.2nd Australian Coal Prep. Congress, R.I. Whitmore (ed.), Westminster Press, Brisbane, 148-160.
- Aveyard R. and Clint J.H., 1995. *Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interface*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91 (17), 2681-2697.
- Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D.I. and Rutherford C.E., 1994. *Measurements of contact angles of spherical monodisperse particles with surfactant solutions*, Colloids and Surfaces, 83: 89-98.
- Bara D., Kisielewski W., 1984. *Analiza zwiększania uzysku przy produkcji siarki metodą flotacyjno-rafineryjną*, w: materiały seminarium „Procesy technologiczne surowców mineralnych z uwzględnieniem międzyfazowych zjawisk powierzchniowych”, Baranów Sandomierski, 1-14.
- Bartell F.E. and Whitney C.E., 1933. *Adhesion tension*, J. Phys. Chem., 36: 3115-3119.
- Barycka I., Skudlarski K., 1993. *Podstawy chemii*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Bigosiński J., 1998. *Wpływ zawartości rozdzielanych składników na wzbogacanie metodą flotacji*, praca doktorska, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej.
- Bilans 1997. *Siarka*, w: *Bilans gospodarki surowcami mineralnymi w Polsce na tle gospodarki światowej – 1995*, PAN, Kraków.
- Billett D.F., Hough D.B., Ottewill R.H., 1976. *Studies on the contact angle of the charged silver iodide-solution-vapour interface*, J. Electroanalytical Chem., 74, 107-120.
- Bolewski A., Manecki A., 1993. *Mineralogia szczegółowa*, Wyd. PAE, Warszawa.

- Brown D.J., 1962. *Coal flotation*, in: *Froths flotation*, 50th Anniversary Volume, D.W. Fuerstenau (ed.), AIME, New York, 518–538.
- Chander S., 1988. *Inorganic depressants for sulfide minerals*, in: *Reagents in Mineral Technology*, P. Somasundaran i B.M. Moudgil (eds.), Surfactants Science Series, Vol. 27, Chap. 14, 429–469, Dekker, New York.
- Chander S., Wie J.M., Fuerstenau D.W., 1975. *On the native floatability and surface properties of naturally hydrophobic solids*, in: *Advances in interfacial phenomena of particulate/solution/gas systems: applications to flotation research*, P. Somasundaran and R.B. Grieves (eds.), AICHE Symp. Series, No. 150, Vol. 71, AICHE, New York, 183–191.
- Chibowski E., Hołysz L., Zdziennicka F., Gonzalez-Caballero F., 1996. *Is the contact angle hysteresis due to film present behind the drop?*, in: *Surfactants in solutions*, A.K. Chattopadhyay and K.L. Mittal (eds.), Dekker, New York, 64, 31–53.
- Chmielewski T., 1990. *Some aspects of pyrite hydrophobicity – investigation on cleaved electrodes*, Journal of Mining and Metallurgy (Glasnik Rudarstva i Metaurgije), 26(2), 133–144.
- Cho, Y.S., Laskowski, J. S., 2002a. *Effect of Flotation Frothers on Bubble Size and Foam Stability*, Int. J. Min. Proc. Vol. 64, pp. 69-80.
- Cho, Y.S., Laskowski, J. S., 2002b. *Bubble Coalescence and Its Effect on Bubble Size and Foam Stability*, Canadian J. Chem. Eng. Vol. 80, pp. 299-305.
- Choi H.S., Oh J., 1965. *Silicates flotation*, J. Inst. Min. Metall, Japan, 81, 614–620.
- Clint J.H. and Tylor S.E., 1992. *Particle size and interparticle forces of overbased detergents – a Langmuir trough study*, Colloids Surfaces, 65(1): 61–67.
- Cornell R.M., Schindler P.W., 1980. *Infrared study of the adsorption of hydroxy carboxylic acids on α -FeOOH and amorphous iron(III) hydroxide*, Colloid and Polymer Sci., 258, 1171–1175.
- CRC, 1986/87. *Handbook of chemistry and physics*, 67th ed. (R.C. Weast (ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Crowl V.T. and Wooldridge W.D.S., 1967. *A method for the measurement of adhesion tension of liquids in contact with powders*, SCI Monograph, 25: 200–212.
- Czapliński A., 1994. *Charakterystyka węgla kamiennych i ich właściwości technologiczne*, w: *Węgiel kamienny*, A. Czapliński (red.), Wyd. AGH., Kraków.
- Czarnecki, J., Małysa, K., Pomianowski, A., 1982. *Dynamic Frothability Index*, J. Coll. Interface Sci. Vol. 86, pp. 570-572.
- Daellenbach C.B., Tiemann T.D., 1964. *Chelation of quartz activation ions in oleic acid flotation*, Trans. AIME 229, 59–64.
- Davies J.T., Rideal E.K., 1963. *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York.
- de Bruyn P.L., Agar G.E., 1962. *Surface chemistry of flotation*, in: *Froth flotation – 50th anniversary volume*, D.W. Fuerstenau (ed.), AIMM/SME, New York, 91–138.
- Dereń J., Haber J., Pampuch R., 1977. *Chemia ciała stałego*, PWN, Warszawa.
- Derjaguin B.V., 1989. *Theory of stability of colloids and thin films*, Consultants Bureau, New York.
- Dixit S.G., Biswas A.K., 1973. *Studies on zircon-sodium oleate flotation system: 1-solid-liquid interfacial parameters*, Trans. IMM, Sec. C., 82, C200-206.
- Dobias B., (ed.), 1993. *Coagulation and flocculation*, Surfactant Science Ser., 47, Marcel Dekker, N.Y., Chap. 7, 321–353.

- Dobias B., 1983. *New modified Hallimond tube for study of flotation of minerals from kinetic data*, Trans. IMM., Sec.C, 92, C164–166.
- Dobias B., 1995. *Salt-type minerals*, w: *Flotation Science and Technology*, K.A. Matis (ed.), Dekker, New York, 179–259.
- Doren A., Vargas D., Goldfarb J., 1975. *Non-ionic surfactants as flotation collectors*, Trans. IMM, Sec. C., C34-C37.
- Dowling E.C., Klimpel R.R., Aplan F.F., 1985. *Model discrimination in the flotation of porphyry copper ore*, Minerals and Metallurgical Processing, 2, 87–97.
- Drzymała J., 1979. *Adsorption isotherm of potential determining ions at oxide/aqueous solution interface*, Polish Journal of Chemistry, 53, 1809–1820.
- Drzymała J., 1986. *O hydrofobizacji powierzchni ciał stałych w wodnych roztworach oleinianowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 18, 63–84.
- Drzymała J., 1989. *Chemistry of oleic acid-H₂O-NaCl system at 25°*, in: *Surfactants in Solutions*, Vol. 7., K.L. Mittal (ed.), Plenum Press, New York.
- Drzymała J., 1990. *Właściwości wodnych roztworów i emulsji oleinianowych*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej 61, Monografie 29, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Drzymała J., 1994a. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1. Maximum size of entrained particles*, Int. J. Miner. Process., 42: 139–152.
- Drzymała J., 1994b. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Part 2. Maximum size of floating particles and contact angle*, Int. J. Miner. Process., 42, 153–167 oraz errata, Int. J. Miner. Process. 43 (1995), 135.
- Drzymała J., 1994c. *Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Sci., 50, 143–185.
- Drzymała J., 1995. Dane niepublikowane, także zawarte w raporcie *Określanie możliwości zmniejszenia zawartości ołowiu w koncentratkach miedziowych metodami flotacyjnymi przy wykorzystaniu najnowszych osiągnięć z fizykochemii powierzchni*, Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej I, 1995.
- Drzymała J., 1999a. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 3. Maximum size of floating and interacting particles*, Int. J. Miner. Process, 55: 203–218.
- Drzymała J., 1999b. *Entrainment of particles with density between 1.01 and 1.10 g/cm³ in a monobubble Hallimond flotation tube*, Minerals Eng. 12(3), 329–331.
- Drzymała J., 1999c. *Flotometric hydrophilicity of coal particles*, in: Mining Science and Technology '99, H. Xie i T Golosinski (eds.), Balkema, Rotterdam, 533–537.
- Drzymała J., 2001. *Hydrofobowość naturalna soli nieorganicznych* (w trakcie badań).
- Drzymała J., 2001. *Ice/water interface*, in: *Encyclopedia of surface & colloid science*, A. Hubbard (ed.), Dekker, New York.
- Drzymała J., Bigosiński J., 1995. *Collectorless flotation of sulfides occurring in the fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26, 63–73.
- Drzymała J., Chmielewski T., 1992. *Flotometry of very hydrophobic materials in the multi-bubble Hallimond tube*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 65, Studia i Materiały nr 23, 1992.
- Drzymała J., Laskowski J., 1981. *Zastosowanie odczynników chelatujących we flotacji*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 13, 39–64.

- Drzymała J., Lekki J., 1989a. *Mechanical, contactless, and collector flotation in the Hallimond tube*, J. Colloid Interface Sci., 130: 197–204.
- Drzymała J., Lekki J., 1989b. *Flotometry – another way of characterizing flotation*, J. Colloid Interface Sci., 130, (1), 205–210.
- Drzymała J., Lekki J., Kielkowska M.M., 1987. *A study of the germanium-sodium oleate flotation system*, Powder Technology, 52, 251–256.
- Drzymała J., Lekki J., Laskowski J., 1979. *Surface dissociation constants for solid oxide/aqueous solution systems*, Colloid and Polymer Sci., 257, 768–772.
- Drzymała J., Sadowski Z., Hołysz L., Chibowski E., 1999. *Ice/water interface: zeta potential, point of zero charge and hydrophobicity*, J. Colloid Interface Sci., 220, 229–234.
- Dupre A., 1869, *Teorie Mechanique de la Chaleur* Gautier – Villars, Paris, pp. 369 ff
- Dutkiewicz E.T., 1998. *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa.
- Eigeles M.A., 1964. *Osnovy flotacii nesulfiolnych mineralov*, Nedra, Moskva.
- Ek C., 1992. *Flotation kinetics. Innovation in flotation technology*, Vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London.
- Evans G.M., Atkinson B.W., Jameson G.J., 1995. *The Jameson cell*, in: *Flotation Science and Engineering*, K.A. Matis (ed.), Dekker, New York, 1995, Chap. 12, 331–362.
- Finch J.A., Urbe-Salas A., Xu M., 1995. *Column flotation*, in: *Flotation Science and Engineering*, Dekker, K.A. Matis (ed.), New York.
- Finkelstein N.P., 1989. *Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors*, Transaction IMM, Sec. C, 98, C157–177.
- Fleming M.G., 1952. *Effects of alkalinity in the flotation of lead minerals*, Trans. AIME., 193, 1231–1236.
- Fowkes F.M., Riddle F.L., Pastore W.E., Weber A., 1990. *Interfacial interactions between self-associated polar liquids and squalane used to test equations for solid-liquid interfacial interactions*, Colloids and Surfaces, 43, 367–387.
- Fowkes M. F., 1964. *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem, 56(12), 40–52.
- Freund J., Dobias B., 1995. *The role of surface tension*, in: *Flotation science and technology*, K.A. Matis (ed.), Dekker, New York.
- Fuerstenau D.W., Healy T.W., Somasundaran P., 1964. *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*, Trans. AIME, 229, 321–323.
- Fuerstenau D.W., Metzger P.H., Seele G.D., 1957. *How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing*, Eng. Mining Journal, 158 (3), 93–95.
- Fuerstenau D.W., Pradip, 1984. *Mineral flotation with hydroxamate collectors*, in: *Reagents in the mineral industry*, M.J. Jones and R. Oblatt (eds.), IMM, 161–168.
- Fuerstenau D.W., Urbina H., 1988. *Flotation fundamentals*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactant Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, New York, 1–38.
- Fuerstenau D.W., Williams M.C., Narayanan K.S., Diao J.L., Urbina R.H., 1988. *Assessing the wettability and degree of oxidation of coal by film flotation*, Energy and Fuels, Vol. 2(3).
- Fuerstenau M.C., 1995. *Oxide and silicate flotation*, in: *Flotation science and engineering*, K.A. Matis (ed.), Dekker, New York, 89–126.
- Fuerstenau M.C., Han K.N., 1988. *Activators*, in: *Frothers*, in: *Reagents in Mineral Technology*, P. Somasundaran (ed.), Surfactants Science series, Vol. 27, Dekker, New York, Chp.13, 411–428.

- Fuerstenau M.C., Kuhn M.C., Elgilliani D.A., 1968. *The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite*, Trans. AIME, 241, 148–156.
- Fuerstenau M.C., Palmer B.R., 1976. *Anionic flotation of oxides and silicates*, in: *Flotation – AM Gaudin memorial volume*, Vol. 1, Chap. 7, M.C. Fuerstenau (ed.), AIME, New York, 148.
- Garrels R.M., Christ Ch.L., 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- Gaudin A.M., 1963. *Flotacja*, Śląsk, Katowice.
- Gaudin A.M., Miaw H.L., Spedden H.R., 1957. *Native floatability and crystal structure*, in: *Electrical phenomena and solid/liquid interface*, Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, London. Butterworths, London, 202–219.
- Good R., Keller D.V., 1989. *Fundamental research on surface science of coal in support of physical beneficiation of coal*, Quarterly Report No. 7, State University of New York at Buffalo, 25.
- Gutierrez-Rodriguez J.A., Purcell R.J., & Aplan F.F., 1984. *Estimating the hydrophobicity of coal*, Colloids and Surfaces 12, 1–25.
- Guy P.J., Trahar W.J., 1985. *The effects of oxidation and mineral interactions on sulfide flotation*, in: *Flotation of sulfide minerals*, K.S.E. Forssberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, 61–79.
- Hallimond A.F., 1944. *Laboratory apparatus for flotation tests*, Mining Magazine, 70, 87–91.
- Hancer M., Hu Y., Fuerstenau M.C., Miller J.D., 1997. *Amine flotation of soluble sulfate salts*, Proc. XX Inter. Mineral Processing Congress, Vol. 3, 715–721, GMDB, Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Hanning R.N., Rutter P.R., 1989. *A simple method of determining contact angles on particles and their relevance to flotation*, Int. J. Miner. Process., 27: 133–146.
- He Y.B., Laskowski J.S., 1992. *Contact angle measurements on discs compressed from fine coal*, Coal Preparation, 10: 19–36.
- Heertjes P.M., Kossen N.W.F., 1967. *Measuring the contact angles of powder-liquid systems*, Powder Technology, 1(1), 33–42.
- Hiemenz P.C., 1986. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker, New York.
- Hornsby D.T., Leja J., 1980. *Critical surface tension and the selective separation of inherently hydrophobic solids*, Colloids and Surfaces, 1, 425–429.
- Hornsby D.T., Leja J., 1983. *Critical surface tension of floatability*, Colloids and Surfaces, 7(4), 339–348.
- Hrycyna E., 1999. *Wyniesienie mechaniczne w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr*, praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej.
- Huethorst J.A.M. and Leenaars A.F.M., 1990. *A new method for determining the contact angle of liquid against solid spherical particles*, Colloids and Surfaces, 50: 101–111.
- Hunter R.J., 1987. *Foundation of colloid science*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford.
- Iwasaki I., Cooke S.R.B., Colombo A.F., 1960. Report of investigation no. 5593, U.S. Bureau of Mines, USA.
- Jakuszewski B., 1962. *Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej*, PWN, Warszawa.
- Jańczuk B., Chibowski E., Białotitrowicz T., 1986. *Time dependence wettability of quartz with water*, Chem. Papers, 40(3), 349–356.

- Janusz W., 1999. *Electrical Double layer at the metal oxide-electrolyte interface*, in: *Interfacial Forces and Films: Theory and Applications*, J.P. Hsu (ed.), Surfactants Science Series, 85, Dekker, New York, Chap. 4, 135–206.
- Jaycock M.J., Parfitt G.D., 1981. *Chemistry of interfaces*, Ellis Horwood (Wiley), New York.
- Johson R.E. Jr., Dettre R.H., 1989. *An evaluation of Neumann's „Surface equation of state”*, *Langmuir*, 5, 293–295.
- Kelebek S., 1987. *Wetting behavior, polar characteristics and flotation of inherently hydrophobic minerals*, *Trans. IMM, Sec. C.*, 96, C103–C106.
- Kitchener J.A., 1992. *Minerals and surfaces*, in: *Colloid chemistry in mineral processing*, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), D.W. Fuerstenau (red. serii) *Development in Mineral Processing*, Vol. 12, 1–35.
- Klassen V.I., Mokrousov V.A., 1963. *An introduction to the theory of flotation*, przekład J. Leji i G.W. Polinga, Butterworths, London.
- Klimpel R.R., Hansen R.D., 1988. *Frothers*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Surfactants Science Series, Vol. 27, Dekker, New York, 385–409.
- Koopal L.K., 1992. *Adsorption*, in: *Colloid chemistry in mineral processing*, J. Laskowski, J. Ralston (eds.), Elsevier, 37–96.
- Kwok D.Y., 1999. *The usefulness of the Lifshitz–van der Waals/acid–base approach for surface tension components and interfacial tensions*, *Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156, 191–200.
- Laskowski J., 1966. *Flotacja minerałów o naturalnej hydrofobowości w roztworach z podwyższonym stężeniem soli nieorganicznych*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo*, Gliwice 1966, nr 16.
- Laskowski J., 1969. *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Śląsk, Katowice.
- Laskowski J., 1981. *Redox conditions in flotation: oxides*, in: *Interfacial phenomena in mineral processing*, B. Yarar i D.J. Spottiswood (eds.), *Proc. Eng. Found. Conf.*, Rindge, New Hampshire.
- Laskowski J., 1983. *Dextrin adsorption by oxidized coal*, *Colloids and Surfaces*, 8, 137–151.
- Laskowski J., 1986. *The relationship between floatability and hydrophobicity*, in: *Advances in mineral processing*, P. Somasundaran (ed.), SME Littleton, Colorado, USA, 189–208.
- Laskowski J., 1994. *Flotation of potash ores*, in: *Reagents for better metallurgy*, P.S. Mulukutla (ed.) SME., Littleton, 225–243.
- Laskowski J., 1998. *Frothers and frothing*, in: *Frothing in Flotation II*, J.S. Laskowski, E.T. Woodburn (eds.), Gordon and Breach, Australia, 1–49.
- Laskowski J., Fuerstenau D.W., Gonzales G., Urbina R.H., 1985. *Studies on the flotation of chrysocolla*, *Mineral processing and technology review*, 1985, Vol. 2, 135–155.
- Laskowski J., Iskra J., 1970. *Role of capillary effect in bubble particle collision in flotation* *Trans. IMM, Sec. C.*, Vol. 79. C6–C10.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989, *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski J., Miller J.D., 1984. *New reagent in coal flotation*, in: M.J. Jone and R. Oblatt (eds.), *Reagent in the minerals industry*, IMM, London, 145–154.

- Laskowski J., 1988. *Weak electrolyte type collectors*, in: *Mineral processing and process control*, COBRE 87 – International Conference, Vina del Mar, A.L. Mular, G. Gonzalez, C. Barahona (eds.), University of Chile, Vol. 2, 137.
- Laskowski J.S., Vuredela R.M., Liu Q., 1988. *The colloid chemistry of weak-electrolyte collector flotation*, Proc. XVI Inter. Min. Proc. Congr., E. Forsberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, 703–715.
- Laskowski J.S., Woodburn E.T. (eds.), 1998. *Frothing in flotation II*, Gordon and Breach, Australia.
- Laskowski J.S., Yordan J.L., Yoon R.H., 1989. *Electrokinetic potential of microbubbles generated in aqueous solutions of weak electrolyte type surfactants*, Langmuir, 5, 373–376.
- Laskowski, J. S., 2003. *Fundamental Properties of Flotation Frothers*, Proc 22nd INT. Mineral Processing Congress, Cape Town, Vol. 2, pp. 788-797.
- Laskowski, J. S., 2004. *Testing Flotation Frothers*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Vol. 38, pp. 13-21.
- Lee L.-H., 1996. *Correlation between Lewis acid – base surface interaction components and linear solvation energy relationship solvatochromic α and β parameters*, Langmuir, 12, 1681–1687.
- Leja J., 1982. *Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York.
- Lekki J., 1979. *Fizykochemiczne podstawy flotowalności mineralów siarczkowych*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej 41, Seria Monografie 16, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1–112.
- Lekki J., 1984. *Korelacja oleinianowej flotacji mineralów Fe(II), Al(III) oraz Mg(II) z fazami układu tlenek–oleinian–woda*, materiały seminarium, Baranów Sandomierski, 243–259.
- Lekki J., Drzymała J., 1990. *Flotometric analysis of the collectorless flotation of sulfide materials*, Colloids and Surfaces, 44, 179–190.
- Łętowski F., 1975. *Podstawy hydrometalurgii*, PWN, Warszawa.
- Li C., Somasundaran P., 1993. *Role of electrical double layer forces and hydrophobicity in coal flotation in NaCl solutions*, Energy and Fuels, 7, 244–248.
- Li C., Somasundaran P., Harris C.C., 1993. *A levitation technique for determining particle hydrophobicity*, Colloids and Surfaces Colloids and Surfaces, A 70: 229–232.
- Łukaszewska I., 1998. *Flotacja w celce Hallimonda*, praca magisterska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej, 1999.
- Łuszczkiewicz A., Lekki J., Laskowski J., 1979. *Floatability of ilmenite*, Proc. XIIIth Inter. Min. Proc. Congr., Warszawa, Round Table Seminar, 2, 163–182.
- Lyklema J., 1972. *The Esin and Markov coefficient for double layer with colloid chemical importance*, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 37, 53–60.
- Lyklema J., 1999. *The surface tension of pure liquids. Thermodynamic components and corresponding states*, Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 156, 413–421.
- Lynch A.J., Johnson N.W., Manlapig E.V., Thorne C.G., 1981. *Mineral and coal flotation circuits*, Chap. 3: *Mathematical models of flotation*, in: D.W. Fuerstenau (red. serii) Development in Mineral Processing, No. 3, Elsevier, Amsterdam.
- Malysa, K., Czubak-Pawlikowska, J., Pomianowski, A., 1978. *Frothing Properties of Solutions and Their Influence on the Floatability*, Proc. 7th Int. Congress Surface Actives Substances, Moscow, Vol. 3, pp.513-520.

- Manser R.M., 1975. *Handbook of silicate flotation*, Warren Spring Laboratory, England.
- Mao L., Yoon R.H., 1997. *Predicting flotation rates using equation derived from first principles*, International Journal of Mineral Processing, 51, 171 – 181.
- Marinakos K.I., Shergold H.L., 1985. *The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite*, Int. J. Mineral Process., 14, 161–176.
- Michot L.J., Villieras F., Francois M., Yvon J., Le Dred R., Cases J.M., 1994. *The structural microscopic hydrophilicity of talc*, Langmuir, 10, 3765–3773.
- Miller J.D., Lin C.L., Chang S.S., 1984. *Coadsorption phenomena in the flotation of pyrite from coal by reverse flotation*, Coal Preparation, 1, 21–32.
- Miller J.D., Yalamanchili M.R., Kellar J.J., 1992. *Surface charge of alkali halide particles as determined by laser-Doppler electrophoresis*, Langmuir, 8, 1464–1469.
- Mishra S.K., 1988. *Anionic collectors in nonsulfide mineral flotation*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Surfactant Science Series 27, P. Somasundaran i B.M. Moudgil (eds.), Dekker, New York, 195–217.
- Moyo P., Gomez C. O., Finch J. A., 2007. *Characterizing frothers using water carrying rate*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 46, No 3, pp. 215-220.
- Nagaraj D.R., 1988. *The chemistry and application of chelating or complexing agents in mineral separations*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Surfactant science series Vol. 27, P. Somasundaran i B.M. Moudgil (eds.), Dekker, New York, 257–334.
- Nagy E., Van Cleave A.B., 1962. *A study of the characteristics of galena*, Can. J. Chem. Eng., 40(2), 776–781.
- Nakamura Y., Kamada K., Katoh Y., Watanabe A., 1973. *Studies on secondary electrocapillary effects. I – The confirmation of Young-Dupre equation*, J. Colloid Interface Sci., 44, 517–524.
- Naumov G.B., Ryzenko B.N., Chodakowski J.L., 1971. *Spravočnik termodinamičeskich veličyn*, Atomizdat, Moskva.
- Neumann A.W., 1974. *Contact angles and their temperature dependence. Thermodynamic status, measurements, interpretation, and application*, Advances in Colloid and Interface Sci., 4(2–3), 105–191.
- Neumann A.W., Good R.J., 1979. *Techniques of measuring contact angles*, in: *Surface and Colloid Science*, Vol. 11, R.J. Good i R.R. Stomberg (eds.), Plenum Press, New York, 31–91.
- Ney P., 1973. *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*, Springer-Verlag, Wien–New York.
- Nguyen A.V., Schulze H.J., Ralston J., 1997. *Elementary steps in particle-bubble attachment*, Inter. J. Mineral. Process., 51, 183–195.
- Ozbayoglu G., 1987. *Coal flotation*, in: *Mineral processing design*, B. Yarar and Z.M. Gogan (eds.), 77–105, Martinus Nijhoff Publisher, Dordrecht.
- Pajdowski L., 1993. *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa.
- Parfitt R.L., Russell J.D., 1977. *Adsorption on hydrous oxides. V – Mechanisms of adsorption of various ions on goethite*, J. Soil Sci., 28(2), 297–305.
- Parks, G.A., 1965. *Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous complex systems*, Chemical Reviews, 65(2), 177–198.
- Parsonage P., Watson D., Hickey T.J., 1982. *Surface texture, slime coating and floatation of some industrial minerals*, XIV IMPC, CIM Toronto, V-5.1–V-5.22.

- Paulson O., Pugh R.J., 1996. *Flotation of inherently hydrophobic particle in aqueous solutions of inorganic electrolytes*, Langmuir 12, 4808-4813.
- Perucca C.F., Cormode D.A., 1999. *The use of polymers in potash beneficiation at Agrium Potash*, in: *Polymers in mineral processing*, J. Laskowski (ed.), Proc. 3rd UBC-McGill Bi-annual Inter. Symp. on fundamentals of mineral processing, Met. Soc. CIM Montreal, 393-404.
- Pierzak J., Drzymała J., 1998. *Alotropowe odmiany węgla pierwiastkowego*, Prace Naukowe Instytutu Górniczo-Politechniki Wrocławskiej, nr 85, Studia i Materiały nr 27, 63-68, Wrocław.
- Pockels, A., 1914. Phys. Z., 15, p. 39
- Polkin S.I., Najfonow T.V., 1965. *Concerning the mechanism of collector and regulator interaction in the flotation of silicate and oxide minerals*, VII IMPC, Vol. 1., N. Arbiter (ed.) Gordon and Breach, New York, 307-318.
- Poradnik fizykochemiczny*, 1974. WNT, Warszawa.
- Pourbaix M., 1963. *Atlas d'équilibres électrochimiques a 25 °C*, Gauthier-Villars, Paris.
- Pradel K., 2000. *Wykorzystanie efektów kinetycznych do wzbogacania surowców fluorytowo-barytowych*, praca doktorska, Instytut Górniczo-Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Pugh R.J., 1986. *The role of the solution chemistry of dedecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite*, Colloids and Surfaces, 18, 19-41.
- Pugh R.J., Weissenborn P., Paulson O., 1997. *Flotation in inorganic electrolytes*, Int. J. Miner. Process., 51, 125-138.
- Purcell G., Sun S.C., 1963. *Significance of double bonds in fatty acids flotation – an electrocinetic study*, Trans. AIME, 226, 6-16.
- Rönngrén L., Sjöberg S., Sun Z.-X., 1995. *Complexation at the sulfide water interface*, in: *Flotation Science and Engineering*, K.A. Matis (ed.), Dekker Mew York.
- Rönngrén L., Sjöberg S., Sun Z., Forsling W., 1994. *Surface reaction in aqueous metal sulfide systems. 5. Surface complexation of sulfide ions*, J. Colloid Interface Sci., 162: 227-235.
- Ralston J., 1992. *The influence of particle size and contact angle in flotation*, in: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), Development in Mineral Processing, D.W. Fuerstenau (red. serii), Vol. 12, Chap. 6, 203-224.
- Ralston J., Newcombe G., 1992. *Static and dynamic contact angles in flotation*, in: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), Development in Mineral Processing, D.W. Fuerstenau (red. serii), Vol. 12, Chap. 6, 173-202.
- Rao K.H., Forssberg E., 1991. *Mechanism of oleate interactions on salt-type minerals, Part III. Adsorption, zeta potential, and diffuse reflectance FT-IR studies of schelite in the presence of sodium oleate*, Colloids and Surfaces, 54(1-2), 161-187.
- Ratajczak T., 2001. *Mechanizm flotowalności ziarn mineralnych w roztworach soli nieorganicznych*, Politechnika Wroclawska, Wrocław, praca doktorska w przygotowaniu.
- Richardson P.E., 1995. *Surface chemistry of sulfide flotation*, in: *Mineral surfaces*, D.J. Vaughan and R.A.D. Patrick (eds.), Mineralogical Society Series, No. 5, Chapman and Hall, 261-302.

- Richardson P.E., Walker G.W., 1985. *The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite, and pyrite in an electrochemical flotation cell*, XVth Inter. Min. Proc. Congr., Vol. 2, 198–210, Soc. Ind. Min. – Bur. Res. Geol. Min., Cannes.
- Rogers J., 1962. *Principles of sulfide mineral flotation*, in: *Froth flotation*, 50th anniversary volume, D.W. Fuerstenau (ed.), AIMM, New York, Chap. 6, 139–169.
- Ross V.E., 1991. *Comparison of methods for evaluation of the flotation and entrainment*, Trans. IMM, Section C., 100, C121–126.
- Rubinstein J.B., Melik-Gaikazyan V.I., 1998. *Frothing in flotation II*, Chap. 5: Charakterization of flotation froth, Edited by J.S. Laskowski and E.T. Woodburn, Gordon and Breach Science Publishers, Australia.
- Rubinstein J.B., Samygin V.D., 1998. *Effect of particle and bubble size on flotation kinetics*, in: *Frothing in flotation II*, J.S. Laskowski i E.T. Woodburn (eds.), Gordon and Breach, Australia, Chap. 2, 51–80.
- Söhnle O., Garside J., 1992. *Precipitation and industrial applications*, Butterworth, Oxford.
- Sablík J., 1998. *Flotacja węgli kamiennych*, GIG, Katowice.
- Schmidt E.W., 1983. *Hydrazine and its derivatives*, Wiley, New York.
- Schrader M.E., 1975. *Ultrahigh vacuum techniques in the measurements of contact angle, IV. Water on graphite (0001)*, J. Phys. Chem., 79, 2508–2515.
- Schulze H.J., 1984. *Physico-chemical elementary processes in flotation*, Developments in Mineral Processing, 4, D.W. Fuerstenau (red. serii), Elsevier, Amsterdam, 1984.
- Schulze H.J., 1992. *Elements of physically – based modelling of the flotation process*, Innovation in Flotation Technology, Vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London.
- Schulze H.J., 1993. *Flotation as a heterocoagulation process: possibilities of calculating the probability of flotation*, in: *Coagulation and flocculation. Theory and applications*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Sillen L.G., Martell A.E., 1964. *Stability constants of metal–ion complexes*, Chem. Soc., Burlington House, London.
- Siwek B., Zembala M., Pomianowski A., 1981. *A method for determining fine particle floatability*, Int. J. Miner. Proces., 8, 85–88.
- Smith R.W., 1988. *Cationic and amphoteric collectors*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Surfactant science series, Vol. 27, P. Somasundaran (ed.), 219–256.
- Smolders C.A., 1961. *Contact angles, wetting and dewetting of mercury*, praca doktorska, University of Utrecht, Holandia.
- Sobieraj S., 1985. *Badanie procesu flotacji krajowych rud barytowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 135, 27–45.
- Somasundaran P., Ananthapadmanabhan K.P., 1986. In: *Advances in mineral processing*. P. Somasundaran (ed.), Society of Mining Eng. of AIME, Colorado, 1986, 8.
- Sorokin M.M., 1976. *Pererabotka mineralnogo syria*, Izdat. Nauka, Moskva.
- Soto H., Laskowski J., 1973. *Redox conditions in the flotation of malachite with a sulphidizing agent*, Trans. IMM., 82, C153–C158.
- Spelt J.K., Li D., 1996. *The equation of state approach to interfacial tensions*, in: *Applied surface thermodynamics*, A.W. Neumann i J.K. Spelt (eds.), Surfactant Science Series, 63, Dekker, New York, 239–292.

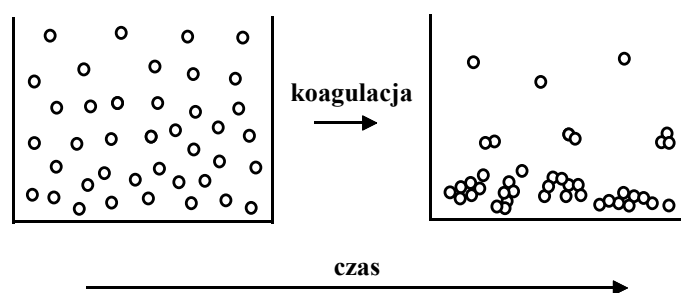
- Stachurski J., Michałek M., 1986. *Zjawiska elektrokinezy w emulsyjnej flotacji różnych typów węgla*, referat VIII seminarium naukowo-przemysłowego pt. „Flotacja węgla”, Katowice, GIG, 96–104.
- Stumm W., Morgan J.J., 1970. *Aquatic chemistry*, Wiley, New York.
- Sutherland K.L., 1948. *Kinetics of the flotation process*, J. Phys. Chem. 52, 394–425.
- Sutherland K.L., Wark I.W., 1955. *Principles of flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.
- Szczerba E., Komorowski J., Skorupska B., 1999. *Nowa konstrukcja maszyn flotacyjnych do flotacji gruboziarnistych zawiesin o dużym zagęszczeniu*, V międzynarodowa konferencja „Przeróbka Rud Metali Nieżelaznych” ICNOP 99, Instytut Metali Nieżelaznych, KGHM, CBPM Cuprum, 45–58.
- Szyszką D., Drzymala J., Mielczarski E., Mielczarski J., 2008. *Entrainment of quartz in flotation tests with frothers*, IMPC, przyjęte do druku.
- Szyszką D., 2007. *Mechaniczna flotacja hydrofilnych ziarn kwarcu w obecności spieniacza*, Górnictwo i Geologia, r. 31, z. 4, 81-88
- Szyszką D., Drzymala J., Łuczyński J., Wilk K.A., Patkowski J., 2006. *Concentration of α -terpineol and (2-dodecanoyloxyethyl)trimethylammonium bromide required for prevention of air bubble coalescence in aqueous solutions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 53-59.
- Takamori T., Tsunekawa M., 1982. *Separation of calcite from fluorite ore by the adsorption – washing – flotation method*, XIV IMPC, CIM Toronto, V-1.1–V-1.12.
- Tarjan, G., 1986. *Mineral Processing*, Vol. II, Akademiai Kiado, Budapest, p.213
- Tucker J.P., Deglon D.A., Franzidis J.-P., Harris M.C., O'Connor C.T., 1994. *An evaluation of direct method of bubble size distribution measurements in a laboratory batch flotation cell*, Minerals Eng., 7, 667.
- Usui S., Sasaki H., 1978. *Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions*, J. Colloid Interface Sci., 65, 36–45.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Li Z., Murphy K., Norris J., Chaudhury M.K. and Good R.J., 1992. *Determination of contact angle and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking*, J. Adhesion Sci. Technol., 6, 413–445.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Wenzek R., Norris J., Chuvilin J., 1992. *Surface tension parameters of ice obtained from contact angle data from positive and negative particles adhesion to advancing freezing fronts*, Adhesion Sci. Technol., 6(4), 503–516.
- Van Oss C.J., Good R.J., 1996. *Hydrogen bonding, interfacial tension and the aqueous solubility of organic compounds*, J. Dispersion Sci. Tech., 17(4), 433–449.
- Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., 1988. *Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles*, Langmuir, 4, 884–891.
- Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993. *On the modeling of the flotation process*, International Journal of Mineral Processing, 37, 27–43, Elsevier, Amsterdam.
- Volke K., Para G., Pawlikowska-Czubak J., Neubert H., 1984. *Flotation and adsorption investigation of the system n-dodecanoic acid/mercury at different pH values*, Coll. Polymer Sci., 262, 245–251.
- Waksmundzki A., Neczaj-Hruziewicz J., Ptanik M., 1972. *Mechanism of carryover of gangue slimes during flotation of sulfur ore*, Trans. IMM, Section C., 81, C249–251.

- Wark I., Cox A.B., 1934. *Principles of flotation*, Trans. AIMME, 112, cz. I: 189–302, cz. III, 267–302.
- Washburn, E., 1921. *The dynamics of capillary flow*, Phys. Rev., 17, 273–283.
- Watson D., Manser R.M., 1968. *Some factors affecting the limiting conditions in cationic flotation of silicates*, Trans. IMM, 77, C57–60.
- Weissenborn P.K., Pugh R.J., 1996. *Surface tension of aqueous solution of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence*, J. Colloid Interface Sci., 184, 550–563.
- Wells A.F., 1993. *Strukturalna chemia nieorganiczna*, WNT, Warszawa.
- Wert C.A., Weller M., 1982. *Polymeric character of coal*, J. Appl. Phys., 53 (10), 6505–6512.
- White L.R., 1982. *Capillary rise in powders*, J. Colloid Interface Sci., 90: 536–538
- Woods L.T., Garrels R.M., 1987. *Thermodynamic values at low temperatures for natural inorganic materials*, Oxford University Press.
- Woods R., 1988, *Flotation of sulfide minerals*, in: Reagents in Mineral Technology, Surfactant science series Vol. 27, P. Somasundaran, B.M. Moudgil (eds.), 39–78.
- Yamamoto T., 1980. *Complex Sulfide Ores*, M.J. Jones (ed.), IMM London, 71.
- Yap S.N.Y., Mishra R.K., Raghavan S., Fuerstenau D.W., 1981. *The adsorption of oleate from aqueous solution onto hematite*, in: *Adsorption from aqueous solutions*, P.H. Tewari (ed.), Plenum Press, New York, 119–142.
- Yarar B., Alvarez J., 1988. *Separation of sulfur minerals by the „Gamma flotation” process*, XVI Int. Min. Proc. Congr., E. Forssberg (ed.), 547–562, Elsevier, Amsterdam.
- Yarar B., Kaoma J., 1984. *Estimation of the critical surface tension of wetting of hydrophobic solids by flotation*, Colloids and Surfaces, 11, 429–436.
- Yarar B., Leja J., 1982. *Flotation of weathered coal fines from Western Canada*, IX. Int. Coal Prep. Congress, New Delhi, paper C-5.
- Ye Y., Khandrika S.M., Miller J.D., 1989. *Induction time measurements at a particle bed*, Int. J. Miner. Proc. 25, 221–240.
- Ye Y., Miller J.D., 1988. *Bubble/particle contact time in the analysis of coal flotation*, Coal Preparation, 5, 147–166.
- Yoon R.H., 1982. *Flotation of coal using microbubbles and inorganic salts*, Mining Congress J., 68, 76–80.
- Yoon R.H., Yordan J.L., 1986. *Zeta potential measurements on microbubbles generated using various surfactants*, 1986, J. Colloid Interface Sci., 113, 430–438.
- Yordan J.L., Yoon R.H., 1986. *Induction time measurements for the quartz–amine flotation systems*, Annual SME Meeting New Orleans 1986, preprint 86–105, 1–10.
- Youn T., 1805. *Philos. Trans., R. Soc. London*, 95, 65
- Zisman W.A., 1964. *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Contact angle, wettability and adhesion*, ACS Advances in Chem. Series, Washington D.C., 43.
- Żyła M., 1994. *Chemiczny charakter powierzchni węgla kamiennego*, w: *Węgiel kamienny*, A. Czapliński (red.), Wyd. AGH, Kraków.
- Gontijo Carlos de F., Fornasiero D., Ralston J., 2007. *The limits of fine and coarse particle flotation*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 85 (5), 739–747.

13. Koagulacja

13.1. Istota koagulacji

Koagulacja polega na łączeniu się drobnych ziarn, znajdujących się w roztworze wodnym, w większe zespoły, zwane *koagulami*, które opadają na dno naczynia. Proces koagulacji schematycznie pokazano na rysunku 13.1.

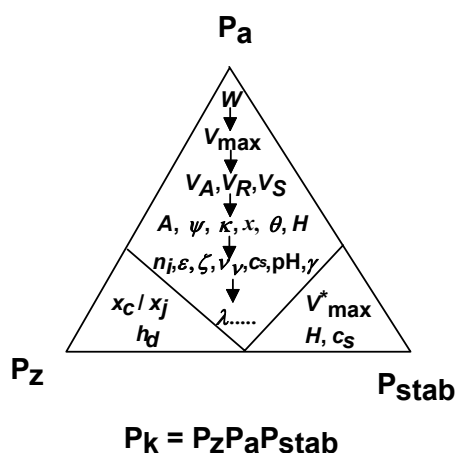


Rys. 13.1. Koagulacja ziarn

Koagulacja i sedymentacja ziarn to bardzo ważne procesy mineralurgiczne, które są stosowane do klarowania wód, odszlamiania nadaw do flotacji i wzbogacania drobnych ziarn. Gdy koagulacja zachodzi między ziarnami różnych substancji, wtedy proces koagulacji nazywa się *heterokoagulacją*. Gdy koagulacja polega na adhezji ziarna do pęcherzyków powietrza – proces taki nazywa się flotacją. Z kolei pokrycia mułowe i nośnikowe metody wzbogacania polegają na adhezji drobnych ziarn do większych powierzchni. Koagulację można prowadzić w sposób nieselektywny i selektywny. Podczas selektywnej koagulacji jeden rodzaj ziarn zawiesiny ulega koagulacji, a drugi nie. Rozdział skoagulowanego osadu od ziarn nie ulegających koagulacji i sedymentacji odbywa się przez przelewanie, zlewanie, czyli dekantację, drenowanie lub syfonowanie.

Chociaż proces koagulacji wydaje się prosty, jego opis jest złożony, gdyż o koagulacji decyduje wiele parametrów, które – jak pokazano na rysunku 13.2 – można po-

dzielić na te, które wpływają na prawdopodobieństwo zderzenia się ziarn – P_z , te które decydują o adhezji ziarn – P_a , oraz na parametry wpływające na stabilność utworzonych koagul – P_{stab} . O stopniu zajścia koagulacji dodatkowo decyduje czas. Parametry, które decydują o P_z , P_a i P_{stab} , czyli o statyce koagulacji, zajmują pole trójkąta. Parametry te są ze sobą powiązane, tworząc pewnego rodzaju siatkę. Parametry decydujące o czasie koagulacji, czyli kinetyce procesu, nie znajdują się na płaszczyźnie trójkąta, lecz można sobie wyobrazić, że są nad rysunkiem.



Rys. 13.2. Statyczny opis procesu koagulacji:

- P_z – prawdopodobieństwo zderzenia ziarn, P_a – prawdopodobieństwo adhezji ziarn,
 P_{stab} – prawdopodobieństwo stabilności koagul, W – wskaźnik (liczba) koagulacji,
 V_{max} – bariera energetyczna koagulacji, H – odległość między ziarnami,
 V_A – energia oddziaływań dyspersyjnych, V_R – energia oddziaływań elektrostatycznych,
 V_S – energia oddziaływań strukturalnych, A – stała Hamakera, ψ – potencjał ewp,
 $1/\kappa$ – grubość elektrycznej warstwy podwójnej, x_c – promień kolizji, x – rozmiar ziarn,
 θ – hydrofobowość, n – współczynnik załamania światła, ϵ – stała dielektryczna,
 ν – częstość charakterystyczna, c_s – stężenie elektrolitu, pH – kwasowość roztworu wodnego,
 γ – energia powierzchniowa, T – temperatura, g – grawitacja, n_1 – stężenie cząstek,
 V_{max}^* – bariera energetyczna peptyzacji, ρ – gęstość ziarn,
 λ – długość fali promieniowania elektromagnetycznego, h_d – hydrodynamika układu

Z rysunku 13.2 wynika, że bardzo różne parametry składają się na prawdopodobieństwo zajścia całego procesu koagulacji P_k , które można zapisać jako iloczyn prawdopodobieństw procesów cząstkowych, czyli

$$P_k = P_z P_a P_{stab} \quad (13.1a)$$

Dotychczas nie ma uznanych zależności, które wiązałyby bezpośrednio poszczególne prawdopodobieństwa z parametrami fizycznymi. Wiemy jedynie, że P_z można wyrazić jako funkcję rozmiaru koagulujących ziarn x_i i x_j oraz promienia ich kolizji x_c i hydrodynamiki układu h_d , P_a – jako funkcję tzw. *wskaźnika stabilności zawiesiny* W , P_{stab} – jako funkcję bariery energetycznej peptyzacji V_{max}^*

$$P_z = f(x_c, x_i, x_j, h_d), \quad (13.1b)$$

$$P_a = f(W) = 1/W, \quad (13.1c)$$

$$P_{\text{stab}} = f(V_{\text{max}}^*). \quad (13.1d)$$

Oznacza to, że głównymi parametrami procesu koagulacji są wskaźnik stabilności W , bariera peptyzacji V_{max}^* oraz wielkość ziarn. Parametry główne można z kolei uzależnić od innych parametrów, aż powstanie siatka powiązanych ze sobą parametrów, których liczba może wynosić ponad sto (rys. 13.2).

Celem zabiegów mineralurgicznych jest rozdział substancji. Aby tego dokonać rozdzielane ziarna muszą się różnić chociaż jednym parametrem głównym, w przypadku koagulacji z reguły jest nim wskaźnik stabilności W . Ma to miejsce wtedy, gdy koagulacji poddaje się zawiesinę o podobnych wielkościach ziarn, dla których prawdopodobieństwo stabilności koagul jest duże. Można zatem stwierdzić, że podobnie jak w selektywnej flotacji za najważniejszy parametr procesu uważa się hydrofobowość, w procesie aglomeracji parametrem pozwalającym na separację jest wskaźnik stabilności W . Wskaźnik W jest skomplikowanym parametrem, który zależy od oddziaływań elektrostatycznych, molekularnych i strukturalnych pomiędzy ziarnami (omówiono to w dalszych podrozdziałach).

Koagulacja jest procesem dynamicznym, ale parametry określające P_z , P_a i P_{stab} tego procesu opisują ją statycznie, gdyż nie są one funkcją czasu. Czas do równania (13.1a), określającego koagulację, można dołączyć przez odpowiednią definicję całkowitego prawdopodobieństwa koagulacji P_k , które można zdefiniować jako

$$P_k = \frac{-\frac{dn}{dt}}{z_z n_i n_j}, \quad (13.2)$$

gdzie:

$-(dn/dt)$ – prędkość koagulacji,

n_i i n_j – liczba ziarn i oraz j w jednostce objętości,

z_z – liczba zderzeń ziarn i oraz j w jednostce czasu.

Po podstawieniu zależności (13.2) do równania (13.1a) otrzymuje się

$$-\frac{dn}{dt} = R_{ij} = z_z n_i n_j P_z P_a P_{\text{stab}}, \quad (13.3)$$

czyli ogólne równanie koagulacji (Kruyt, 1952; Chander i Hogg, 1987).

13.2. Adhezja ziarn

Adhezję ziarn w procesie koagulacji opisuje teoria DLVO. Akronim DLVO wywodzi się od nazwisk jej twórców Derjagina, Landaua (1941), Verweya i Overbeeka (1948). Według DLVO o koagulacji decyduje bilans oddziaływań między ziarnami.

Verwey i Overbeck opisali oddziaływania za pomocą energii, Derjagin i Landau natomiast – za pomocą sił. Są to równocenne podejścia do opisu koagulacji, ale do rozważań ogólnych lepiej nadaje się podejście energetyczne, i takie zastosowano w tej pracy. Podejście z udziałem sił nadaje się lepiej do interpretacji zjawisk związanych z koagulacją, gdy dokonuje się opisu i pomiaru sił. Derjagin w 1936 roku wprowadził specjalne określenie na siły występujące w procesie koagulacji, nadając im nazwę *sił rozpórczych* (Derjagin, 1989).

W teorii DLVO proces koagulacji traktuje się jako proces polegający na łączeniu się ziarn, które przed połączeniem były od siebie znacznie oddalone. Schematycznie koagulację można zapisać równaniem



Entalpię swobodną, czyli potencjał termodynamiczny Gibbsa dla przemian izotermiczno-izobarycznych, gdy ziarna są znacznie oddalone od siebie ($H = \infty$), można zapisać symbolem G_∞ , a po koagulacji, gdy ziarna zbliżone są do siebie na minimalną odległość, równą odległości między atomami w kryształach H – symbolem G_h . Zmiana zatem entalpii swobodnej układu w wyniku zbliżenia się ziarn (ΔG_k), czyli koagulacji, jest równa różnicy energii układu przed koagulacją i po utworzeniu koagulu

$$\Delta G_k = G_h - G_\infty. \quad (13.5)$$

Ponieważ o przybliżeniu się ziarn decyduje wiele sił, w tym siły molekularne (m), elektrostatyczne (el), strukturalne (s), a także czasami inne (Derjagin 1989), entalpię swobodną koagulacji można rozpisać na składowe

$$\Delta G_k = \Delta G_{k d} + \Delta G_{k el} + \Delta G_{k s} + \Delta G_{k \text{ inne}}. \quad (13.6)$$

Z równania (13.6) wynika, że o koagulacji lub jej braku będzie decydować wiele parametrów. Jak to pokazano w następnych podrozdziałach, największy wpływ mają *stałe Hamakera* – jako miara sił molekularnych, *potencjał dzeta* – jako miara oddziaływań elektrostatycznych oraz kąt zwilżania, czyli *hydrofobowość* oddziaływających ziarn – jako miara sił strukturalnych.

13.2.1. Oddziaływania molekularne

Oddziaływania molekularne, zwane także dyspersyjnymi, są wszechobecne i zawsze występują między obiektami materialnymi. Energia tych oddziaływań może być znaczna i wystarczająca np. do utrzymywania płytek grafitowych w formie zwartego kryształu. Proste obliczenia Isrealachviliego (1985) wskazują, że dwie płytki płasko-równoległe o stałej Hamakera równej $10 \cdot 10^{-20}$ J (stałą taką mają na przykład talk oraz mika) przywierają do siebie w próżni z siłą 7000 atmosfer, czyli $7 \cdot 10^8$ N/m². Siły dyspersyjne są odpowiedzialne za oddziaływania atomów i cząste-

czek w gazach. Dlatego gazy można skraplać. Dokładny opis stanów gazowych wymaga zastosowania równań gazu rzeczywistego, które są rozszerzeniem równań gazu doskonałego, z poprawkami wynikającymi z istnienia sił dyspersyjnych i objętości atomów lub cząsteczek. Określenie *oddziaływania dyspersyjne* bierze się stąd, że są one odpowiedzialne za dyspersję, czyli zróżnicowanie współczynnika załamania światła od długości fali, czy też stałej dielektrycznej w zależności od częstości pola elektrycznego (Israelachvili, 1985).

Według Derjagina (1989) oddziaływania dyspersyjne wynikają z kwantowych fluktuacji pola elektromagnetycznego i występują zawsze i wszędzie, nawet w razie braku sił czy pól zewnętrznych. W chwili powstania lokalna fluktuacja staje się źródłem wirtualnych (nierzeczywistych) fal elektromagnetycznych, które nie mają energii. Fale te przemieszczają się także w kierunku granicy fazowej, gdzie ulegają częściowemu załamaniu, tworząc falę przechodzącą przez sąsiadującą fazę po drugiej stronie granicy fazowej i częściowo tworzą falę stojącą, która zanika wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy fazowej. W wyniku tego zjawiska pole fali, charakteryzowane tensorem średnio kwadratowych składników pola elektromagnetycznego, jest jednorodne i izotropowe w głębi fazy przy wystarczającej odległości od granicy fazowej. W pobliżu granicy fazowej tensor ten jest jednak niejednorodny i anizotropowy. Jeżeli warstwa rozdzielająca dwie fazy staje się bardzo cienka, obszary przejściowe z niejednorodną dystrybucją pola elektromagnetycznego fluktuacji zaczynają na siebie zachodzić. Wtedy zmiana ulega pole fali, a szczególnie zmienia się składnik tensora, który jest prostopadły do granicy fazowej. Powoduje to zaburzenie równowagi i powstanie ciśnienia rozporczego lub molekularnego przyciągania, próbującego zmienić grubość warstwy między obiektami lub przerwę między nimi. Przemieszczaniu się oddziaływujących faz można wówczas zapobiec tylko przez przyłożenie odpowiedniej siły.

Dla procesu koagulacji oddziaływanie molekularne sferycznego ziarna utworzonego z substancji (fazy) 1. z ziarnem zbudowanego z fazy 2. poprzez inną fazę, np. wodę (faza 3.), gdy promień ziarna R jest znacznie większy niż odległość między ziarnami H , będzie miało postać

$$\Delta G_{k,d} = \Delta G_{132}^d = V_A = -\frac{A_{132}R}{12H}, \quad (13.7)$$

gdzie:

H – odległość między ziarnami,

R – promień cząstki,

A_{132} – stała Hamakera (w dżulach).

Do obliczeń warunków koagulacji, a także opisu innych procesów, jak flotacja i właściwości pian, niezbędna jest zatem znajomość stałej Hamakera, decyduje ona bowiem o kierunku oddziaływania, gdyż wartości dodatnie oznaczają odpychanie, a wartości ujemne – przyciąganie. Stała ta decyduje o energii oddziaływań dyspersyjnych między ziarnami i innymi obiektami, jak krople, pęcherzyki, cienkie filmy, piany, warstwy adsorpcyjne. Stała Hamakera jest zdefiniowana jako

$$A = \pi^2 C \rho^*{}_1 \rho^*{}_2, \quad (13.8)$$

gdzie:

$\rho^*{}_1$ i $\rho^*{}_2$ – liczba atomów na jednostkę objętości w obu ciałach 1. i 2.,

C – stała proporcjonalności między potencjałem pary atom–atom a odległością atomów, zwana stałą Londona.

Ponieważ C jest rzędu 10^{-77} J/m⁶, ρ^* jest rzędu $3 \cdot 10^{28}$ m⁻³, typowa wartość stałej Hamakera dla faz skondensowanych, zarówno stałych jak i ciekłych, a oddziałujących poprzez próżnię, czyli $A_{131} = A_{101} = A_{11}$, wynosi około 10^{-19} J (Israelachvili, 1985). Na przykład stała Hamakera dla różnych substancji oddziałujących ze sobą w próżni wynosi od $3,8 \cdot 10^{-20}$ J dla teflonu, do około $50 \cdot 10^{-20}$ J dla metali ciężkich, np. złota (Drzymała, 1994). Wartości stałych Hamakera dla różnych substancji zestawiono w tabeli 13.1.

Tabela 13.1. Stałe Hamakera A_{11} dla wybranych substancji zebrane przez Drzymałę (1994) oraz innych autorów

Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)	Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)	Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)
n-pentan (C ₅ H ₁₂)	3,8 ^b	mika	10,0 ^b	MoS ₂ (molibdenit)	13,3 ^e , 9,1 ^c
Teflon ([C ₂ F ₄] _n)	3,8 ^b	MgO (peryklaż)	10,5 ^c	S (siarka)	23 ^c
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	4,1 ^b	CaCO ₃ (kalcyt)	10,1 ^d	Fe ₂ O ₃ (hematyt)	23,2 ^a
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	4,2 ^b	AsS (realgar)	12 ^c	C (grafit)	23,8 ^a
Woda (H ₂ O)	4,38 ^a	FeS ₂ (piryt)	12 ^c	SnO ₂ (kasyteryt)	25,6 ^a
n-oktan (C ₈ H ₁₈)	4,5 ^b	CaO (wapno)	12,5 ^c	Si (krzem)	25,6 ^a
n-dodekan C ₁₂ H ₂₆	5,0 ^b	FeCr ₂ O ₄ (chromit)	14 ^c	FeAsS (arsenopiryt)	27 ^c
n-tetradekan (C ₁₄ H ₃₀)	5,0 ^b	ZnS (sfaleryt)	14 ^c	As ₂ S ₃ (auripigment)	28,4 ^a 15 ^c
Benzen (C ₆ H ₆)	5,0 ^b	CdS (greenockit)	15,3 ^f	C (diament)	28,4 ^a
n-heksadekan (C ₁₆ H ₃₄)	5,1 ^b	Al ₂ O ₃ (korund)	15,5 ^a	Cu (miedź)	28,4 ^a
Cykloheksan (C ₆ H ₁₂)	5,2 ^b	AgI (jodyryt)	15,8 ^a	Ge (german)	30,0 ^a
KCl sylwin	6,2 ^a	Sb ₂ S ₃ (metastibnit)	16 ^c	TiO ₂ (rutyl)	31,0 ^a
C _n H _{2n+2} (parafina)	6,3–7,3 ^a	SiO ₂ (kwarc)	16,4 ^a	PbS (galena)	33 ^c
Polistyren	6,5 ^b	BaSO ₄ (baryt)	16,4 ^a	Ag (srebro)	40,0 ^a
CaF ₂ (fluoryt)	7,2 ^a	TiO ₂ (anataz)	19,7 ^a	Hg (rtęć)	43,4 ^a
Bornit (Cu ₅ FeS ₄)	7,4 ^c	Cu ₂ S (chalkozyn)	21 ^c	Au (złoto)	45,5–50 ^a
Poli(chlorek winylu)	7,5 ^b	Fe (żelazo)	21,2 ^a	CuS (covellin)	2,8 ^c (?)
Pirotyn (FeS)	8,4 ^c	Pb (ołów)	21,4 ^a	[Fe, Ni] ₉ S ₈ (pentlandyt)	3,3 ^c (?)
Talk (Mg ₃ [(OH) ₂ Si ₄ O ₁₀])	9,1 ^c	Sn (cyna)	21,8 ^a	CuFeS ₂ (chalkopiryt)	3,3 ^c (?)

a) Visser (1972), b) Israelachvili (1985), c) Lins i współ. (1995), d) Hunter (1987), e) Ebaadi (1981),

f) Krupp i współ. (1972). Symbol ? oznacza dane niepewne.

Wyznaczanie stałej Hamakera nie jest zadaniem prostym. Istnieją dwa podejścia do obliczania stałych Hamakera, nazywane ujęciem mikroskopowym i makroskopowym. Podejście mikroskopowe opisane jest na przykład w pracy Gregory'ego (1969). Stała Hamakera dla dwóch identycznych cząstek oznaczonych symbolem 1 oddziałujących w ośrodku skondensowanym oznaczonym symbolem 3, czyli A_{131} , jest opisana równaniem (Sonntag, 1982)

$$A_{131} = \frac{27}{64} \frac{h \nu_v}{\varepsilon_3^*} \left(\frac{\varepsilon_1^* - 1}{\varepsilon_1^* + 2} - \frac{\varepsilon_3^* - 1}{\varepsilon_3^* + 2} \right)^2, \quad (13.9)$$

a dla dwóch substancji oddziałujących w próżni (próżnię oznacza się symbolem 0 lub nie podaje się symbolu) (Gregory, 1969) jest opisana zależnością

$$A_{12} = A_{102} = \frac{27}{64} \frac{h \nu_{1\nu} \nu_{2\nu}}{(\nu_{1\nu} + \nu_{2\nu})} \left(\frac{\varepsilon_1^* - 1}{\varepsilon_1^* + 2} \right) \left(\frac{\varepsilon_2^* - 1}{\varepsilon_2^* + 2} \right). \quad (13.10)$$

Z kolei, dla identycznych substancji w próżni (Gregory, 1969) równanie ma postać

$$A_{101} = A_{11} = \frac{27}{64} h \nu_v \left(\frac{\varepsilon_1^* - 1}{\varepsilon_1^* + 2} \right)^2 \quad (13.11)$$

gdzie:

ε_1^* – graniczna (a nie statyczna, jak podaje Sonntag, 1982) przenikalność elektryczna dla fazy (ziarna) 1.,

ε_2^* – graniczna przenikalność elektryczna dla ziarna zbudowanego z substancji 2.,

ε_3^* – graniczna przenikalność elektryczna dla ośrodka skondensowanego, czyli fazy 3.,

ν_v – tzw. częstość charakterystyczna.

Wartości granicznej stałej dielektrycznej ε_1^* , ε_2^* , czyli ogólnie ε_n^* dla różnych substancji, można obliczyć z granicznego współczynnika załamania światła n_0 w obszarze promieniowania widzialnego, korzystając z zależności Maxwella $\varepsilon_n^* = n_0^2$. Należy jeszcze raz podkreślić, że ε_n^* nie jest statyczną stałą dielektryczną ε_0 , odniesioną do zerowej częstości pola elektrycznego. Na przykład dla wody statyczna stała dielektryczna wynosi 81, a graniczna stała dielektryczna tylko 1,77, gdyż $n = 1,323$, czyli $\varepsilon_n^* = n_0^2 = 1,77$. Wartość n_0 można otrzymać przez interpolację wartości n w zakresie widzialnym do zerowej częstości pola lub podobnych zależności (rys. 13.3).

Charakterystyczną częstość substancji ν_v można także wyznaczyć na podstawie zależności współczynnika załamania światła od częstości w zakresie widzialnym światła n , według równania

$$\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = B \nu_v^2 - B \nu^2 = \frac{3\pi m_e M}{e^2 N_a \rho} \frac{\nu_v^2}{s} - \frac{3\pi m_e M}{e^2 N_a \rho} \frac{\nu^2}{s}, \quad (13.12)$$

w którym:

m_e – masa elektronu,

e – ładunek elektronu,

N_a – liczba Avogadra,

s – efektywna liczba warunkujących dyspersję oscylatorów elektronowych,

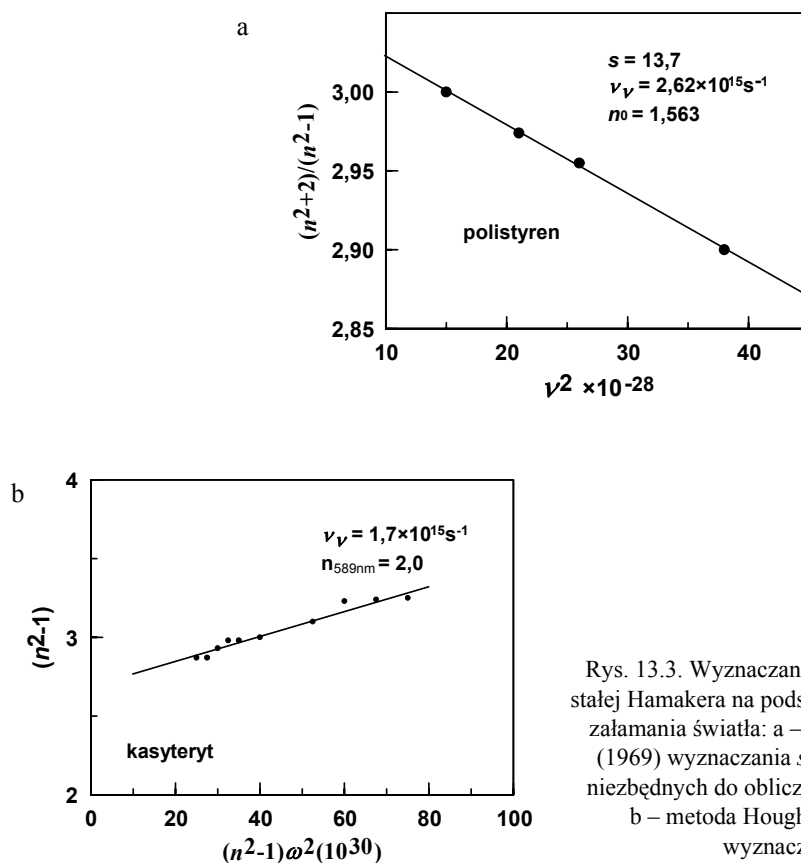
M – masa molowa (g/mol),

ρ – gęstość, g/cm³.

Wykreślenie zależności

$$y = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$$

jako funkcji ν^2 w zakresie promieniowania światelnego widzialnego daje linię prostą o nachyleniu B , co pozwala wyznaczyć s . Znając parametr s , opierając się na wartości punktu przecięcia prostej z osią y , wyznacza się ν_V . Z tej samej wartości przecięcia wyznacza się n_0 , a potem, z równania Maxwella, ϵ_0^* . Dla przykładu na rysunku 13.3a pokazano wyznaczanie wartości s , ν_V , n_0 i ϵ_0^* dla polistyrenu.



Rys. 13.3. Wyznaczanie danych do obliczeń stałej Hamakera na podstawie współczynników załamania światła: a – metoda Gregory’ego (1969) wyznaczania s i ϵ_0^* , a także n_0 i ν_V , niezbędnych do obliczenia stałej Hamakera, b – metoda Hough–White’a (1980) wyznaczania ν_V

Podejście makroskopowe zaproponował Lifszyc (1954, 1955). Dla fazy 1. oddziałującej z fazą 2. poprzez warstwę fazy 3. grubości H , stała Hamakera, w sposób uwikłany, zawarta jest w równaniu (Działoszyński i współ., 1959)

$$\Pi_m(H) = -\frac{h}{2\pi^2 c_*^3} \times \int_0^\infty \int_1^\infty p^2 \xi^3 \varepsilon_3^{3/2} \left\{ \left[\frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c_*} H \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} + \left[\left(s_1 + p \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \left(s_2 + p \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \right) \exp\left(\frac{2p\xi}{c_*} H \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp d\xi, \quad (13.13)$$

w którym:

$$s_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3} - 1 + p^2} \quad s_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} - 1 + p^2}, \quad (13.14)$$

$\Pi_m(H)$ – siła oddziaływania powodowana siłami dyspersyjnymi odniesiona do jednostki powierzchni (znak minus oznacza przyciąganie się płytek), zwana także składową molekularną ciśnienia rozporczego,

h – stała Plancka,

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – funkcje zależne od urojonej częstości $\omega' = i\xi$ (i jest liczbą urojoną),

ξ – częstość pola elektromagnetycznego,

c_* – prędkość światła w próżni.

Jak widać, równanie Lifszycy jest skomplikowane, dlatego opracowano szereg równań uproszczonych. Na przykład dla płasko-równoległych ziarn 1 i 2 w dowolnym ośrodku dyspersyjnym oznaczonym symbolem 3, dla małych odległości pomiędzy powierzchniami ziarn, stała Hamakera ma postać

$$A_{102} = \frac{3h}{16\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right] \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right] d\xi, \quad (13.15)$$

gdzie: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ są funkcjami rzeczywistymi zespolonej częstości $\omega = \omega' + i\xi$, przy czym ω oznacza częstość kątową ($\omega = 2\pi\nu$), tj. $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$.

Równanie to ciągle jest skomplikowane, dlatego wyprowadzono wiele uproszczonych równań na stałe Hamakera, które do roku 1980 zebrał Sonntag (1982).

Najbardziej przystępne dla mineralurgów może być równanie wyprowadzone przez Israelachvilię (1985) z równań Lifszycy i podane w formie analitycznej. Dla substancji niemetalicznych, gdy cząstka 1 oddziałuje z cząstką z innego materiału (2) poprzez fazę 3., wyrażenia na stałą Hamakera mają postać:

$$A_{132} = A_{132, \nu=0} + A_{132, \nu>0}, \quad (13.16)$$

$$A_{132, \nu=0} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right), \quad (13.17)$$

$$A_{132, \nu>0} = \frac{3h\nu_\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \left\{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \right\}}. \quad (13.18)$$

Dla dwóch identycznych obiektów oddziałujących ze sobą poprzez fazę 3. równanie Israelachviliego upraszcza się do

$$A_{131} = A_{131, \nu=0} + A_{131, \nu>0} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_\nu}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}, \quad (13.19)$$

a dla dwóch identycznych obiektów oddziałujących ze sobą w próżni, czyli zwykła stała Hamakera ma postać

$$A = A_{11} = A_{11, \nu=0} + A_{11, \nu>0} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^2 + \frac{3h\nu_\nu}{16\sqrt{2}} \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^{3/2}}, \quad (13.20)$$

gdyż $\varepsilon_1 = 1$ i $n_3 = 1$.

W równaniach od (13.16) do (13.20):

ε – statyczna względna stała dielektryczna (dla wody 81),

n – współczynnik załamania światła w zakresie widzialnym,

ν_ν – częstość charakterystyczna równa głównej częstości absorpcji w zakresie ultrafioletu. $A_{\nu=0}$ nie przekracza wartości $3/4 kT$, czyli $3 \cdot 10^{-21}$ J w temperaturze 300 K.

Dla metali wyrażenie na stałą Hamakera jest nieco inne, gdyż:

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \frac{\nu_p^2}{\nu^2}, \quad (13.21)$$

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{\nu_p^2}{\nu^2}, \quad (13.22)$$

czyli

$$A = (3/16\sqrt{2}) h \nu_p, \quad (13.23)$$

gdzie ν_p jest plazmową częstością wolnego gazu elektronowego.

Do obliczenia stałych Hamakera z równania Israelachviliego niezbędna jest częstość charakterystyczna, czyli częstość promieniowania, przy której następuje absorpcja w zakresie UV oraz wartości współczynnika załamania światła w zakresie widzialnym. Według Linsa i współl. (1995) ν_ν można obliczyć na podstawie zależności współczynnika załamania światła od częstości i równania Hough–White'a (1980)

$$(n^2 - 1) = (n^2 - 1)\omega^2 \frac{1}{\omega_{UV}^2} + C_{UV}, \quad (13.24)$$

gdzie:

n – współczynnik załamania światła przy odpowiedniej częstotliwości promieniowania świetlnego,

ω – kątowna częstotliwość promieniowania w zakresie widzialnym dla odpowiedniej długości fali λ , przy której mierzono n (rad s^{-1}),

ω_{UV} – kątowna częstotliwość absorpcji w zakresie ultrafioletu.

ω_{UV} jest związane z charakterystyczną częstotliwością ν_v zależnością

$$\nu_v = \frac{\omega_{UV}}{2\pi}. \quad (13.25)$$

W celu wyznaczenia ν_v sporządza się zależność $(n^2 - 1)$ od $(n^2 - 1)\omega^2$, którą przybliża się prostą. Nachylenie tej prostej, jak wynika z równania (13.24), ma wartość $1/\omega_{UV}$, którą przelicza się na wartość charakterystycznej częstotliwości ν_v za pomocą równania (13.25). Wyznaczanie ν_v dla kasyterytu pokazano na rysunku 13.3b. Znając wartości ν_v oraz współczynnika załamania światła, za pomocą równania Israelachviliego (13.19) i (13.20) oblicza się stałe Hamakera, wstawiając za n jego wartość przy 589 nm. Część $A_{\nu=0}$ oblicza się na podstawie statycznych względnych stałych dielektrycznych.

Lins i współ. (1985) pokazali, że za pomocą zależności (13.24) można oszacować stałą Hamakera dla minerałów nieprzezroczystych i absorbujących światło, dla których bezpośredni pomiar współczynnika załamania światła jest niemożliwy. Wtedy należy skorzystać z danych refleksyjności minerału w dwóch różnych ośrodkach, np. w powietrzu i w oleju. Współczynnik refleksyjności R_n jest związany ze współczynnikiem załamania światła n zależnością

$$R_n = \frac{(n - N)^2 + K_a^2}{(n + N)^2 + K_a^2}, \quad (13.26)$$

w której:

K_a – współczynnik absorpcji,

N – współczynnik refleksyjności (dla powietrza $N = 1$).

Połączenie dwóch równań (13.26) dla minerału w dwóch ośrodkach, np. w powietrzu i w oleju, daje

$$n = \frac{\frac{(N^2 - 1)}{2}}{\frac{N(1 + R_{n,\text{olej}})}{1 - R_{n,\text{olej}}} - \frac{(1 + R_{n,\text{powietrze}})}{(1 - R_{n,\text{powietrze}})}}. \quad (13.27)$$

Obliczona wartość n jest prawdziwa tylko wtedy, gdy wartość K_a nie jest liczbą urojoną. Aby to sprawdzić, oblicza się K_a z zależności

$$K_a^2 = \frac{R_n(n+1)^2 - (n-1)^2}{(1-R_n)}. \quad (13.28)$$

Więcej szczegółów dotyczących wyznaczania współczynnika światła i stałych Hamakera dla substancji nieprzezroczystych można znaleźć w pracy Linsa i współ. (1995). Stałe Hamakera można także obliczać na podstawie składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej za pomocą równania (12.7).

Do obliczeń i opisu zagadnień koagulacji i heterokoagulacji stosuje się stałe Hamakera A_{131} czy też A_{132} , które wynikają z oddziaływań trzech różnych faz. Stałe te najlepiej jest wyznaczyć za pomocą formuł (13.16) i (13.23). Dla wielu jednak układów można posłużyć się równaniami przybliżonymi. Równania te są następujące (Isrealachvili, 1985):

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11}A_{22}}, \quad (13.29)$$

$$A_{131} = A_{313} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2, \quad (13.30)$$

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}), \quad (13.31)$$

$$A_{132} \approx \pm \sqrt{A_{131}A_{132}}. \quad (13.32)$$

Według Isrealachviliego (1985) formuły te nie są dokładne dla układów o dużej stałej dielektrycznej posiadających duże wartości $A_{v=0}$, jak np. woda. Wtedy lepiej jest skorzystać z dokładniejszych równań podanych przez Gregory'ego (1969), Pashleya (1977) oraz Hough i White'a (1980).

Przykładowe wartości stałych Hamakera dla dwóch obiektów tej samej substancji oddziałujących przez inne medium (3) podano w tabeli 13.2.

Tabela 13.2. Przykładowe stałe Hamakera A_{131} , tj. dla dwóch obiektów tej samej substancji (faza 1.) oddziałujących poprzez inną substancję (faza 3.)

Oddziałujące media			Stała Hamakera A_{131} ($\times 10^{20}$ J)
faza 1	faza 3	faza 1	
1	2	3	4
Powietrze	woda	powietrze	3,70 ^a
Oktan	woda	oktan	0,41 ^a
Woda	węglowodór	woda	0,34–0,54 ^a
Polistyren	woda	polistyren	0,95 ^a

1	2	3	4
Kwarc (topiony)	woda	kwarc (topiony)	0,83 ^a
Teflon	woda	teflon	0,33 ^a
Mika	woda	mika	2,0 ^a
Ag, Au, Cu	woda	Ag, Au, Cu	30–40 ^a
Si	woda	Si	36 ^b
Al ₂ O ₃	woda	Al ₂ O ₃	4,12 ^b
MgO	woda	MgO	1,6 ^b
SiO ₂ (kryst.)	woda	SiO ₂ (kryst.)	1,7 ^b
Tlenki	woda	tlenki	1,76–4,17 ^b
TiO ₂	woda	TiO ₂	1,1 ^c

a) Hough i White (1980), b) Ross i Morrison (1988), c) Yotsumoto i Yoon (1993a).

W tabeli 13.3 podano przykładowe wartości stałej Hamakera A_{132} .

Tabela 13.3. Przykładowe stałe Hamakera A_{132} , tj. dla dwóch obiektów różnych substancji (faza 1. i faza 2.) oddziałujących poprzez inną substancję (faza 3.)

Oddziałujące media			Stała Hamakera A_{132} ($\times 10^{20}$ J)
faza 1	faza 3	faza 2	
Woda	oktan	powietrze	0,51 ^a
Oktaan	woda	powietrze	-0,24 ^a
Kwarc (topiony)	woda	powietrze	-0,87 ^a
Kwarc (topiony)	oktan	powietrze	-0,70 ^a
CaF ₂	ciekły He	pary He	-0,59 ^a
Polistyren	woda	złoto	2,98 ^b
Selen	woda	MgO	2,83 ^b

a) Israelachvili (1985), b) Ross i Morrison (1988).

Z powyższych tabel widać, że stałe Hamakera mogą być dodatnie i ujemne. Ujemna wartość stałej Hamakera oznacza, że siły dyspersyjne odpychają ziarna, a dodatnia, że przyciągają. Oznacza to, że identyczne cząstki zawsze się przyciągają, podczas gdy dwa różne obiekty mogą się odpychać lub przyciągać.

Oddziaływania molekularne w procesie koagulacji zależą nie tylko od stałej Hamakera, ale także od odległości między obiektami i ich kształtu. W tabeli 13.4 pokazano różne formuły stosowane do obliczania potencjału termodynamicznego oddziaływań (ΔG_d) obiektów. Formuły te są ogólne i dotyczą oddziaływań zarówno w próżni, jak i między obiektami 1. i 2. poprzez inną substancję 3., dlatego jako indeks dolny

przy ΔG^d i przy stałej Hamakera A wpisano x , który może oznaczać fazy 131, 132. Gdy faza 3. jest próżnią, wtedy x może oznaczać oddziaływania identycznych obiektów (11) lub dwóch różnych obiektów w próżni (12).

Podane w tabeli zależności mogą wymagać, szczególnie w ośrodku wodnym, pewnych poprawek, zwłaszcza przy większych odległościach. Poprawki te biorą pod uwagę efekt hamowania (retardacji, opóźnienia) oddziaływań molekularnych. Hamowanie oddziaływań staje się znaczne, gdy czas potrzebny do fluktuacji pola elektrycznego przy propagacji od jednej cząstki do drugiej jest porównywalny z okresem fluktuacji. Dla procesu koagulacji oddziaływanie dyspersyjne z uwzględnieniem hamowania, według Schenkela i Kitchenera (1960), będzie miało postać

$$\Delta G_{131}^d = V_A = -\frac{A_{131}R}{12H} f_o, \quad (13.33)$$

gdzie

$$f_o = \frac{1}{1+1,77P}, \quad (13.34)$$

przy czym $P = 2\pi H/\lambda_o$. λ_o jest długością fali elektronowej oscylacji i zwykle przyjmuje się, że wynosi 100 nm. Równanie to jest ważne dla $P \leq 0,5$. Gdy $P > 0,5$, wtedy należy skorzystać z zależności

$$f_o = \frac{2,45}{5P} - \frac{2,17}{15P^2} + \frac{0,59}{35P^3}. \quad (13.35)$$

Istnieje wiele wzorów na współczynnik hamowania f_o (Czarnecki, 1986).

Tabela 13.4. Wzory na entalpię swobodną (potencjał Gibbsa) oddziaływań dyspersyjnych między obiektami o różnych kształtach (Israelachvili, 1985). x oznacza oddziałujące fazy, np. faza 1. z fazą 2. poprzez fazę 3. (132). Gdy oddziaływanie zachodzi w próżni, wstawiamy 11 (identyczne obiekty) lub 12 (różne obiekty)

Oddziałujące obiekty	Wzór	Jednostki
Dwa atomy	$\Delta G^d = -\frac{C}{H^6}$ (C jest stałą)	J
Dwie sfery	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x(R_1R_2)}{6H(R_1 + R_2)}$	J
Dwie płytki płasko-równoległe	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x}{12\pi H^2}$	J/m ²
Sfera i płytka	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x R}{6H}$	J
Dwa cylindry (ustawione prostopadle)	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x \sqrt{R_1 R_2}}{6H}$	J

13.2.2. Oddziaływania elektrostatyczne

Oddziaływanie między dwoma naładowanymi jonami można opisać za pomocą prawa Coulomba (Wróblewski i Zakrzewski, 1984). Zgodnie z nim energia oddziaływania jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między jonami. Zależność ta nie jest spełniona w przypadku oddziaływania cząstek w wodnych układach dyspersyjnych z powodu rozmytej elektrycznej warstwy podwójnej (ewp). Podczas zbliżania się naładowanych cząstek w wodzie następuje przenikanie ewp i wówczas rozkład ładunku i potencjału w ewp ulega zmianie. Chociaż przenikanie ewp może mieć skomplikowany charakter, wyróżnia się przenikanie z zachowaniem stałego ładunku i z zachowaniem stałego potencjału. Uważa się, że najczęściej procesy nakładania się ewp zachodzą przy stałym potencjale powierzchniowym i towarzyszy temu zmniejszanie się ładunku powierzchniowego. Gdy przejście jonów z powierzchni do roztworu jest hamowane, ponieważ prędkość zbliżania się cząstek jest większa niż szybkość ustalania się równowagi jonowej, wtedy dla zachowania stałego potencjału nakładanie się ewp może zachodzić przy stałym ładunku, a zmianie ulega potencjał powierzchniowy. Według Sonntaga (1982) obie drogi prowadzą praktycznie do identycznych wyrażeń na energię oddziaływania cząstek.

Ogólne wyrażenie na elektrostatyczną energię oddziaływania ΔG_{el} cząstek kulistych o różnych promieniach R_1 oraz R_2 , mających różne wartości oraz różne znaki potencjału ewp ψ_1 i ψ_2 , gdy promień cząstek jest duży w porównaniu do grubości rozmytej części ewp $1/\kappa$, zostało wyprowadzone przez Hogga i współ. (1966). Jego postać w układzie SI jest następująca (Hunter, 1989)

$$\Delta G_{el} = V_R = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}, \quad (13.36)$$

gdzie:

ΔG_{el} – zmiana energii Gibbsa (entalpii swobodnej) układu powodowanej oddziaływaniami elektrostatycznymi (często stosowany jest również symbol V_R), J,

ψ_1 – potencjał elektrostatyczny cząstki, V,

ψ_2 – potencjał elektrostatyczny drugiej cząstki, V. Gdy cząstki są identyczne, wtedy $\psi_1 = \psi_2 = \psi_s$,

R_1 – promień sferycznej cząstki, m,

R_2 – promień drugiej cząstki, m. Gdy cząstki są identyczne, $R_1 = R_2 = R$.

ε – stała dielektryczna medium (zwykle wody), zwana również przenikalnością dielektryczną (wielkość bezwymiarowa, dla wody $\varepsilon = 80, 100$ przy 293,2 K),

ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, $8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (CRC, 1998),

$1/\kappa$ – długość (promień) Debye'a zwana również grubością ewp, m,

H – odległość między oddziaływającymi obiektami, m. Dla ziarn kulistych jest to odległość między najbardziej wysuniętymi punktami ziarn.

Wyrażenie na grubość ewp (promień Debye'a) $1/\kappa$ (m) ma postać (Wiese i współ., 1976)

$$\kappa = \left(\frac{2z^2 e^2 n_e}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{1/2} = 3,29 \cdot 10^9 z \sqrt{c_s}, \text{ m}^{-1}, \text{ w temp. } 298 \text{ K}, \quad (13.37)$$

gdzie:

- c_s – stężenie elektrolitu w głębi roztworu, mol/dm³,
- z – liczby całkowite 1, 2, 3 oznaczające wartościowość przeciwjonu (bez znaku + lub -), który ma główny udział w kompensowaniu ewp,
- n_e – stężenie elektrolitu w głębi roztworu w formie liczby par jonów na jednostkę objętości, m⁻³,
- e – elementarny ładunek elektryczny, kulomb (C),
- k – stała Boltzmanna ($1,38 \cdot 10^{-23}$ dżuli/kelwin, J/K),
- T – temperatura absolutna, kelwin (K).

Jeżeli wyznaczona lub obliczona energia oddziaływań ΔG_{el} ma znak dodatni, oznacza to odpychanie się ziarn, znak ujemny wskazuje natomiast na ich przyciąganie się. Odpychanie się ziarn w wodzie dzięki siłom elektrostatycznym ewp następuje, gdy oddziaływające ziarna mają identyczne znaki potencjału powierzchniowego. Ponieważ jony obecne w ewp nie mają postaci punktu matematycznego, w równaniach na oddziaływania elektrostatyczne ziarn potencjał powierzchniowy zastępuje się potencjałem w warstwie Sterna ewp (ψ_s). Z kolei potencjał Sterna jest bliski potencjałowi dzeta, dlatego potencjał dzeta cząstek stosuje się do obliczeń oraz opisu oddziaływań elektrostatycznych obiektów w procesach mineralurgicznych i przyrodniczych, w tym w procesie koagulacji. Jest to poprawne przybliżenie dla małych potencjałów powierzchniowych.

Należy dodać, że w literaturze istnieje wiele niepoprawnych modyfikacji wzorów na obliczanie V_R . Wynikają one z wadliwych adaptacji oryginalnych równań wprowadzonych w układzie elektrycznym cgs do wymagań układu SI obowiązującego w Polsce od 1977. W układzie SI jednostką potencjału jest volt (V), ładunku kulomb (C), stała dielektryczna jest bezwymiarowa, gdyż podawana jest jako wartość względna w stosunku do przenikalności dielektrycznej w próżni, a przenikalność dielektryczna w próżni wynosi $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ lub $\text{AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Ponieważ 1 dżul (J) = 1 volt (V) \times kulomb (C) oraz ponieważ As (amperosekunda) = J/V i $F = C/V$, przenikalność dielektryczną próżni można również wyrazić jako $8,85 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ lub Fm^{-1} . Pewną wskazówką poprawności równania z udziałem przenikalności dielektrycznej jest obecność symbolu przenikalności próżni (najczęściej ϵ_0) obok symbolu stałej dielektrycznej ziarna lub medium (najczęściej symbol ϵ).

Przeliczenie wzorów z układu elektrycznego cgs na SI odbywa się przez zastąpienie wyrażenia ε wyrażeniem $4\pi\varepsilon\varepsilon_0$. Zagadnienie to dokładniej omówiono w rozdziale o układzie SI.

Równanie (13.36) opisuje oddziaływania elektrostatyczne dla procesu heterokoagulacji, ale można je zastosować do opisu koagulacji, gdyż podczas koagulacji oddziałują ze sobą identyczne ziarna i wtedy $R_1 = R_2 = R$ oraz $\psi_1 = \psi_2 = \psi$.

Dla identycznych cząstek kulistych o niskim potencjale i dużych wartościach κR spełnione jest przybliżone równanie (Hunter, 1987)

$$\Delta G_{el} = V_R = 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0\psi_S^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa H)\}, \quad (13.38)$$

gdzie ψ_S jest potencjałem Sterna, w praktyce zastępowanym potencjałem dzeta (ζ).

Dla małych wartości $\kappa R < 5$ ewp jest bardzo rozciągnięta. Dla tego przypadku Verwey i Overbeek (1948) wyprowadzili specjalne równanie, ale jest ono bardzo skomplikowane. Dlatego łatwiej jest skorzystać z zależności graficznych, które można znaleźć w pracy Verweya i Overbeeka (1948), a także w monografii Huntera (1987). Uproszczone wyrażenie (z błędem do 40%) dla $\kappa R < 5$ ma postać

$$\Delta G_{el} = V_R = 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0\psi_S^2 \exp(-\kappa H). \quad (13.39)$$

Czasami procesy koagulacyjne zachodzą między kulistymi i płaskimi ziarnami lub kulistym ziarnem a płaską powierzchnią. Wtedy wyrażenie na oddziaływania elektrostatyczne ma według Sjollema i Busschera (1990) postać

$$\Delta G_{el} = V_R = \pi\varepsilon\varepsilon_0 R(\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}, \quad (13.40)$$

czyli oddziaływania te, również wyrażone w dżulach, są dwa razy silniejsze niż w przypadku dwóch cząstek kulistych.

Gdy oddziałują płaskie i równoległe powierzchnie, ale mające różne potencjały powierzchniowe, wtedy wyrażenie na energię oddziaływań elektrostatycznych przy stałym potencjale V^{ψ} można otrzymać procedurami numerycznymi, a dla niskich potencjałów za pomocą wyrażenia (Hunter, 1987)

$$\Delta G_{el} = V_R^{\psi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\kappa}{2} \left[(\psi_1^2 + \psi_2^2)(1 - \operatorname{ctgh} \kappa H) + 2\psi_1\psi_2 \operatorname{cosech} \kappa H \right], \quad (13.41)$$

gdzie ΔG_{el} dla płytek wyraża się w J/m^2 .

Dla identycznych potencjałów powierzchniowych obu płytek ($\psi_1 = \psi_2 = \psi$) równanie (13.41) redukuje się do

$$V_R^{\psi} = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\psi^2(-\kappa H) \text{ J/m}^2. \quad (13.42)$$

Równanie to jest także prawdziwe dla oddziaływań przy stałym ładunku, gdy istnieją niskie potencjały, a ewp nakładają się słabo (płytki są daleko od siebie) ($\exp(-\kappa H) \ll 1$) i wtedy oddziaływania można opisać przybliżonym równaniem (Sonntag, 1982)

$$\Delta G_{el} = V_R = \frac{64n_e kT}{\kappa} \exp(-\kappa H) \left(\exp \frac{ze\psi}{2kT} - 1 \right)^2 \left(\exp \frac{ze\psi}{2kT} + 1 \right)^{-2}, \quad (13.43)$$

gdzie n_e jest liczbą par jonów na 1 m^3 , a potencjał termodynamiczny oddziaływań elektrostatycznych ΔG_{el} wyraża się w J/m^2 .

W tabeli 13.5 podano, za Russelem i współ. (1989), przybliżone wzory na energię oddziaływań elektrostatycznych V_R między obiektami o różnej geometrii, umieszczonymi w medium o stałej dielektrycznej ε .

Tabela 13.5. Przybliżone wzory na energię oddziaływań elektrostatycznych $\Delta G_{el} = VR$ między obiektami o różnej geometrii umieszczonymi w medium o stałej dielektrycznej ε (Russel i współ., 1989)

Geometria	Ograniczenia	Energia oddziaływań V_R
Dwie płaskie płytki	nakładanie	$64kTn_e\kappa^{-1} \tanh^2(0,25\psi) \exp(-\kappa H)$
Dwie sfery	stały potencjał	$2\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 R\psi^2 \ln(1 + \exp[-\kappa H])$
Dwie sfery	stały ładunek	$-2\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 R\sigma_0^2 \ln(1 - \exp[-\kappa H])$
Dwie sfery	liniowe nakładanie	$4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \frac{R^2}{H + 2R} \psi^2 \exp(-\kappa H)$
Dwie sfery	nakładanie	$32\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 R \tanh^2(0,25\psi) \exp(-\kappa H)$

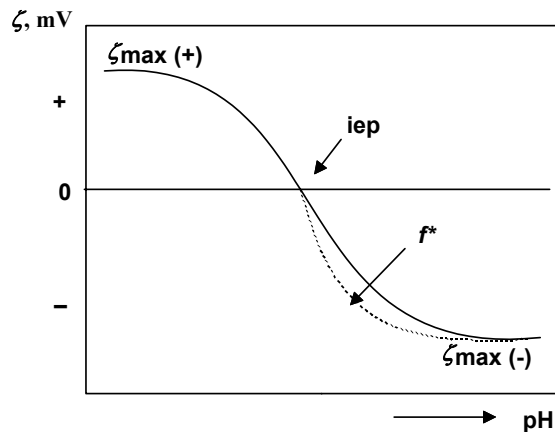
W równaniach na oddziaływania elektrostatyczne z reguły występuje potencjał powierzchniowy (ψ , ψ_0). Ponieważ jony w ewp mają swoją objętość, potencjał powierzchniowy przybliża się potencjałem Sterna. Ten z kolei przybliża się potencjałem dzeta, który łatwo można zmierzyć. Potencjał dzeta mierzy się w zależności od pH roztworu oraz siły jonowej roztworu, w której przebiega koagulacja. Potencjały powierzchniowy, Sterna i dzeta są ze sobą powiązane i ich wartości można obliczyć. Typowy przebieg potencjału dzeta pokazano na rysunku 13.4.

Potencjał dzeta zależy od siły jonowej roztworu oraz pH. Przy stałej sile jonowej potencjał dzeta zmienia się wraz z pH do pewnej wartości. Dalej dzeta potencjał osiąga

ga stałą wartość, która może się utrzymywać lub powoli opadać w kierunku osi pH. Zmiany potencjału dzeta w zależności od pH dla wielu układów można opisać empirycznie za pomocą równania

$$\zeta = 2 \frac{\zeta_{\max}}{1 + e^{f^*(\text{pH} - \text{iep})}} - \zeta_{\max} \quad (13.44)$$

W równaniu tym wprowadzono współczynnik f^* , który reguluje zmienność ζ od iep do ζ_{\max} . Wykres funkcji pokazano na rysunku 13.4.



Rys. 13.4. Typowa zależność potencjału dzeta od pH z zaznaczeniem charakterystycznych wielkości ζ_{\max} , iep i współczynnika krzywizny f^*

W tabeli 13.6 podano stałe pH_{iep} , ζ_{\max} i f^* dla różnych ciał w wodzie. Zależność między potencjałem dzeta i pH, a także potencjałem powierzchniowym i pH można wyprowadzić na podstawie równania opisującego elektryczną warstwę podwójną (ewp). Zależność pomiędzy potencjałem dzeta oraz potencjałem powierzchniowym a pH dla modelu Grahama ewp, schematycznie pokazanego na rysunku 13.5, wyprowadził Smith (1976). Nachylenie krzywej potencjału powierzchniowego od pH dla niemetali wyraża się zależnością

$$\left[\frac{d\psi_0}{d(\text{pH})} \right]_{\sigma_0 \rightarrow 0} = - \frac{2,303kT}{e} - \frac{kT}{2N_s e^2} \frac{1}{\Theta_c} \frac{d\sigma_0}{d(\text{pH})} \quad (13.45)$$

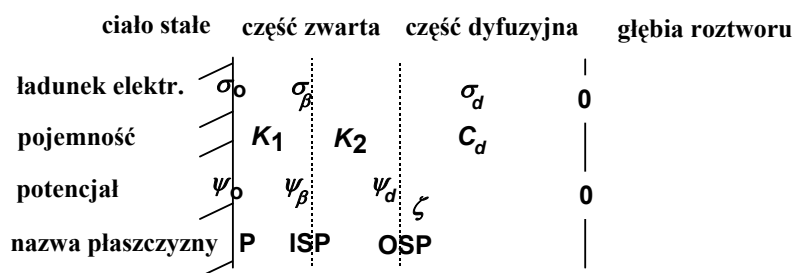
Wartość liczbowa pierwszego członu równania dla temperatury 25 °C (298 K) wynosi 59 mV na jednostkę pH tyle, ile zmienia się potencjał Galwaniego Φ pomiędzy głębią ciała stałego a roztworem, co nazywa się także nachyleniem nernstowskim. Ponieważ potencjał powierzchniowy ψ_0 jest mniejszy od potencjału Galwaniego o tzw. potencjał chi (χ) gdyż $\psi_0 = \Phi - \chi$, zmienia on swoją wartość mniej niż 59 mV na jednostkę pH, a różnicę tę wyraża drugi człon równania (13.45).

Tabela 13.6. Dane do opisu zmian potencjału dzeta w funkcji pH w wodzie dla różnych substancji

Minerał	pH _{iep}	ζ_{\max}	f^*	Siła jonowa	Źródło
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,9	39	1,16	0,01 M KNO ₃	Wiese i Healy, 1975
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,9	76	1,27	0,0001 M KNO ₃	Wiese i Healy, 1975
TiO ₂	5,8	-42	1,46	0,01 M KNO ₃	Wiese i Healy, 1975
TiO ₂	5,8	-79	1,29	0,0001 M KNO ₃	Wiese i Healy, 1975
Fe ₂ O ₃	6,0	55	1,85	*	Pugh, 1974
Fe ₃ O ₄	6,7	43	1,10	*	Gray i współ., 1994
SiO ₂ (Fisher)	3,7	-14	0,82	0,1 M NaCl	Cerda i Non-Chhom, 1989
SiO ₂ (Fisher)	3,7	-89	0,86	0,001 M NaCl	Cerda i Non-Chhom, 1989
Antracyt	8,0	-44	0,88	*	Ney, 1973
Siarka	2,2	-32	2,10	*	Ney, 1973
Talk	2,0	-49	0,76	*	Ney, 1973
Bakterie**	3,3	-43	1,00	0,001 M NaCl	Sadowski, 1998
Lód (D ₂ O)	~3,0	-77	1,45	0,0001 M NaCl	Drzymała i współ., 1999
Lód (D ₂ O)	~3,3	-31	1,00	0,001 M NaCl	Drzymała i współ., 1999
Heksadekan	3,1	-70	1,00	0,001 M NaCl	Stachurski i Michałek, 1996
Diament	~3,0	-77	1,45	0,001 M NaCl	Shergold i Hartley, 1982
Powietrze	3,3	-43	1,00	0,001M NaCl	Li i Somasundaran, 1992

* W roztworach bez dodatku soli. Wtedy można przyjąć, że siła jonowa wynosi 10^{-4} kmol/m³, chyba że stężenie czynnika regulującego pH jest większe. W tym przypadku siła jonowa wynika z wartości pH.

** *Nocardia sp.*



(P - powierzchnia, płaszczyzny części zwartej ewp: ISP - wewnętrzna, OSP - zewnętrzna)

Rys. 13.5. Model Grahama elektrycznej warstwy podwójnej

Zależność między zmianą potencjału dzeta a pH jest bardzo złożona. Dla modelu Grahama (rys. 13.5) dla stałej siły jonowej wyraża się zależnością

$$\left[\frac{d\zeta}{d(\text{pH})} \right]_{\zeta \rightarrow 0} = \exp(-\kappa\Delta) \left[\frac{d\psi_d}{d\psi_0} \right]_{\zeta \rightarrow 0} \left[\frac{d\psi_0}{d(\text{pH})} \right]_{\zeta \rightarrow 0}, \quad (13.46)$$

gdzie:

$$\left[\frac{d\psi_d}{d\psi_0} \right]_{\zeta \rightarrow 0} = \left[1 + C_d^0 \left(\frac{1}{K_1 + K_2} \right) \right]^{-1} \quad (13.47)$$

a zależność $\left[\frac{d\psi_0}{d(\text{pH})} \right]_{\sigma_0 \rightarrow 0}$ została już opisana równaniem (13.45).

Równanie (13.46) jest uproszczone, a dokładny sposób jego wyprowadzenia i opis poczynionych założeń można znaleźć w pracy Smitha (1976). W równaniach (13.45) i (13.46) poszczególne symbole oznaczają:

ψ_0 – potencjał powierzchniowy,

ψ_d – potencjał w płaszczyźnie, gdzie rozpoczyna się dyfuzyjna część ewp,

σ_0 – ładunek powierzchniowy,

K_1 – pojemność całkowita części wewnętrznej zwartej części ewp,

K_2 – pojemność całkowita zewnętrznej części zwartej części ewp,

C_d – pojemność różniczkowa dyfuzyjnej części ewp w pobliżu iep,

k – stała Boltzmana,

T – temperatura absolutna,

e – ładunek elementarny,

N_s – całkowita liczba grup powierzchniowych dostępnych dla ładunku powierzchniowego,

Θ_c – ułamek miejsc powierzchniowych w pzc zajętych przez ładunek dodatni lub ujemny ($\Theta_c = \Theta_+ = \Theta_-$),

Δ – przesunięcie płaszczyzny poślizgu, w której mierzy się potencjał dzeta w stosunku do płaszczyzny, gdzie występuje potencjał ψ_d ($\zeta = \psi_d \exp(-\kappa\Delta)$),

κ – parametr Debye'a.

Wyprowadzone równania mogą być przydatne do obliczania poszczególnych potencjałów ewp i do obliczeń związanych z koagulacją.

13.2.3. Oddziaływanie strukturalne

Oddziaływania strukturalne są szczególnie ważne w układach, gdzie występuje woda. Wynikają one z usytuowania cząsteczek wody na granicy z fazą stałą, a ustalenie to zależy głównie od hydrofilności lub hydrofobowości powierzchni. Badania

wskazują, że hydrofobowe oddziaływania strukturalne są znaczące przy kącie zwilżania większym niż 64° , mierzonym przez fazę wodną dla postępującej wody. Hydrofilne siły strukturalne występują dla ciał hydrofilnych i słabo hydrofobowych, gdy kąt jest mniejszy niż 15° . Dla ziarn o pośredniej hydrofobowości, tj. dla $15^\circ < \theta_a < 64^\circ$ oddziaływania strukturalne są do zaniebdania.

Siły i energia oddziaływań strukturalnych maleją wykładniczo wraz z odległością. W literaturze można spotkać kilka sposobów obliczania energii oddziaływań związanych z działaniem sił strukturalnych. Według Derjagina i Churaeva (1989) entalpię swobodną ΔG_S oddziaływań strukturalnych dla ziarn płaskich zbliżających się do siebie równolegle można wyrazić zależnością

$$\Delta G_S = Kl \exp\left(-\frac{H}{l}\right) = E_S^0 \exp\left(-\frac{H}{l}\right), \quad (13.48a)$$

a dla ziarn sferycznych (Lu i współ., 1991)

$$\Delta G_S = K^* l R \exp\left(-\frac{H}{l}\right). \quad (13.48b)$$

Typowe wartości E_S^0 oraz l za Skvarlą (1991) podano w tabeli 13.7. W równaniach (13.48a) i (13.48b) K oraz K^* są stałymi oddziaływań, l zaś parametrem korelującym i oznaczającym grubość warstwy zorientowanych molekuł wody przy powierzchni ciała stałego. Stała oddziaływań K jest ujemna dla hydrofobowych sił strukturalnych, co oznacza, że oddziaływania hydrofobowe powodują przyciąganie się ziarn, podczas gdy dla oddziaływań hydrofilnych stała jest dodatnia, co wskazuje na odpychanie się ziarn.

Tabela 13.7. Parametry oddziaływań strukturalnych dla identycznych płasko-równoległych ziarn w wodzie (według Skvarly i Kmeta, 1991)

Substancja	E_S^0 (mJ/m ²)	l (nm)	Hydrofobowość, θ (stopnie)
Kwarc	1,2	0,85	0
Mika	39,8	0,17	0
Montmorillonit	14,4	2,2	0
CTAB	-22,0	1,0	65
DDOA	-58,0	1,2	94
DMDCHS	-0,4	13,5	100

CTAB – jon cetylotrimetyloamoniowy, DDOA – jon dioktadecyldimetyloamoniowy, DMDCHS – dimetylodichlorosilan.

Inne podejście do obliczania oddziaływań strukturalnych między ziarnami lub innymi obiektami zaproponował van Oss i współ. (1990)

$$\Delta G_H^{AB} = \pi R l \Delta G_{H_0}^{AB} \exp\left(\frac{H_0 - H}{l}\right), \quad (13.49)$$

gdzie:

- ΔG_H^{AB} – energia oddziaływań strukturalnych w zależności od odległości między dwoma sferycznymi obiektami,
- $\Delta G_{H_0}^{AB}$ – energia oddziaływań strukturalnych dla dwóch płasko-równoległych powierzchni, gdy zbliżają się do siebie na odległość minimalną H_0 . Wartość $\Delta G_{H_0}^{AB}$ wyznacza się na podstawie pomiarów kąta zwilżania,
- l – długość, na jakiej istnieje struktura cząsteczek wody przyległych do powierzchni,
- R – promień cząstki.

Van Oss i współ. (1990) przyjęli, że dla wody $l = 1$ nm. Teoretycznie dla cząsteczek wody bez wiązań wodorowych l wynosi około 0,2 nm, ale ponieważ około 10% cząsteczek wody jest związanych przez wiązania wodorowe, można przyjąć, że l wynosi 1 nm. Energię oddziaływań, gdy ziarna stykają się ze sobą, można obliczyć z teorii van Ossa–Gooda–Chaudhuriego (1988), zgodnie z którą

$$\Delta G_{H_0}^{AB} = -2\gamma_{12}^{AB} . \quad (13.50)$$

Z kolei γ_{12}^{AB} można obliczyć z zależności

$$\gamma_{12}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_1^-}\right), \quad (13.51)$$

w której γ_1^- , γ_1^+ , γ_2^- i γ_2^+ , czyli ogólnie γ^- i γ^+ , są nieaddytywnymi parametrami udziału niedyspersyjnych oddziaływań w całkowitej energii oddziaływań

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} . \quad (13.52)$$

Wartości tych parametrów wyznacza się na podstawie pomiaru kątów zwilżania z cieczami wzorcowymi. Wartości γ^- i γ^+ dla cieczy wzorcowych i wybranych minerałów podano w tabeli 13.8.

Tabela 13.8. Wartości γ^- i γ^+ dla cieczy wzorcowych i wybranych minerałów. Energia powierzchniowa substancji jest równa sumie składowej dyspersyjnej (LW , czasami oznaczanej symbolem d) i niepolarnej donorowo-akceptorowej (AB), czyli $\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$ (mJ/m)

Substancja	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	Źródło
Woda	72,8	21,8	51	25,5	25,5	van Oss et al., 1990
Dekan	23,9	23,9	0	0	0	van Oss et al., 1990
Dijodometan	50,8	50,8	0	0	0	van Oss et al., 1990
Gliceryna	64,0	34,0	30	3,92	57,4	van Oss et al., 1990
Formamid	58,0	39,0	19	2,28	39,6	van Oss et al., 1990
Hectorit	~40	39,9	~0	~0	23,7	van Oss et al., 1990
Sfaleryt	60,4	52	8,4	0,2	88,3	Duran et al., 1995
Żel krzemionkowy	53,3	41,2	12,1	0,7	51,3	Holysz, 1998
Baryt	~55	48,1	~6,7	0,2±0,1	56,1	Holysz i Chibowski, 1997

Inne podejście do opisu hydrofobowych oddziaływań strukturalnych między sferycznymi ziarnami zaproponowali Mao i Yoon (1997). Według nich energię oddziaływań hydrofobowych można opisać funkcją podobną do zależności na oddziaływania dyspersyjne z tym, że zamiast stałej Hamakera wprowadza się stałą oddziaływań hydrofobowych

$$\Delta G_h = -\frac{R K_{131}}{12 H}, \quad (13.53)$$

gdzie K_{131} jest stałą oddziaływań hydrofobowych.

Na podstawie danych Yoona i Luttrella (1998) zależność pomiędzy stałą oddziaływań hydrofobowych a kątem zwilżania można wyrazić za pomocą następującej zależności empirycznej

$$-\log K_{131} = 3,2 \cos \theta_a + 18,2, \quad (13.54)$$

w której θ_a oznacza postępujący kąt zwilżania wody mierzony przez fazę wodną.

W przypadku oddziaływań różnych sferycznych ziarn lub różnych obiektów, np. pęcherzyka powietrza i ziarna, równanie na oddziaływania hydrofobowe ma postać

$$\Delta G_{S,h} = -\frac{R_1 R_2}{6(R_1 + R_2)} \frac{K_{132}}{H_0}, \quad (13.55)$$

gdzie K_{132} jest stałą oraz $K_{132} = \sqrt{K_{131} K_{232}}$.

W literaturze można spotkać jeszcze inne wzory do obliczania oddziaływań strukturalnych, zwłaszcza w pracach Yotsumoto i Yoona (1993a, 1993b), którzy dla wyrażenia na energię hydrofilnych oddziaływań strukturalnych dla ziarn sferycznych zastosowali podwójnie wykładniczą zależność

$$\Delta G_{S,w} = V_S = \frac{R}{2} \left\{ C_a D_a \exp\left(-\frac{H}{D_a}\right) + C_b D_b \exp\left(-\frac{H}{D_b}\right) \right\}, \quad (13.56)$$

w której:

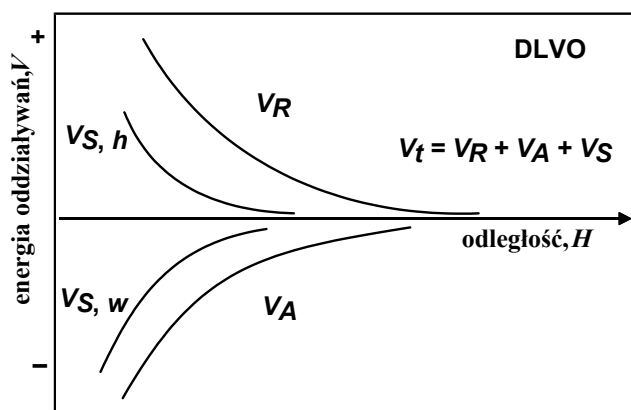
C_a i C_b – stałe przed wyrażeniem eksponentyjnym,

D_a i D_b – odległość zaniku hydrofilnych oddziaływań strukturalnych.

Przytoczone powyżej różnorodne wzory wskazują, że opis oddziaływań strukturalnych nie jest jeszcze teoretycznie ani eksperymentalnie ugruntowany.

13.2.4. Wskaźnik stabilności W

Omówione dotychczas oddziaływania molekularne V_A , elektrostatyczne V_R oraz strukturalne V_S są zależne od odległości zbliżających się do siebie ziarn, dlatego ich wielkość najlepiej przedstawić graficznie, tak jak to zrobiono na rysunku 13.6. Jest to tylko pogładowa ilustracja energii rozpatrywanych przez teorię DLVO, gdyż rzeczywisty przebieg krzywych oddziaływań zależy od wielu parametrów, a każdy rodzaj oddziaływania może mieć zarówno dodatnie, jak i ujemne wartości.



Rys. 13.6. Ilustracja teorii DLVO i przykładowy przebieg składowych energii oddziaływań między ziarnami w procesie koagulacji. Oznaczenia: $V_{S,h}$ oddziaływania strukturalne hydrofobowe, $V_{S,w}$ oddziaływania strukturalne hydrofilne

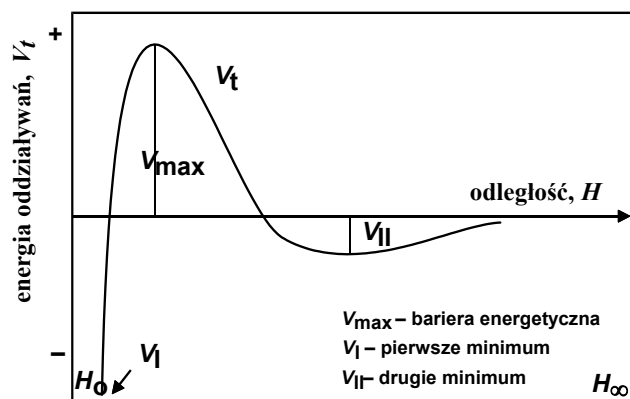
Podczas zbliżania się ziarn i ich koagulacji oddziaływania nakładają się, a ponieważ są to wielkości addytywne, ich wartości sumują się, dlatego wypadkowa energia oddziaływań jest sumą

$$\Delta G_k = \Delta G_d + \Delta G_{el} + \Delta G_s + \Delta G_{inne}, \quad (13.57)$$

co często zapisuje się jako

$$V_t = V_A + V_R + V_S + V_{inne}. \quad (13.58)$$

Na rysunku 13.7 pokazano typową krzywą oddziaływań sumarycznych V_t , ilustrującą wyniki obliczeń procesu koagulacji za pomocą teorii DLVO.



Rys. 13.7. Przykładowy przebieg sumarycznej krzywej oddziaływań w procesie koagulacji opisywanej za pomocą teorii DLVO

Przebieg krzywych DLVO koagulacji może być bardzo różny. Zawsze jednak można wyróżnić dwa punkty odniesienia: zerowe oddziaływania, 2w gdy ziarna są w dużej odległości od siebie H_∞ , oraz tzw. *pierwsze minimum*, które występuje na początku wykresu przy odległości H_0 , odpowiadającej odległości między atomami w ciele stałym. Dalsze zbliżanie się ziarn czy atomów na mniejsze odległości nie jest możliwe, gdyż napotyka to na olbrzymie siły odpychające, równe tym, które powodują, że ciała stałe są nieściśliwe. W równaniu (13.57) oddziaływanie odpowiedzialne za ściśliwość jest zawarte w wyrażeniu ΔG_{inne} , którego zwykle nie rozpatruje się w teorii DLVO i dlatego nie spotyka się pierwszego minimum na wykresach krzywych DLVO. Przebieg krzywych DLVO między opisanymi punktami krańcowymi jest różny. Gdy ziarna mają powierzchnie naładowane elektrycznie o znakach przeciwnych i są hydrofobowe, a V_A jest ujemne, wtedy wszystkie składowe energii oddziaływań są ujemne i występuje *bezbarierowa koagulacja*. Wtedy też przebieg sumarycznej krzywej V_t pomiędzy punktami H_∞ i H_0 jest uproszczony, bez maksimum i minimum po drodze, gdyż ujemna energia oddziaływań oznacza przyciąganie ziarn.

W innych przypadkach krzywe mają ekstrema, głównie pierwsze i *drugie minimum*. Między pierwszym a drugim minimum występuje bariera energetyczna, oznaczona symbolem V_{max} , to ona właśnie powoduje, że koagulacja staje się wolna lub nie zachodzi wcale, ponieważ liczba cząstek, które mają wystarczającą energię, aby pokonać tę barierę, jest tym mniejsza, im wyższa jest bariera. Wartość bariery V_{max} można podać w dżulach. Zwyczajowo jednak wielkość bariery energetycznej podaje się w jednostkach kT, czyli w formie bezwymiarowej. Bariera energetyczna wyrażona w kT jest

stosunkiem energii bariery w dżulach do jednostki kT w tej samej temperaturze. W 300 kelwinach $1 kT = 4,14 \cdot 10^{-21}$ J.

Obszar określony barierą energetyczną determinuje zdolność do koagulacji, która jest określana za pomocą wskaźnika stabilności W

$$W = 2R \int_{2R}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{V_t}{kT} dr, \quad (13.59)$$

gdzie:

R – promień ziarna,

r – odległość między środkami ziarn, czyli promień sfery, w przekroju której ziarno może zderzyć się z drugim ziarnem ($r \cong 2R$).

Parametr W może przyjmować wartości od 1 dla szybkiej koagulacji, gdy każde zderzenie prowadzi do adhezji, do bardzo dużych liczb, np. $4 \cdot 10^5$, co odpowiada barierze energetycznej $V_{R \max}$ około 15 kT. W niektórych przypadkach, przy małych wartościach wskaźnika stabilności W , jego wartość może być nieznacznie mniejsza od jedności, wtedy należy przyjąć go jako 1.

Istnieje bardzo użyteczna przybliżona analityczna zależność pomiędzy wskaźnikiem stabilności W a barierą energetyczną koagulacji (Sonntag, 1982)

$$W \approx \frac{1}{2R\kappa} \exp \left(\frac{V_{\max}}{kT} \right), \quad (13.60)$$

w którym κ oznacza parametr Debye'a.

Równanie to nie jest spełnione przy $V_{\max} = 0$, ale wiadomo, że wtedy wartość W z definicji wynosi 1.

Wskaźnik W jest miarą zdolności do koagulacji. Jest on zdefiniowany następująco

$$W = \frac{\text{liczba zderzeń pomiędzy cząstkami}}{\text{liczba zderzeń prowadzących do koagulacji}}. \quad (13.61)$$

Wskaźnik W określa prawdopodobieństwo adhezji ziarn w wyniku zderzeń, gdyż $P_a = 1/W$. Jest to statyczna definicja wskaźnika stabilności W . Ma on również swoją definicję kinetyczną i kinetyczno-przestrzenną opartą na szybkości zderzeń

$$W = \frac{v_f}{v_s} = \frac{j_f}{j_s}, \quad (13.62)$$

gdzie:

v – prędkość koagulacji,

j – przepływy (np. liczba zderzeń na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni),

s i f – wskaźniki oznaczające odpowiednio koagulację szybką i wolną.

Z definicji wskaźnika W widać, że procesy koagulacji można rozpatrywać i opisywać na różnych poziomach: statycznie, kinetycznie i czasowo-przestrzennie.

Badania Prieve i Ruckenstein (1980) wykazały, że W można także przedstawić w postaci empirycznej

$$W = \exp [0,92 \{ (V_{\max}/kT) - 1 \}] \quad (\text{dla } (V_{\max}/kT) \geq 3). \quad (13.63)$$

Tabela 13.9. Okres półtrwania $t_{1/2}$ hipotetycznej emulsji o rozmiarze kropli 1 μm z barierą energetyczną V_{\max} znajdującą się w odległości jednego promienia od powierzchni kropli (dane według Friberga, 1991)

Bariera energetyczna V_{\max}/kT (w tzw. jednostkach kT)	$t_{1/2}$	Wskaźnik (liczba) stabilności $W = \exp[0,92 \{ (V_{\max}/kT) - 1 \}]$ (dla $(V_{\max}/kT) \geq 3$)*
0	0,8 sekundy	~ 2
10	2,0 godziny	$3,94 \cdot 10^3$
15	1,3 dnia	$3,92 \cdot 10^5$
17,5	154 dni	$3,91 \cdot 10^6$
20	5,1 lat	$3,90 \cdot 10^7$
50	$5,5 \cdot 10^{13}$ lat	$3,78 \cdot 10^{19}$

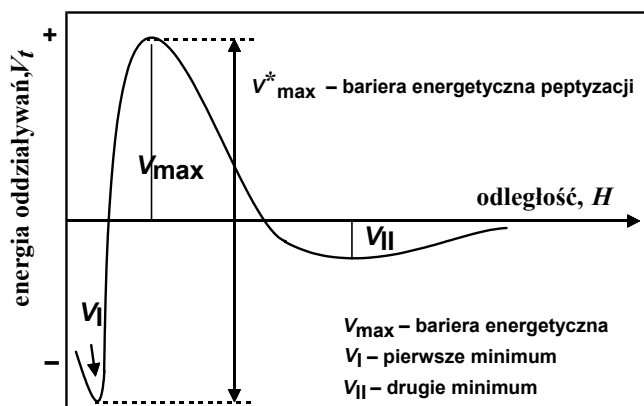
* Wzór empiryczny Prieve'a i Ruckensteina (1980).

W tabeli 13.9 pokazano typowe wartości W oraz V_{\max} dla hipotetycznego układu koloidalnego składającego się z obiektów o wielkości 1 mikrona. W tabeli tej podano również okres półtrwania zawiesiny obliczony za pomocą równania (13.63). Szczegółowe obliczenia zależności między V_{\max} i W można znaleźć w pracy Verweya i Overbeeka (1948, s. 169).

13.3. Stabilność koagul

Zagadnienia dotyczące stabilności koagul są integralną częścią opisu koagulacji, gdyż decydują one o prawdopodobieństwie (P_{stab}) utworzenia trwałych koagul. Zagadnienia te są znacznie mniej badane i opisywane niż adhezja ziarn, którą obszernie opisano w poprzednim rozdziale. Ogólnie, ze względu na stabilność, koagulację dzieli się na odwracalną i nieodwracalną. *Koagulacja nieodwracalna* to taka, której agregaty nie można z powrotem przeprowadzić do formy zdyspergowanej, czyli speptyzować. Z nieodwracalną koagulacją będziemy mieli do czynienia wtedy, gdy zajdzie koagulacja ziarn w wyniku dodawania soli, ale po rozcieńczeniu zawiesiny nie nastąpi rozpad koagul. Stopień odwracalności koagulacji zależy od wielu czynników, głównie od tego, w którym minimum, pierwszym czy drugim, nastąpiła koagulacja oraz jakie rozrywające siły działają na koagulę. Według Derjagina (1989) *koagulacja jest odwracalna*, gdy następuje ona w drugim minimum. Minimum to zwykle nie jest duże, a energia potrzebna do wydostania się ziarn ze studni energetycznej nie jest wielka.

Natomiast, gdy koagulacja nastąpi w pierwszym minimum, wtedy bariera energetyczna na peptyzacji V_{\max}^* jest bardzo wysoka, gdyż suma bariery energetycznej koagulacji V_{\max} i głębokości energetycznej studni pierwszego minimum V_I jest duża (rys. 13.8).



Rys. 13.8. Krzywa DLVO z zaznaczoną barierą energetyczną peptyzacji V_{\max}^*

Według Derjagina (1989) dowodem na nieodwracalność koagulacji w pierwszym minimum jest fakt, że początkowe stadia koagulacji można odwrócić przez rozcieńczenie, podczas gdy zestarzonego układu koagulacyjnego nie można speptyzować, gdyż znaczna część ziarn jest już w stanie pierwszego minimum. Jeżeli proces koagulacji jest nieodwracalny, a koagulujące cząstki małe, można przyjąć, że P_{stab} jest 1 lub bliskie 1. Gdy ziarna są duże, a koagulacja zachodzi w drugim minimum, wtedy prawdopodobieństwo to może być znacznie mniejsze. Dokładniej zagadnienia dotyczące V_{\max}^* są omówione w pracy Derjagina (1989).

13.4. Prawdopodobieństwo kolizji ziarn w procesie koagulacji

Prawdopodobieństwo zderzenia ziarn w procesie koagulacji zależy od ich rozmiaru oraz warunków hydrodynamicznych w zawieszynie poddanej koagulacji. Prawdopodobieństwo zderzenia ziarna większego x_1 z mniejszym x_2 w ośrodku ciekłym określa równanie

$$P_z = \frac{\pi x_c^2}{\pi x_1^2} = \left(\frac{x_c}{x_1} \right)^2. \quad (13.64)$$

Równanie to wynika z założenia, że nie wszystkie ziarna x_2 , które na swojej drodze mogą spotkać ziarno x_1 , ulegną kolizji, gdyż zderzenie jest gwarantowane tylko dla cząstek znajdujących się w ograniczonym promieniu kolizji x_c . Wyrażenie (13.64)

jest w drugiej potęgze, gdyż prawdopodobieństwo zderzenia zależy od stosunku powierzchni słuza ciecicy ograniczonej kolizji do powierzchni ziarna x_1 .

Prawdopodobieństwo zderzenia, jak każde inne prawdopodobieństwo, może przyjąć wartości od zera do jeden. W przypadku szybkiej koagulacji P_c wynosi 1, gdyż każde zderzenie prowadzi do koagulacji, co oznacza również, że inne prawdopodobieństwa, w tym adhezji i stabilności, są także równe 1. W innych przypadkach prawdopodobieństwo zderzenia jest mniejsze od jedności i zależy od mechanizmu zderzeń. Nie ma wielu prac opisujących całościowo koagulację z uwzględnieniem prawdopodobieństwa zderzeń. Równanie takie powinno mieć ogólną postać wywodzącą się z prawdopodobieństwa koagulacji (równanie (13.1a))

$$-\frac{dn}{dt} = z_z n_i n_j P_z P_a P_{stab}, \quad (13.65)$$

gdzie:

dn/dt – szybkość koagulacji,

P_z, P_a i P_{stab} – odpowiednio prawdopodobieństwa zderzenia, adhezji i stabilności,

z_z – liczba zderzeń ziarn i oraz j , których stężenie wynosi n_i i n_j , w jednostce czasu.

Z pracy Chandera i Hogga (1987), w której podano równanie na prędkość koagulacji

$$R_{ij} = -\frac{dn}{dt} = k_m n_i n_j x_i^m \left[P_m \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \right] P_a P_{stab}, \quad (13.66)$$

wynika, że iloczyn prawdopodobieństwa zderzenia oraz liczby zderzeń wyraża się równaniem

$$z_z P_z = k_m x_i^m P_m \left(\frac{x_j}{x_i} \right), \quad (13.67)$$

w którym x_i oraz x_j oznacza rozmiar pierwotnych ziarn lub koagul.

Wartości poszczególnych parametrów dla zderzeń powodowanych ruchami Browna oraz mieszaniem, za Chandere i Hoggiem (1987), podano w tabeli 13.10.

Tabela 13.10. Parametry do obliczeń zderzeń w procesie koagulacji opisywanym równaniem (13.66) (według Chandera i Hogga, 1987)

Mechanizm kolizji	m	k_m	$P_m(x_j/x_i)$
Ruchy Browna	0	$\frac{2kT}{3\eta}$	$(2 + x_i/x_j + x_j/x_i)$
Mieszanie	3	$\bar{G}_s / 6$	$(1 + x_j/x_i)^3$

k – stała Boltzmanna, T – temperatura absolutna, η – lepkość ciecicy, \bar{G}_s – średnia prędkość ścinania.

13.5. Kinetyka i hydrodynamika koagulacji

W mineralurgii koagulację przeprowadza się w roztworach wodnych, w których umieszcza się drobne ziarna, tworząc zawiesinę, nazywaną także suspensją. Zachowanie się zawiesin zależy od właściwości ziarn i roztworu wodnego. Jeżeli ziarna tworzące zawiesinę są duże, to podlegają one przede wszystkim siłom grawitacji i opadają, zgodnie z równaniami podanymi w rozdziale dotyczącym klasyfikacji ziarn w wodzie. Jeżeli ziarna są bardzo drobne, to nie podlegają już siłom grawitacji, lecz tylko chaotycznym ruchom Browna, a zawiesiny takie nazywa się *zawiesinami koloidalnymi*, koloidami lub zolami. Ruchy Browna są powodowane siłami dyfuzyjnymi. Siły dyfuzyjne dążą do wyrównania się stężeń ziarn w całej objętości zawiesiny, dlatego w pełni koloidalnych niekoagulujących układach stężenie ziarn w przybliżeniu jest takie samo w całej objętości. Ziarna koloidalne mają średnicę kilku mikrometrów. Gdy ziarna mają średnicę kilkunastu mikrometrów, wtedy mamy do czynienia z zawiesinami, w których ziarna podlegają zarówno siłom grawitacji, jak i siłom dyfuzyjnym. Przepływy dyfuzyjne ziarn j_d związane z ruchami Browna są określane prawem Ficka (Laskowski, 1969)

$$j_d = -D \frac{dc}{dh} = -\frac{kT}{6\pi\eta R} \frac{dc}{dh}, \quad (13.68)$$

gdzie:

D – współczynnik dyfuzji,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura absolutna,

dc/dh – zmiana koncentracji wraz ze zmianą wysokości położenia ziarna,

η – lepkość ośrodka,

c – stężenie cząstek rozproszonych w molach/m³ lub kg/m³,

R – promień ziarna,

$\pi = 3,14$.

Z kolei przepływy sedymentacyjne j_g związane z siłami grawitacyjnymi (Laskowski, 1969) wyraża równanie

$$j_g = uc = \frac{mgc}{6\pi\eta R}, \quad (13.69)$$

w którym:

u – prędkość opadania cząstek w ciekłym ośrodku, którą można obliczyć np. z równania Stokesa,

g – stała grawitacyjna,

m – masa rzeczywista ziarna w ośrodku, wynosząca $4/3\pi R^3(\rho_p - \rho_w)$,

ρ_p – gęstość ziarna,

ρ_w – gęstość ośrodka,

pozostałe symbole jak w równaniu (13.68).

Gdy ziarna podlegają obu siłom w podobnym stopniu, wtedy $j_d = j_g$, co prowadzi do zależności

$$\frac{dc}{c} = -\frac{mg}{kT} dh. \quad (13.70)$$

Po scałkowaniu równania (13.70) otrzymujemy zależność, która jest znana jako równanie Perrina

$$c(h) = c \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (13.71)$$

Z równania Perrina wynika, że stężenie ziarn $c(h)$ na różnych wysokościach w zawiesinach nie mieszanych zależy od masy ziarna. Z zależności tej wynika także, że stężenie cząstek na różnych wysokościach będzie zbliżone, jeżeli masa ziarna będzie niewielka.

Do tworzenia drobnych koloidalnych ziarn wkłada się dużą ilość energii, gdyż rozdrabnianie kreuje nową powierzchnię. Takie układy mają dużą energię całkowitą, a układy z nadmiarem energii nie są stabilne i ulegają różnym przemianom w celu jej zmniejszenia. Główny proces zachodzący w zawiesinach w celu obniżenia energii całkowitej układu to łączenie się ziarn, czyli koagulacja. Innym procesem jest rekrytalizacja, prowadząca do zwiększenia się rozmiaru grubych ziarn i rozpuszczania się cząstek drobnych. Siłą napędową rekrytalizacji jest to, że ziarna drobne mają większą rozpuszczalność niż duże, co opisuje równanie Thomsona (Lorda Kelvina) (Adamson, 1963)

$$RT \ln \frac{c_R}{c_o} = \frac{2\gamma V_z}{R}, \quad (13.72)$$

w którym:

c_R – rozpuszczalność drobnych ziarn o promieniu ziarna R ,

c_o – rozpuszczalność grubych ziarn,

γ – energia powierzchniowa ciała,

V_z – objętość molowa ziarna,

k – stała Boltzmana,

T – temperatura, K.

Równanie to jest stosowane do określania energii powierzchniowej substancji. W procesie rekrytalizacji układ zmniejsza energię, gdyż zanikają drobne ziarna o dużej energii powierzchniowej, a pojawiają się duże ziarna o mniejszej energii powierzchniowej. Proces ten zachodzi zwykle bardzo wolno i dlatego podczas omawiania stabilności zawiesin i procesu koagulacji nie jest brany pod uwagę.

Drugi i najważniejszy proces zmniejszania energii zawiesin to koagulacja. Koagulacja jest procesem zachodzącym w czasie. Opis kinetyki koagulacji nie jest prosty, gdyż najpierw powstają zespoły dwóch ziarn, które po zderzeniu z innym pojedynczym ziarnem lub zespołem dają koagule o większej liczbie ziarn w zespole. Te zaś mogą zderzać się z dalszymi pojedynczymi ziarnami lub koagulami. Zgodnie z teorią koagulacji Smoluchowskiego (Sonntag, 1982), prostymi wzorami łatwo można jedynie opisać ubytek ziarn pierwotnych w początkowym okresie koagulacji

$$-\frac{dn_1}{dt} = 8\pi D_1 r n_1^2 = k_1 n_1^2, \quad (13.73)$$

gdzie:

dn_1/dt – prędkość ubytku cząstek pierwotnych (pojedynczych),

D_1 – współczynnik dyfuzji cząstki pierwotnej,

r – odległość między środkami dwóch stykających się cząstek ($r = 2R$),

k_1 – stała szybkości,

n_1 – stężenie cząstek w zawieszynie (liczba cząstek w cm^3).

Istotnym elementem teorii koagulacji Smoluchowskiego jest tzw. *okres półtrwania zawiesziny* $t_{1/2}$, zwany także czasem koagulacji, w którym liczba wszystkich cząstek w 1 cm^3 maleje do połowy, wyrażony zależnością

$$t_{1/2} = (4\pi D_1 r n_1)^{-1}. \quad (13.74)$$

Wstawienie odpowiednich wielkości do równania (13.74) daje praktyczne równanie na czas połowicznej koagulacji podczas koagulacji szybkiej

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTn_1} = \frac{2 \cdot 10^{11}}{n_1} \text{ (sekund)}. \quad (13.75)$$

Równania te zostały wyprowadzone zgodnie z założeniem, że koagulacja jest powodowana dyfuzją, a każde zderzenie między ziarnami prowadzi do koagulacji. Oznacza to szybką koagulację bezbarierową, w której między ziarnami nie działają żadne siły, które przeciwstawiałyby się koagulacji. Więcej szczegółów dotyczących kinetyki koagulacji szybkiej w ujęciu Smoluchowskiego można znaleźć w podręcznikach chemii koloidów (np. Sonntag, 1982).

Jeżeli koagulacja jest hamowana przez barierę energetyczną V_{\max} , najczęściej powodowaną obecnością ładunku elektrycznego na powierzchni ziarn, to zanik pierwotnych ziarn jest określony innym równaniem (Sonntag, 1982)

$$-\frac{dn_1}{dt} = \frac{8\pi D_1 n_1^2}{W}, \quad (13.76)$$

gdzie W – wskaźnik stabilności (Hunter, 1987)

$$W = 2 \int_2^{\infty} \exp\left(\frac{V_t}{kT}\right) \frac{db}{b^2}, \quad (13.77)$$

oraz $b = r/R$ i $r = 2R$.

Inną postać tego wyrażenia podaje wzór (13.59). Wykazano, że W można uzależnić od V_{\max} i wtedy ma ono przybliżoną postać podaną już w równaniu (13.60)

$$W \approx \frac{1}{2R\kappa} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right),$$

w której:

κ – parametr Debye'a,

V_{\max} – bariera energetyczna.

Dla $V_{\max} = 0$, $W = 1$, a dla $V_{\max} > 0$, $W > 1$. Koagulacja silnie zależy od stężenia soli dodawanych do zawiesiny, np. w celu jej destabilizacji. Reerink i Overbeck (Hunter, 1987) pokazali, że istnieje zarówno eksperymentalny, jak i teoretyczny związek pomiędzy wskaźnikiem stabilności W a stężeniem soli c_s

$$\log W = -k_a \log c_s + k_b, \quad (13.78)$$

gdzie k_a i k_b są stałymi.

Z równania tego wynika, że stabilność zawiesin zależy od stężenia soli do pewnej potęgi k_a , warunków prowadzenia koagulacji, a także od rodzaju soli.

Koagulacje szybka i wolna, w których siłą napędową jest dyfuzja, nazywa się *koagulacją okołokinetyczną* lub *perikinetyczną*. Ale proces koagulacji można przyspieszyć przez mieszanie układu. Proces koagulacji wspomaganą agitacją nazywa się koagulacją prawdziwą lub *ortokoagulacją*. Mieszanie zawiesiny powoduje przepływ cząstek oraz ich zderzanie i to może stać się dominującą siłą napędową procesu. Przepływ cząstek w wyniku mieszania charakteryzuje średni gradient prędkości \bar{G} , którego wartości zależą od intensywności mieszania i urządzenia, w którym się ono odbywa. Przykładowe wyrażenia na średni gradient prędkości dla dwóch układów, z mieszaniem i bez mieszania, podano w tabeli 13.11.

Tabela 13.11. Wyrażenia na średni gradient prędkości w zależności od rodzaju zbiornika reakcyjnego (według Webera, 1972)

Rodzaj zbiornika	Wzór
Reakcyjny	$\bar{G} = \left(\frac{\bar{P}}{V\eta} \right)^{1/2}$
Przepływowy z przegrodami	$\bar{G} = \left(\frac{Q\rho_1 g h_f}{V\eta} \right)^{1/2} = \left(\frac{g h_f}{v\bar{t}} \right)^{1/2}$
Stacjonarny z mieszadłem łopatkowym	$\bar{G} = \left(\frac{C_D A_\mu \rho_1 v_r^3}{2V\eta} \right)^{1/2}$

\bar{G} – średni gradient prędkości, s^{-1} ,

\bar{P} – moc zużywana na mieszanie zawiesiny,

\bar{t} – średni czas przebywania cieczy w zbiorniku,

V – objętość cieczy w reaktorze,

Q – natężenie przepływu,

C_D – współczynnik oporu zależny od kształtu mieszadła i rodzaju przepływu,

A_μ – przekrój poprzeczny łopatki mieszadła w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku ruchu,

v_r – względna prędkość łopatki w stosunku do cieczy (od 0,5 do 0,75 prędkości łopatki).

g – grawitacja,

h_f – strata (*head loss*) w zbiorniku,

ν – lepkość kinematyczna zawiesiny,

η – lepkość zawiesiny,

ρ_1 – gęstość cieczy,

Według Chandera i Hogga (1987), połowiczny czas koagulacji ortokinetycznej wyraża zależność

$$t_{1/2} \approx \frac{1,5}{G_s \varphi}, \quad (13.79)$$

gdzie:

G_s – średnia prędkość ścinania, 1/s,

φ – udział objętościowy cząstek stałych w zawieszynie.

Kinetykę koagulacji można także przedstawić, wychodząc z równań opisujących przepływy cząstek w jednostce czasu. Zależności, które stosuje się do tego celu, zebrano w tabeli 13.12.

W tabeli 13.12 podano także podstawowe równania potrzebne do opisu heterokoagulacji cząstek na płaskich powierzchniach znajdujących się w ruchu, według metody zwanej techniką wirującego dysku. Jest to często stosowany w badaniach sposób określania zdolności układów do koagulacji, heterokoagulacji, pokryć mułowych i nośnikowych metod wzbogacania.

Równania kinetyki koagulacji uwzględniające hydrodynamikę procesów są bardzo skomplikowane, a dopiero równania kinetyczne z uwzględnieniem zależności hydrodynamicznych pozwalają na pełny opis procesu koagulacji. Według Chandera i Hogga (1987) opis prędkości koagulacji, z którą indywidualne obiekty (cząstki pierwotne lub koagule) o rozmiarach x_i i x_j łączą się ze sobą, aby utworzyć dużą koagulę, określa równanie

$$-\frac{dn_1}{dt} = R_{ij} = k_{ij} n_i n_j E_{ij}, \quad (13.80)$$

w którym:

n_i i n_j – liczby stężeniowe ziarn lub koagul n_i i n_j ,

k_{ij} – współczynnik częstości zderzeń,

E_{ij} – iloczyn prawdopodobieństw adhezji i stabilności koagul.

Współczynnik częstości zderzeń zależy od tego, co jest siłą napędową zderzenia oraz wielkości ziarn, co można ogólnie zapisać jako

$$k_{ij} = k_m x_i^m P_m\left(\frac{x_j}{x_i}\right), \quad (13.81)$$

gdzie:

k_m – stała dla danego mechanizmu,

$P_m(x_j/x_i)$ – funkcja stosunku rozmiaru ziarn,

potęga m przy x jest liczbą całkowitą zależną od mechanizmu kolizji.

Koagulację zwykle prowadzi się na dwa sposoby: bez mieszania i z mieszaniem. Bez mieszania kolizje ziarn wynikają z ruchów Browna, z mieszaniem zaś zderzenia

Tabela 13.12. Wyrażenia określające przepływy (j) w zależności od rodzaju układu

Rodzaj przepływu	Zależność	Źródło
Dyfuzja ruchami Browna	$j_d = \frac{kT}{6\pi\eta R} \frac{dc}{dh}$	1
Sedymentacja grawitacyjna	$j_g = \frac{mg}{6\pi\eta R} c$	1
Koagulacja szybka	$j_f = 8\pi DRn_1$	2
Koagulacja wolna	$j_s = \frac{8\pi Dn_1}{W}, \quad W = 2R \int_{2R}^{\infty} \exp(V_i/kT) \frac{dr}{r^2}$	2
Koagulacja z mieszaniem	$j_m = j\alpha = \left\{ \frac{4}{3}(1+q)^3 n_2 G_s R_1^3 \right\} \left\{ \frac{3}{(1+q)^3} \int_0^{\mu^*} x_2 z^* (x_2^*) dx_2^* \right\}$	3
Wirujący dysk	$\text{Pe} = \left([\bar{H} + 1] F_3 \bar{n} \right)^{-1} \frac{d}{d\bar{H}} \left\{ F_1 \left[\frac{d\bar{n}}{d\bar{H}} + \frac{1}{2} (\bar{H} + 1)^2 \text{Pe} F_2 \bar{n} + \frac{RF_{ex}}{kT} \bar{n} \right] \right\}$ $\text{Pe} = 2f_0 R^3 \omega_d^{3/2} D_{\infty}^{-1} \nu_k^{-1/2} *$	4

*) Liczba Pecleta (Pe) wyraża stosunek wielkości transportu (przepływu) konwekcyjnego do dyfuzyjnego. Źródła: 1 – Laskowski (1969), 2 – Hunter (1987); 3 – van de Ven (1982); 4 – Dąbroś i Czarnecki (1980), Dąbroś i współ. (1977), Adamczyk i Dąbroś (1978).

c – koncentracja cząstek rozproszonych, np. g/cm³,
 m – masa rzeczywista ziarna w ośrodku,
 g – grawitacja,
 T – temperatura absolutna,
 ω_d – prędkość obrotowa dysku,
 G_s – średnia prędkość ścinania,
 dc/dh – zmiana koncentracji wraz ze zmianą położenia h ,
 D – współczynnik dyfuzji,
 D_{∞} – współczynnik dyfuzji cząstki nieskończenie daleko od powierzchni dysku,
 $\bar{n} = n_x/n_{\infty}$ – bezwymiarowe stężenie cząstek,
 n_{∞} – stężenie cząstek nieskończenie daleko od powierzchni dysku,
 n_2 – stężenie cząstek (liczba cząstek w jednostce objętości),
 \bar{H} – bezwymiarowa odległość równa H/R (H jest odległością między powierzchniami dysku i cząstki),
 F_{ex} – siła zewnętrzna o składowej równoległej do osi \bar{H} ,
 j – liczba cząstek o promieniu R_1 wychwyconych na jednostkę czasu przez cząstkę o promieniu R_1 ,
 α – efektywność wychwytu podczas ortokinetycznej koagulacji,
 $l^* = l/R_1$ (l to maksymalna wartość x_2 , do której rozciąga się przekrój poprzeczny wychwytu),
 $z^* = z/R_1$, gdzie z to funkcja opisująca granicę poprzecznego przekroju wychwytu,
 $q = l^* - 1$,
 r – promień sfery wokół ziarna, w której ziarno może zderzyć się z innym ziarnem ($r \cong 2R$),
 F_1, F_2, F_3 – funkcje uniwersalne wynikające z oddziaływań cząstka–powierzchnia ciała stałego o dużej krzywiznie, podane w pracach: Dąbroś i Czarnecki (1980), Dąbroś i współ. (1977), Adamczyk i Dąbroś (1978).

następują dzięki siłom ścinającym. Wartości współczynników m i P_m oraz k_m z równania (13.81) podano już w tabeli 13.10. Oba modele koagulacji nie dają prostych rozwiązań (Sonntag, 1982), ale można wykazać, że średni rozmiar koaguli x w stosunku do rozmiaru wyjściowego x_0 zmienia się z czasem według zależności

$$x = x_0 \left(1 + \frac{t}{t_{1/2}} \right)^{1/3}, \quad (13.82)$$

gdy kolizje wynikają z ruchów Browna oraz

$$x = x_0 \exp \left(0,23 \frac{t}{t_{1/2}} \right) \quad (13.83)$$

dla układów z mieszaniem. Z wzorów tych wynika, że mieszanie znacznie przyspiesza szybkość koagulacji. Przyspieszenie koagulacji obserwuje się szczególnie dla zawiesin ziarn hydrofobowych trudno koagulujących. Proces ten nazywa się *shear-koagulacją* (Warren, 1992).

13.6. Czynniki wpływające na koagulację

Stabilność zawiesin określa się na wiele sposobów. Może to być pomiar mętności przy odpowiedniej długości fali świetlnej (rys. 13.9a) (Yotsumoto i Yoon, 1993a), względnej stabilności, jako ilorazu mętności w czasie wyjściowym i po pewnym czasie koagulacji (rys. 13.9b) (Sadowski i Smith, 1985), wysokości granicy mętności w czasie (rys. 13.9c) (Bodman i współ., 1972), prędkości opadania ziarn, wyznaczonej z prostoliniowych zakresów koagulacji pokazanych na rysunku 13.9c (rys. 13.9d) (Bodman i współ., 1972), zagęszczenia ciał stałych na pewnej wysokości lub obszarze cieczy (rys. 13.9e) (Pugh, 1974) oraz wskaźnika stabilności W , jako ilorazu prędkości opadania w danych warunkach do prędkości opadania, gdy jest ono maksymalne (rys. 13.9f) (Wiese i Healy, 1975), a także inne metody.

Stabilność zawiesin zależy od ich potencjału elektrycznego w warstwie Sterna lub w płaszczyźnie poślizgu, a także od oddziaływań dyspersyjnych oraz strukturalnych. Stabilność zawiesiny najłatwiej reguluje się za pomocą regulatorów pH roztworu, a także rozpuszczalnych soli, które wpływają silnie na potencjał dzeta ziarn.

Jak pokazano na rysunkach 13.9a, b, e, f zawiesiny nie są stabilne w pobliżu iep i pzc. Wynika to z faktu, że ich potencjał dzeta jest w iep równy zero i wtedy nie ma odpychania elektrostatycznego pomiędzy ziarnami. Z kolei wzrost stabilności zawiesin przy dużych wartościach potencjału dzeta wynika z pojawienia się bariery energetycznej, co – za Yotsumoto i Yoonem (1993a) – pokazano na rysunku 13.10.

Stabilność zawiesin dwu- i wielomineralnych zależy od podanych na rysunku 13.9 parametrów, a przede wszystkim od znaku potencjału dzeta. Jeżeli znak potencjału dzeta obu rodzajów ziarn jest przeciwny, to następuje silne przyciąganie się ziarn i zachodzi *bezbarierowa heterokoagulacja*.

Jeżeli koagulację prowadzi się przez zmianę pH lub dodanie jonów potencjałotwórczych (rys. 13.9), szybka koagulacja zachodzi nie tylko w iep, ale także w jego okolicy. Wynika to z faktu, że siły elektrostatycznego odpychania ziarn przy małych potencjałach Sterna lub potencjałach dzeta są kompensowane siłami dyspersyjnymi. Ogólnie można powiedzieć, że koagulacja zachodzi, gdy potencjał dzeta cząstek jest mniejszy niż 25 mV, a dokładna wartość dzeta zależy od stałej Hamakera cząstek oraz wartości sił strukturalnych. Rozważania Derjagina (1989) oparte na klasycznej teorii DLVO pozwoliły wykazać, że warunki, w jakich zachodzi koagulacja powodowana jonami potencjałotwórczymi, określa zależność

$$\frac{\psi_s^2}{A_{131}\kappa_c} = \text{const}, \quad (13.84)$$

gdzie:

κ – parametr Debye'a dla danego stężenia soli,

ψ_s – potencjał Sterna lub dzeta, też w zależności od stężenia soli.

Zależność ta jest zgodna z empirycznym wzorem Eilersa–Korffa

$$\frac{\zeta_c^2}{\kappa_c} = \text{const}, \quad (13.85)$$

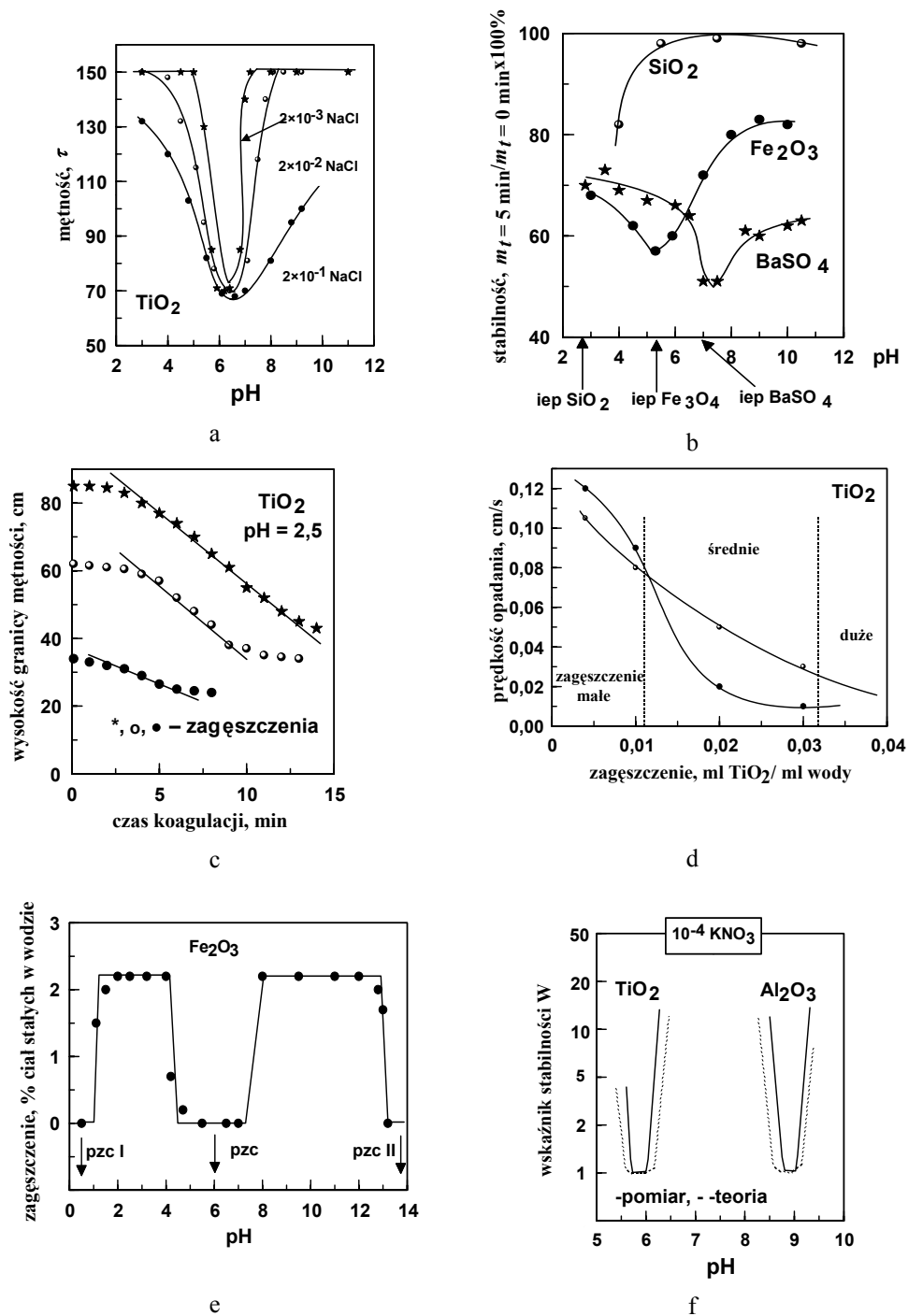
w którym ζ_c^2 jest potencjałem dzeta dla danego stężenia soli.

Jeżeli koagulację powoduje się elektrolitem, dodając sól, wtedy ksk, czyli *krytyczne stężenie koagulacji*, tzn. stężenie soli niezbędne do zajścia koagulacji, zależy od ładunku elektrycznego jonów soli. Według Derjagina (1989) i teorii DLVO dla wody w 25 °C przy dużych potencjałach powierzchniowych ziarn ksk wynosi (Hunter, 1989)

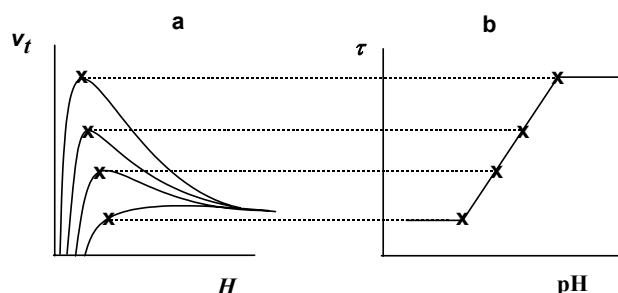
$$\text{ksk (mol/dm}^3) = \frac{87 \cdot 10^{-40}}{z^6 A_{131}^2}, \quad (13.86)$$

gdzie z jest liczbą całkowitą dodatnią 1, 2, 3 i oznacza wartościowość przeciwjonu, który ma główny udział w kompensowaniu ładunku ewp. Dla dodatnio naładowanej powierzchni jest to anion, a dla ujemnie naładowanej powierzchni kation.

W równaniu (13.86) stała Hamakera A_{131} jest wyrażona w dżulach. Zależność ta jest także zgodna z empirycznym równaniem opisanym przez Hardy'ego i Schultza, które mówi, że ksk jest proporcjonalne do minus szóstej potęgi wartościowości przeciwjonów i nie zależy od potencjału powierzchniowego, czyli



Rys. 13.9. Różne sposoby pomiaru i wyrażania stabilności zawiesin



Rys. 13.10. Porównanie wielkości bariery energetycznej oddziaływań ziarn V_t (a) ze stabilnością zawiesiny (b); τ oznacza mętność zawiesiny tlenku tytanu (rutylu), którą określono doświadczalnie (według Yotsumoto i Yoona, 1993a)

$$(\text{ksk})_{z=1} : (\text{ksk})_{z=2} : (\text{ksk})_{z=3} = 1^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : 0,016 : 0,0014. \quad (13.87)$$

Zasada ta spełnia się np. dla koloidów As_2S_3 i FeOOH (Sonntag, 1982), ale nie funkcjonuje dla wielu innych układów. Dlatego ciągle poszukuje się nowych formuł do dokładnego opisu wpływu stężenia i wartościowości jonów elektrolitu na ksk zawiesin. Ostatnio zależność Hardy'ego–Schultza została wyprowadzona na drodze teoretycznej i uwzględnia ona jony o różnej wartościowości (Hsu i Kuo, 1995). Według Głazmana i Barboja (Laskowski, 1969) koagulacja zachodzi, gdy jest spełniony warunek

$$\psi_s z = \text{const}, \quad (13.88)$$

a według Huntera (1987), który również oparł się na klasycznej teorii DLVO, że

$$\text{ksk} = f\left(\frac{\psi_0^4}{z^2}\right), \quad (13.89)$$

gdzie:

z – wartościowość przeciwjonu,

ψ_0 – potencjał powierzchniowy.

Z powyższych równań wynika, że zagadnienie określania dokładnych warunków koagulacji jest złożone i do pełnego ujęcia niezbędne będzie uwzględnienie sił strukturalnych, a także faktu, że do obliczeń stosuje się potencjał dzeta, zamiast potencjału powierzchniowego czy Sterna. Bezsportny pozostaje fakt, że koagulacja szybka zawsze występuje w punkcie iep i jego pobliżu.

Jeszcze trudniejszy jest opis warunków heterokoagulacji, która zachodzi z udziałem różnych ziarn, gdyż zarówno siły dyspersyjne, jak i elektryczne mogą być dodatnie i ujemne. Gdy stała Hamakera oddziaływań różnych ziarn w wodzie jest dodatnia, a znaki potencjału powierzchniowego przeciwne, wtedy następuje bezbarierowa hete-

rokoagulacja. Jeżeli zaś stała Hamkera jest dodatnia, a potencjały tego samego znaku, to heterokoagulacja, pod wpływem pH lub innych jonów potencjałotwórczych, będzie zarządzana równaniem (Derjagin, 1989)

$$\frac{\psi_1\psi_2}{A_{132}\kappa_c} = \text{const} . \quad (13.90)$$

Gdy siły dyspersyjne są dodatnie (odpychanie), potencjały powierzchniowe są tego samego znaku, wtedy najczęściej układ jest stabilny. Istnieją jednak obszary stężeń elektrolitów, gdzie nie jest to regułą. Gdy tego samego znaku potencjały są dość różne co do bezwzględnej wartości i gdy siła jonowa jest mała, wtedy bariera energetyczna może występować przy dużym oddaleniu ziarn, a zatem siły dyspersyjne nie będą miały wpływu na oddziaływania, i siły odpychania stają się proporcjonalne do mniejszego potencjału. Przy mniejszych odległościach może wystąpić minimum, świadczące o przyciąganiu (Derjagin, 1989), a siłę tam działającą na jednostkę powierzchni Π_{\min} określa równanie

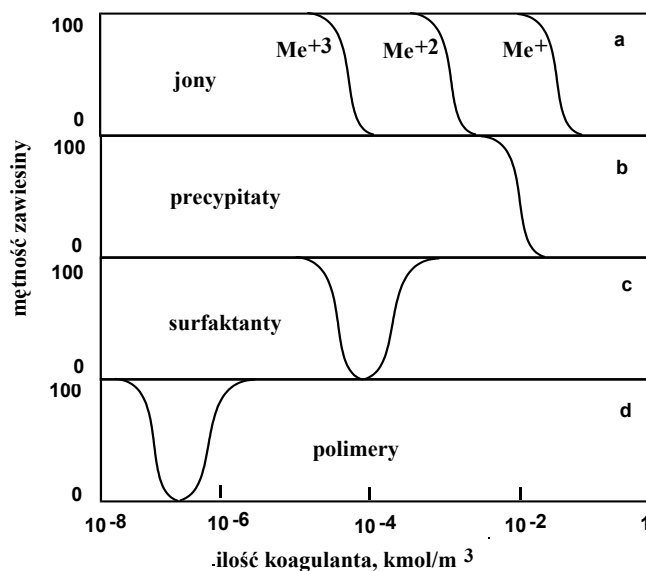
$$\Pi_{\min} \propto \frac{(\psi_1 - \psi_2)^6}{A_{131}^2} . \quad (13.91)$$

13.7. Wpływ innych substancji na stabilność zawiesin

Na stabilność zawiesin wpływają nie tylko jony potencjałotwórcze i elektrolity w postaci rozpuszczalnych soli, lecz także inne czynniki, jak: hydrolizujące kationy, wytrącające się z roztworu ciała stałe (precypitaty), surfaktanty oraz polimery (rys. 13.11).

W części a rysunku zilustrowano omówioną już zasadę, że koagulacja ujemnie naładowanej powierzchni za pomocą kationów wielowartościowych zachodzi przy znacznie niższym stężeniu niż dla jednowartościowych kationów. Istnieją dwa mechanizmy ich działania. Pierwszy to obniżanie potencjału dzeta, w wyniku zmniejszania się grubości ewp, a drugi jest spowodowany specyficzną sorpcją jonów i ich zhydrolizowanych form.

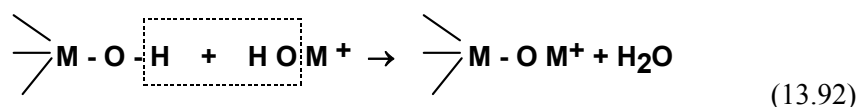
Wiele wielowartościowych kationów metali w roztworach wodnych ulega reakcji z wodą, czyli hydrolizie z utworzeniem hydroksokompleksów. Hydroliza kationów wielowartościowych zachodzi w znacznym stopniu, gdy pH roztworu reguluje się przez dodawanie zasad. Na przykład żelazo trójwartościowe (Fe(III)) tworzy jony Fe^{3+} i jony zhydrolizowane, czyli hydroksokompleksy $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ oraz $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$.



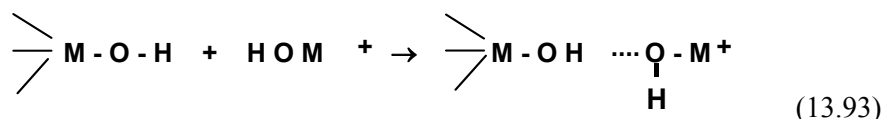
Rys. 13.11. Wpływ stężenia różnych czynników na koagulację (według Webera, 1972)

Stężenie poszczególnych hydroksokompleksów zależy od ilości dodanej soli wielowartościowego kationu oraz pH roztworu. Podobnie jest z jonami Ca(II), dla których diagram pokazujący ich dystrybucję przestawiono na rysunku 13.12b. Powstające hydroksokompleksy nie zachowują się jak obojętne elektrolity, lecz ulegają silnej specyficznej adsorpcji na powierzchniach mineralnych. Według Fuerstenaua i Hana (1988) szczególnie silne właściwości sorpcyjne wykazuje jednohydroksokompleks $\text{Me}(\text{OH})_n^+$ (np. $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (dla Fe(III)), $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (dla Fe(II))). Maksymalna sorpcja jednohydroksokompleksu na ciałach stałych występuje przy pH, gdy stężenie tego jonu w roztworze jest maksymalne (rys. 13.12a).

Uważa się, że sorpcja jednohydroksokompleksów hydrolizujących metali na powierzchniach mineralnych zachodzi według reakcji wymiany



lub przez wiązanie wodorowe



Specyficzna sorpcja hydroksokompleksów metali powoduje, że potencjał powierzchniowy ujemnie naładowanych ziarn, a razem z nim także potencjał dzeta, ulegają zmianie w kierunku wartości dodatnich. Zmiana potencjału dzeta jest tym większa, im większe jest stężenie jednohydroksokompleksu metalu, a to – jak pokazano na rysunku 13.13 – wiąże się z pH roztworu. Przy znacznej sorpcji potencjał dzeta ziarn staje się identyczny jak potencjał dzeta wodorotlenku hydrolizującego metalu, a maksymalna wartość potencjału elektrokinetycznego występuje przy pH, w którym stężenie jednohydroksokompleksu metalu jest największe. Przy nieco niższym pH występuje dodatkowy punkt izoelektryczny, zwany *iep rewersji*.

Zawiesinę można zdestabilizować przez dodanie innych substancji, np. w postaci ciała stałego lub poprzez wytrącenie ciała stałego z roztworu. Może wtedy wystąpić heterokoagulacja (rys. 13.11b).

Do koagulacji zawiesin można także zastosować związki powierzchniowo-czynne, czyli surfaktanty (rys. 13.11c). Ich przydatność zależy od rodzaju surfaktanta. Najlepsze są te surfaktanty, które ulegają silnej adsorpcji na powierzchni ziarn, przez co redukuje się potencjał dzeta ziarn. Niektóre surfaktanty dodatkowo powodują silną hydrofobizację ziarn, wzmacniając koagulację w wyniku pojawienia się hydrofobowych oddziaływań strukturalnych. Zbyt duże jednak stężenie surfaktanta powoduje rozpad koagul. Następuje to w wyniku sorbowania się drugiej warstwy surfaktanta w ten sposób, że jego polarna część wystaje do roztworu, co nadaje powierzchni ziarna duży ładunek elektryczny, a więc i stabilność.

Stabilność zawiesin można opisać i obliczyć wskaźnik stabilności w obecności surfaktantów tak, jak to się czyni dla klasycznej koagulacji. Należy tylko zmodyfikować odpowiednio wyrażenia na energię poszczególnych oddziaływań, uwzględniając, że na ziarnach zaadsorbowały się surfaktanty. Według Schicka (1987), dla niejonowych surfaktantów zachodzą zależności:

$$V_S = \frac{\pi N_a c_f^2 Z^2 kT}{3\bar{V}\rho_a^2} (0,5 - \chi_F) [3(R + \delta) - 0,5Z], \quad (13.94)$$

$$V_R = 32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 (R + \delta)\psi^2 \exp -\kappa H, \quad (13.95)$$

$$V_A = -1/12(A \dots), \quad (13.96)$$

gdzie:

V_A – skomplikowana funkcja zależna od kombinacji stałych Hamekera dla ziarna, ziarn z zaadsorbowaną warstwą i odległości między ziarnami,

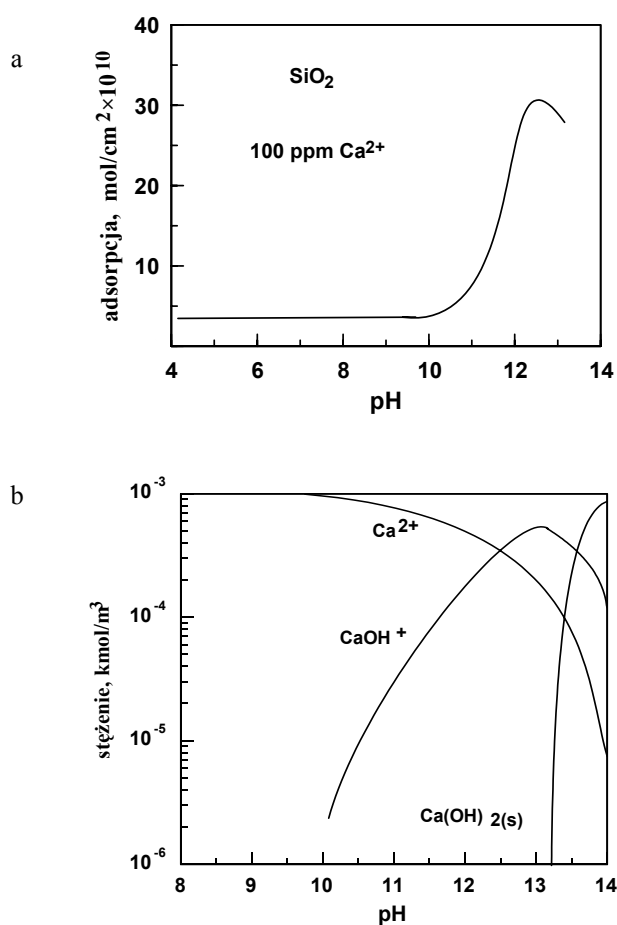
\bar{V} – cząstkowa molowa objętość wody,

N_a – liczba Avogadra,

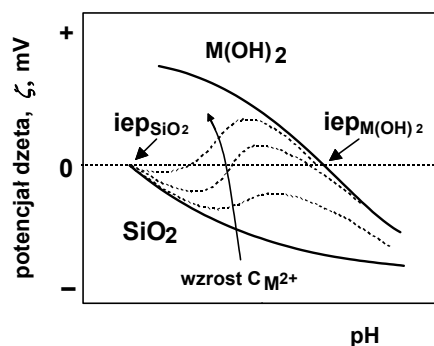
ρ_a – gęstość zaadsorbowanej warstwy,

δ – grubość zaadsorbowanej warstwy,

c_f – stężenie surfaktanta w zaadsorbowanej warstwie,
 Z – odległość, na jaką przenikają się zaadsorbowane na ziarnach surfaktanty,
 χ_F – parametr Flory–Hugginsa oddziaływań polimer–rozpuszczalnik,
 κ – promień Debye’a,
 ε – stała dielektryczna,
 ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni,
 ψ – potencjał elektryczny,
 H – odległość,
 R – promień ziarna.



Rys. 13.12. Adsorpcja jonów wapniowych na kwarcu w zależności od pH roztworu przy całkowitym stężeniu jonów wapnia wynoszącym 100 ppm (a), diagram dystrybucji stężeń jonów wapnia w zależności od pH roztworu (b). Całkowite stężenie jonów Ca²⁺ = 10⁻³ kmol/m³ (według Fuerstenau i Hana, 1988)



Rys. 13.13. Potencjał dzeta kwarcu w zależności od pH i stężenia dwuwartościowego kationu, który może ulegać hydrolizie (James and Healy, 1972)

Zawiesiny można również destabilizować za pomocą polimerów (rys. 13.11d) o odpowiednio długich łańcuchach, czyli o dużym ciężarze cząsteczkowym, wynoszącym jeden milion i więcej. Zachodzi wtedy flokulacja. Należy tylko zauważyć, że zbyt duża ilość polimeru może spowodować restabilizację zawiesiny, w wyniku pojawiania się zbyt dużego ładunku elektrycznego na powierzchni ziarn, pochodzącego od jonowych grup funkcyjnych polimeru.

Procesy koagulacji i heterokoagulacji mają olbrzymie znaczenie praktyczne, gdyż mogą być zarówno pozytywne, jak i szkodliwe. Wśród procesów niepożądanych powodowanych koagulacją należy wymienić zjawisko *pokryć mułowych*, polegających na adhezji drobnych płonnych ziarn mineralnych do ziarn użytecznych rudy za pomocą sił opisywanych przez teorię DLVO. Przylepianie to powoduje obniżenie selektywności wzbogacania. Na przykład powierzchnie hydrofobowe mogą stać się hydrofilne w wyniku kontaktu z minerałami ilastymi. Zjawisko takie obserwuje się we flotacji węgla czy też siarczków metali. W niektórych przypadkach zjawisko to jest korzystne i wykorzystuje się je w tzw. nośnikowych metodach wzbogacania. Polegają one na kontrolowanej adhezji ziarn użytecznych do grubych ziarn innego minerału. Czasami grube ziarna celowo wprowadza się do wzbogacanej rudy, następnie prowadzi się proces wzbogacania grubych ziarn, które unoszą na swojej powierzchni drobne ziarna.

Z koagulacją i peptyzacją związane są także inne procesy lub efekty, które mają swoje własne nazwy. Należą do nich: synereza, koacerwacja, tiskotropia, kremowanie i żelowanie.

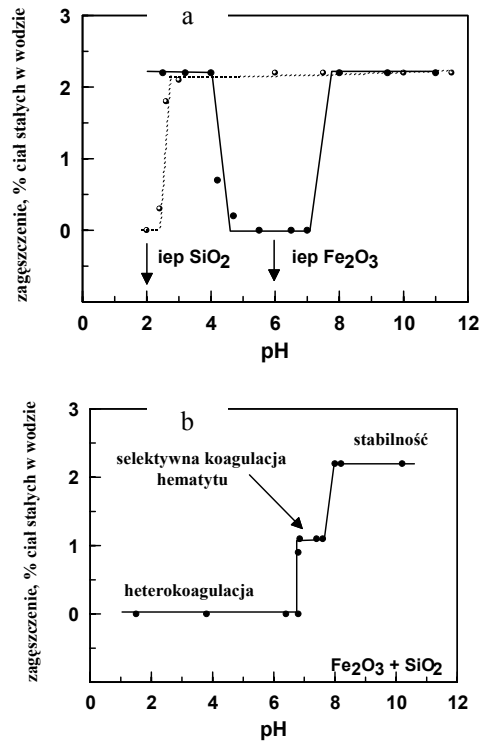
Koacerwacja to zjawisko analogiczne do koagulacji, ale zachodzące z udziałem polimerowych cząsteczek koloidalnych. W wyniku dodania soli powstają kropelki wzbogacone w cząsteczki koloidu, a faza ciągła staje się w nią uboższa. Tak zachowują się np. roztwory białek. *Synereza* to zjawisko zwiększania upakowania w strukturach koagulacyjnych. Koagule powstałe w wyniku koagulacji, jeżeli są pozostawione

w spokoju, z czasem ulegają coraz ściślejszemu upakowaniu w wyniku porządkowania struktur i zwiększenia liczby punktów styku, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości agregatów. Pozostawienie ich na długi okres może prowadzić do zrastania się ziarn. Przykładem synerezy może być przemiana koloidalnej krzemionki w kwarc (Sonntag, 1982), zachodzącej według schematu: krzemionka → żel krzemionkowy → opal → chalcedon → kwarc. *Zol* – to coraz rzadziej używane określenie dla stabilnej zawiesiny koloidalnej ciała stałego w wodzie. *Żel* – to układ koloidalny, który uległ koagulacji z utworzeniem silnej usieciowanej struktury, co prowadzi do jej charakterystycznej galaretowatej postaci. Żelowaniu ulegają najczęściej koloidy organiczne (krochmal), rzadziej nieorganiczne (krzemionka). Żelowatość koloidu wynika z anizotropowych właściwości ziarn, co powoduje powstawanie struktur przestrzennych. Z czasem żele ulegają konsolidacji, czyli synerezie. *Micela* – termin stosowany dawniej do opisu ewp na ziarnie lub cząstce koloidalnej, a obecnie do opisu asocjacji jonów i cząsteczek surfaktantów. *Koalescencja* – zjawisko łączenia się drobnych obiektów w koloidach – jest pojęciem szerszym od koagulacji, gdyż obejmuje nie tylko ciała stałe, ale również ciecze. Koalescencja emulsji oleju w wodzie prowadzi do separacji faz na fazę olejową i fazą wodną.

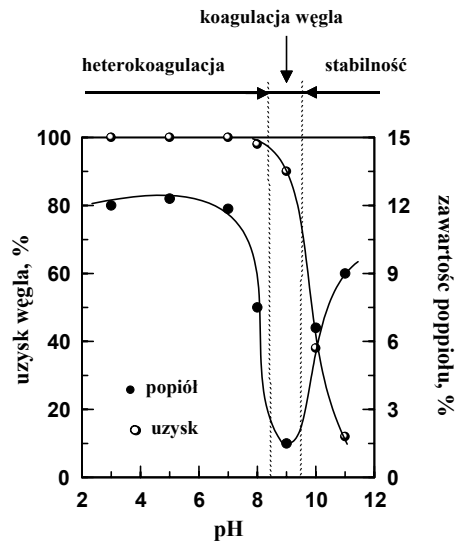
13.8. Selektowna koagulacja

Jeżeli potencjały dzeta obu rodzaju ziarn są tego samego znaku, to zawiesina może być stabilna lub może zachodzić koagulacja jednego ze składników. Takie zachowanie się układu jest podstawą do procesu zwanego *selektowną koagulacją*. Na rysunku 13.14, za Pughem (1974, 1992), pokazano selektowną koagulację w układzie kwarc–hematyt. W zakresie pH 1–7 zawiesina kwarcu i hematytu jest całkowicie niestabilna i podlega heterokoagulacji ujemnie naładowanych ziarn kwarcu i dodatnio naładowanych ziarn hematytu. W rozworze słabo alkalicznym, przy pH około 7,5, ziarna hematytu mają niewielki ujemny ładunek elektryczny i koagulują, a ziarna kwarcu mają wysoki ładunek elektryczny i są stabilne. Stwarza to warunki do selektownej koagulacji hematytu. Powyżej pH 8,5 oba minerały mają wysokie ładunki elektryczne, a także wysokie potencjały elektryczne i są stabilne.

Selektowną koagulację można również przeprowadzić w układzie kwarc–rutył (Pugh, 1974, 1992) oraz węgiel–minerały popiołotwórcze (Yoon i współ., 1991). W przypadku węgla koagulacja zachodzi w wąskim zakresie pH około 10 (rys. 13.15).



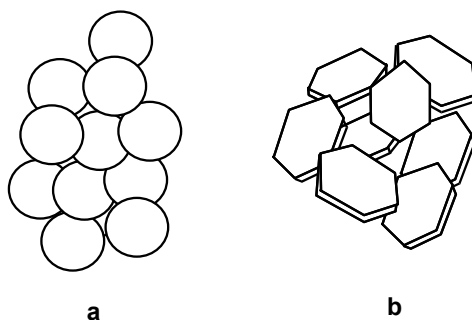
Rys. 13.14. Stabilność zawiesin wodnych kwarcu i osobno hematytu z zależności od pH roztworu (a) oraz zakres selektywnej koagulacji hematytu (b)



Rys. 13.15. Zakresy pH stabilności, koagulacji węgla i jego heterokoagulacji (według Yoona i współ., 1991)

13.9. Struktura koagul

W wyniku koagulacji tworzą się koagule. Jeżeli ziarna są sferyczne i izotropowe, to struktura koagul jest przypadkowa. Charakterystyczne struktury koagul pojawiają się, gdy powierzchnia ziarn jest utworzona z różnych płaszczyzn krystalograficznych o różnych właściwościach powierzchniowych. Przykładem może być struktura typu „domku z kart” (rys. 13.16).



Rys. 13.16. Struktura koagul. Przypadkowa struktura sferycznych ziarn (a) oraz struktura typu domek z kart dla ziarn płaskich (b) (Hunter, 1993)

Wśród struktur wyróżnia się „ściana do ściany” (*face-to-face*), „ściana do krawędzi” (*face-to-edge*) i „krawędź do krawędzi” (*edge-to-edge*). Są to struktury pierwszego rzędu, które mogą, jak pewnego rodzaju cegiełki, tworzyć skomplikowane struktury drugiego rzędu. Van Olphen (1963) wymienia takie struktury, jak: krawędź do płaszczyzny skoagulowane i zagregowane lub ściana do ściany skoagulowane, ale niezagregowane.

Struktura koagul jest skomplikowana i nie ma ścisłych definicji ich opisu. Zestawienie różnych formuł stosowanych do opisu kształtu ziarn można znaleźć np. w pracy Sztaby (1964).

Niektóre z nich Czarnecki (1986) zastosował do określenia współczynnika kształtu ziarna ξ_k

$$\xi_k = \frac{1}{\bar{a}\pi\sqrt{2}} \sum_{i=1}^3 (a_i - \bar{a})^2 \operatorname{sign} \sum_{i=1}^3 (a_i - \bar{a})^3, \quad (13.97)$$

gdzie:

a_1, a_2 i a_3 – moment bezwładności cząstki względem jej głównej osi obrotu,

$\bar{a} = (a_1 + a_2 + a_3)/3$.

Pierwszy kwadratowy człon wskazuje na odchylenie od sferyczności, drugi, który jest w trzeciej potęgce, pozwala na rozróżnienie pomiędzy formami obłymi i spłaszczonymi. Tak zdefiniowany współczynnik kształtu ξ_k ma następujące właściwości:

cząstki sferyczne mają $\xi_k = 0$, dla pałeczek $\xi_k > 0$, zaś cząstki dyskowe mają $\xi < 0$. Wyrażenie sign określa znak funkcji, gdyż $\text{sign}(y_m) = y_m/|y_m| (= \pm 1)$.

Kształt koagul opisuje się również za pomocą *fraktali*. Geometria fraktalna, opracowana przez Mandelbrota (1977, 1982), opisuje obiekty, które mają taki sam wygląd przy różnych powiększeniach. Szczegóły dotyczące fraktali w języku polskim można obecnie znaleźć w wielu pracach, w tym w artykule Nowaka (1992). Fraktalny charakter, powtarzający się na różnych poziomach organizacji struktury, można przypisać agregatom ziarn.

Parametrem opisującym fraktalnie koagule jest wymiar fraktalny d , który jest miarą gęstości koagul lub stopnia powiązania ziarn w koaguli. Wymiar fraktalny koaguli wyraża się zależnością (Hunter, 1993)

$$d = \frac{\log x_1}{\log x_2}, \quad (13.98)$$

gdzie:

x_1 – krotność wzrostu masy koaguli,

x_2 – krotność wzrostu wymiaru (długości) boku koaguli.

Formułę (13.98) zapisuje się także w innej postaci (Feder, 1988; Koylu i współ., 1995, Adachi i współ., 1990), np.

$$n_k k_k \left(\frac{R_k}{R} \right)^d, \quad (13.99)$$

gdzie:

n_k – liczba pierwotnych cząstek w koaguli,

R_k – promień obrotowy koaguli,

R – promień pojedynczego ziarna w koaguli,

k_k – współczynnik wymiarowy.

Według Huntera (1993) fraktalny wymiar koaguli d można oszacować za pomocą pomiaru natężenia światła rozproszonego przez koagule, gdyż

$$\ln I = b_\lambda Q_r^{-d} = b \left(4\pi n_p \sin \frac{\theta_\lambda}{\lambda} \right)^{-d}, \quad (13.100)$$

gdzie:

b_λ – stała,

Q_r – wektor rozproszenia światła,

θ_λ – kąt rozproszenia,

λ – długość fali świetlnej,

n_p – liczba ziarn.

Równanie (13.100) jest ważne dla wartości Q_r w zakresie $R \ll Q_r^{-1} \ll R_k$, gdzie R jest promieniem cząstki, zaś R_k jest promieniem agregatu. Równanie to staje się zatem

użyteczne, jak tylko zajdzie widoczna koagulacja i wtedy wykreślenie $\ln I$ od Q_r staje się liniowe, z nachyleniem równym wartości d .

Regularne płaskie (dwuwymiarowe) upakowanie ziarn w koaguli dałoby wymiar fraktalny 2, a regularne trójwymiarowe – wymiar fraktalny 3. Rzeczywista wartość wymiaru fraktalnego przestrzennych koaguli wynosi od 1,7 (Koylu, 1995) do 2,2 (Adachi, 1990), czyli około 2, co wskazuje na dość luźne ich upakowanie.

Literatura

- Adachi Y., Ooi S., 1990. *Geometrical structure of a floc*, J. Colloid Interface Sci., 135(2), 374–384.
- Adamczyk Z., Dąbroś T., 1978. *On the convective diffusion of particles under electrical double – layer forces*, Colloid Interface Sci., 64 (3), 580–583.
- Adamson A., 1963. *Chemia fizyczna powierzchni*, Warszawa, PWN.
- Bodman S., W., Shah Y.T., Skriba M., 1972. *Settling of flocculated suspension of titanium dioxide and alum mud in water*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11 (1).
- Cerda C., Non-Chhom K., 1989. *The use of sinusoidal streaming flow measurements to determine the electrokinetic properties of porous media*, Colloid and Surfaces, 35, 7–15.
- Chander S., Hogg R., 1987. *Sedimentation and consolidation in destabilized suspensions*, in: *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Y.A. Attia (ed.), Elsevier, Amsterdam, 279–296.
- CRC, 1986/87. *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton.
- CRC, 1997/98. *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton.
- Czarnecki J., 1986. *The effect of surface inhomogeneities on the interactions in colloid systems and colloid stability*, Advances in Colloid and Interface Science, 24, 283–319.
- Dąbroś T., Adamczyk Z., Czarnecki J., 1977. *Transport of particles to a rotating disk surface under an external force field*, Colloid Interface Sci., 62(3), 529–541.
- Dąbroś T., Czarnecki J., 1980. *Wpływ oddziaływań elektrycznych na kinetykę heterokoagulacji*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 12, 47–55.
- Derjagin B.V., 1989. *Theory of stability of colloids and thin films*, Consultants Bureau, New York.
- Derjagin B.V., Churaev N.V., 1989. *The current state of the theory of long-range surface forces*, Colloids and Surfaces, 41, 223–237.
- Derjagin B.V., Landau L., 1941. *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochim., USSR, 14, 633–662.
- Drzymała J., 1994. *Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Sci., 50, 143–185.
- Drzymała J., 1999. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation*, Part 3. *Maximum size of floating and interacting particles*, Int. J. Mineral Processing 55, 203–218.

- Drzymała J., Sadowski J., Hołysz L., Chibowski E., 1999. *Ice/water interface: zeta potential point of zero charge, and hydrophobicity*, J. Colloid Interface Sci., 220, 229–234.
- Drzymała J., Laskowski J., 1980. *Pomiary elektrokinetyczne w mineralurgii*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 12 (35–45).
- Duran J.D.G., Guindo M.C., Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., 1995. *Stability of monodisperse zinc sulfide colloidal dispersions*, Langmuir, 11, 3648–3655.
- Działoszyński I.E., Lifszyc E.M., Pitajewski L.P., 1959. *Teoria sił van der Waalsa*, Žurnal Eksp. Teor. Fiz., 37, No. 1, 229–241.
- Ebaadi S.H., 1981. *Van der Waals interactions between surfactant-coated and bare colloidal particles*, Colloids Surfaces, 2, 155–168.
- Feder J., 1988. *Fractals*, Chap. 2, Plenum Press, New York 1988.
- Friberg S.E., 1991. *Emulsion Stability*, in: *Emulsions – a fundamental and practical approach*, J. Sjöblom (ed.), NATO Series (C), Vol. 363, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1–24.
- Fuerstenau M.C., Han K.N., 1988. *Activators*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Surfactant Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran i B.M. Moudgil (eds.), Dekker, 411–428.
- Gray S.R., Langberg D.E., Gray N.B., 1994. *Fine mineral recovery with hydrophobic magnetite*, Int. Journal of Mineral Processing, 41, 183–200.
- Gregory J., 1969. *The calculation of Hamaker constants*, Advances in Colloid and Interface Sci., 2, 396–417.
- Hogg T., Healy T.W., Fuerstenau D.W., 1966. *Mutual coagulation of colloidal dispersions*, Trans. Faraday Soc., 62, 1638–1651.
- Hołysz L., 1998. *Surface free energy components of silica gel determined by thin layer wicking method for different layer thicknesses of gel*, J. Mat. Sci., 33, 445–452.
- Hołysz L., Chibowski E., 1997. *Surface free energy components of barite: effect of sodium dodecyl sulfate*, 9th International Conference on Surface and Colloid Science, Sofia, Bulgaria, B-5, 145–146.
- Hough D.B., White L.R., 1980. *The calculation of Hamaker constant from Lifshitz theory with application to wetting phenomena*, Advances in Colloid and Interface Sci. 14, 3–41.
- Hsu J.-P., Kuo Y.-C., 1995. *An extension of the Schulze–Hardy rule to asymmetric electrolytes*, J. Colloid Interface Sci., 171, 254–255.
- Hunter R.J., 1987. *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford.
- Hunter R.J., 1989. *Foundations of Colloid Science*, Vol. 2, Clarendon Press, Oxford.
- Hunter R.J., 1993. *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford.
- Israelachvili J., 1985. *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London.
- James R.O., Healy J., 1972. *Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface*, Part II, Colloid Interface Sci., 40, 53–64.
- Koylu U.O., Xing Y., Rosner D.E., 1995. *Fractal morphology analysis of combustion – generated aggregate using angular light scattering and electron microscope images*, Langmuir, 11, 4848–4854.
- Krouyt H.R., 1952. *Colloid Science*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam.
- Krupp H., Schnabel W., Walter G., 1972. *The Lifshitz–van der Waals constant*, J. Colloid Interface Sci., 39, 421–423.

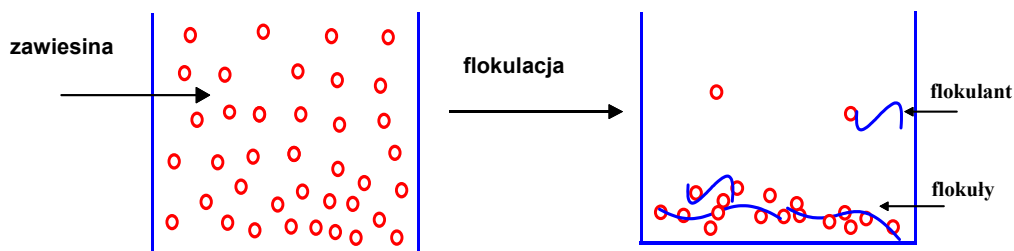
- Laskowski J., 1969. *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Śląsk, Katowice.
- Li C., Somasundaran P., 1992. *Reversal of bubbles charge in multivalent inorganic salt solutions – effect of aluminium*, J. Colloid Interface Sci., 148, 587–591.
- Lifszyc E.M., 1954. *The effect of temperature on the molecular forces between condensed bodies*, Doklady Akademii Nauk ZSRR, 97(4), 643–646 (w jęz. rosyjskim).
- Lifszyc E.M., 1955. *The theory of molecular attraction forces between solid bodies*, Žurnal Eksperim. Teor. Fiz., 29, No. 1, 94–110.
- Lins F.F., Middea A., Adamian R., 1995. *Hamaker constants of hydrophobic materials*, Proc. 1st UBC–McGill Bi-annual International Symposium on Fundamentals of mineral processing, Vancouver, B.C., 61–75.
- Lu S. et al., 1991. *Hydrophobic interaction in flocculation and flotation*, Colloid and Surfaces, 57, Part 1: Lu S., Song S., s. 49–60; Part 2: Dai Z., Lu S., s. 61–72; Part 3: Lu S., 73–81.
- Mandelbrot B.B., 1977. *Fractals: forms, chance, and dimension*, W.H. Freeman, San Francisco.
- Mandelbrot B.B., 1982. *The fractal geometry of nature* W.H. Freeman, San Francisco.
- Mao, L., Yoon R.H., 1997. *Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles*, Int. J. Mineral Processing, 51, 171–181
- Ney P., 1973. *Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*, Springer-Verlag, Wien–New York.
- Nowak P., 1992. *Teoria fraktali – nowy sposób opisu obiektów geometrycznie nieregularnych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25, 13–24.
- Pashley R.M., 1977. *The van der Waals interaction for liquid water – a comparison of the oscillation model approximation and use of the Kramers-Kronig equation with full spectral data*, J. Colloid Interface Sci., 62, 344–347.
- Prieve D.C., Ruckenstein E., 1980. *Role of surface chemistry in primary and secondary coagulation and heterocoagulation*, J. Colloid Interface Sci., 73 (2) 539–555.
- Pugh R.J., 1974. *Selective coagulation in quartz–hematite and quartz–rutile suspensions*, Colloids and Polymer Sci., 252, 400–406.
- Pugh R.J., 1992. *Selective coagulation of colloidal particles*, in: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), Developments in Mineral Processing Vol. 12, Elsevier, Amsterdam, Chap. 8, 243–275.
- Ross S., Morrison I.D., 1988. *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley, New York.
- Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R., 1989. *Colloidal Dispersions*, University Press, Cambridge.
- Sadowski Z., 1998. Dane niepublikowane.
- Sadowski Z., Smith R.W., 1985. *Stability of mineral suspensions in the absence and presence of collectors, dispersants and flocculants*, Minerals and Metallurgical Processing, 217–222.
- Schenkel J.H., Kitchener J.A., 1960. *Test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with colloidal suspension*, Trans. Faraday Soc., 56, 161–173.
- Schick M.J., 1987. *Nonionic surfactants*, Physical Chemistry, Dekker, New York.
- Shergold H.L., Hartley C.J., 1982. *The surface chemistry of diamond*, Int. J. Miner. Process., 9, 219–233.

- Sjollema J., Bussecher H.J., 1990. *Deposition of polystyrene particles in a parallel plate flow cell.*, Colloids and Surfaces, 47, 323–336.
- Skvarla J., Kmet S., 1991. *Influence of wettability on the aggregation of fine minerals*, Int. J. Min. Proces. 32, 111–131.
- Smith A.L., 1976. *Electrokinetics of the oxide–solution interface*, J. Colloid Interface Sci., 55 (3), 525–530.
- Sonntag H., 1982. *Koloidy*, PWN, Warszawa.
- Stachurski J., Michałek M., 1996. *The effect of the zeta potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion*, J. Colloid Interface Sci., 184, 433–436.
- Sztaba K., 1964. *Niektóre własności geometryczne zbiorów ziarn mineralnych*, Zeszyty Naukowe AGH nr 85, Seria Rozprawy, z. 25, Kraków.
- Van de Ven T.G.M., 1982. *Interactions between colloidal particles in simple shear flow*, Advances in Colloid and Interface Sci., 17, 105–127.
- Van Olphen H., 1963. *An introduction to clay colloid chemistry*, Wiley, New York.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Costanzo P.M., 1990. *DLVO and non-DLVO interactions in hectorite*, Clays and Clay Minerals, 38 (2), 151–159.
- Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., 1988. *Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles*, Langmuir, 4, 884–891.
- Verwey E.J., Overbeek J.Th.G., 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam.
- Visser J., 1972. *On Hamaker constants; a comparison between Hamker constants and Lifshitz–Van der Waals constants*, Adv. Colloid Interface Sci., 3, 331–363.
- Warren L., Pugh R.J., 1992. *Shear-flocculation*, in: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), Developments in Mineral Processing, Vol. 12, Elsevier, Amsterdam, Chap. 8, 243–275.
- Weber J.W. Jr., 1972. *Physicochemical Processes for water quality control*, Wiley, New York, s. 69.
- Wiese G.R., Healy T.W., 1975. *Coagulation and electrokinetic behavior of TiO₂ and Al₂O₃ colloid dispersions*, Journal of Colloid Interface Sci., 51 (3), 1975.
- Wiese G.R., James R.O., Yates D.E., Healy T.W., 1976. *Electrochemistry of the colloid–water interface*, in: *Electrochemistry*, J. O'M. Bockris (ed.), M.T.P. Int. Rev. Sci., Physical Chem., Series 2, Vol. 6, Butterworths, London, 53–102.
- Wróblewski A.K., Zakrzewski J.A., 1984. *Wstęp do fizyki*, t. 1, PWN, Warszawa.
- Yoon R.H., Honaker R.Q., Luttrell G.H., 1991. *Application of selective hydrophobic coagulation process for upgrading carbonaceous material*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24, 33–45.
- Yoon R.H., Luttrell G.H., 1998, informacja własna autorów.
- Yotsumoto H., Yoon R.-H., 1993a. *Application of extended DLVO theory, I. Stability of rutile suspensions*, J. Colloid Interface Sci., 157, 426–433.
- Yotsumoto H., Yoon R.-H., 1993b. *Application of extended DLVO theory, II. Stability of silica suspensions*, J. Colloid Interface Sci., 157, 434–441.

14. Flokulacja

14.1. Wprowadzenie

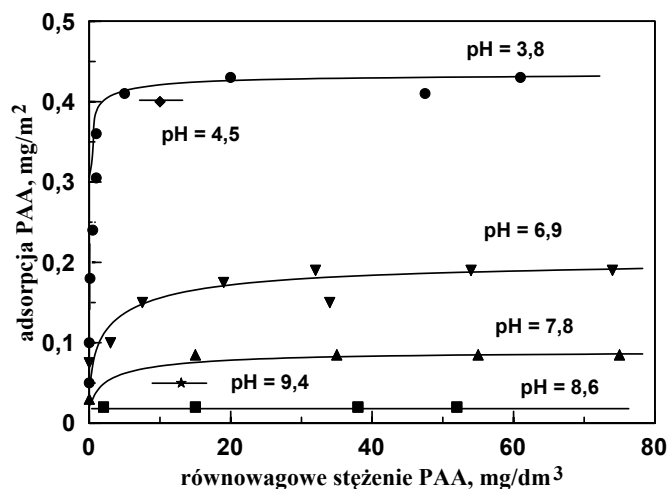
Flokulacja jest procesem, w którym drobne ziarna, zdyspergowane w wodzie lub innej cieczy, ulegają agregacji pod wpływem związku wiążącego, zwanego *flokulantem* (rys. 14.1). Cząsteczka flokulanta musi być długa i elastyczna, aby po adsorpcji różnych części łańcucha flokulanta na wielu ziarnach jednocześnie mogło nastąpić wiązanie ziarn w agregaty. Powstające agregaty drobnych ziarn są nazywane *flokulami*, które – mając znacznie większe rozmiary niż cząstki wyjściowe – opadają, pod wpływem sił grawitacyjnych, znacznie szybciej niż pojedyncze ziarna, na które działają siły dyspergujące Browna. Flokulantami są substancje polimerowe o łańcuchowej budowie cząsteczki, które są rozpuszczalne w wodzie, a ich masa molowa (g/mol) jest około miliona. Flokulanty stosuje się do przyspieszania opadania ziarn, polepszania filtracji, do wzbogacania rud i surowców (selektywna flokulacja) oraz jako modyfikator procesu flotacji.



Rys. 14.1. Poglądowy przebieg flokulacji

Dotychczas nie ustalono, co należy przyjąć za parametr główny flokulacji. Wydaje się, że na obecnym etapie rozumienia procesu flokulacji można uznać, że parametrem tym jest adsorpcja polimeru na powierzchni ziarn. Ponieważ adsorpcja polimeru zależy od jego ilości w zawieszynie, za miarę adsorpcji należy przyjąć adsorpcję przy takich

stężeniach flokulanta, przy których osiąga ona stały maksymalny poziom, czyli Γ_{plateau} (rys.14.2). Wybrane wartości Γ_{plateau} dla różnych układów podano w tabeli 14.1.



Rys. 14.2. Izotermy adsorpcji flokulanta na ziarnach mineralnych przy różnych pH roztworu na przykładzie układu kwas poliakrylowy–hematyt (według Drzymała i Fuerstenau, 1987)

Gdy nie ma adsorpcji polimeru, nie zachodzi także flokulacja, na przykład w układzie krzemionka w obecności poli(kwasu akrylowego) (tab. 14.1).

Tabela 14.1. Wartości Γ_{plateau} dla wybranych układów ziarno–flokulant–pH roztworu

Układ	Γ_{plateau} , mg/m ²	Źródło
Fe ₂ O ₃ –PAM–pH = 5,2	1,01	Drzymała i Fuerstenau, 1987
Fe ₂ O ₃ –PAM–pH = 9,3	0,62	Drzymała i Fuerstenau, 1987
SiO ₂ –PAM–pH = 4,0	~0,35	Drzymała i Fuerstenau, 1987
SiO ₂ –PAM–pH = 9,8	~0,15	Drzymała i Fuerstenau, 1987
Fe ₂ O ₃ –PAA–pH = 3,8	0,43	Gebhardt i Fuerstenau, 1983
Fe ₂ O ₃ –PAA–pH = 7,8	0,08	Gebhardt i Fuerstenau, 1983
TiO ₂ –PAA–pH = 4,2	0,08	Gebhardt i Fuerstenau, 1983
SiO ₂ –PAA–pH = 7,0	~0	Gebhardt i Fuerstenau, 1983
Fe ₂ O ₃ –PAAM–pH = 3,8	0,61	Drzymała i Fuerstenau, 1987
grafit–PEO–pH = 9,1	0,80	Gochin i współ., 1985
antracyt–PEO–pH = 9,1	0,75	Gochin i współ., 1985
SiO ₂ –PAA–pH = 9,8	~0,15	Drzymała i Fuerstenau, 1987

PAA – poli(kwas akrylowy), PAM – poliakryloamid, PAAM – polimer zawierający po połowie grup karboksylowych i amidowych, PEO – poli(tlenek etylenu).

14.2. Flokulanty

Flokulanty uzyskuje się z polimerowych produktów naturalnych albo przez ich modyfikację, albo w wyniku syntezy chemicznej. Naturalne flokulanty można wytworzyć ze skrobi, celulozy, chityny, białek i innych produktów naturalnych (Krishnan i Attia, 1988).

Skrobia jest białą bezpostaciową substancją. Ogrzewana w wodzie pęcznieje, tworząc krochmal. Jest węglowodanowym wielocukrem o wzorze $(C_6H_{10}O_5)_n$. Występuje w roślinach w postaci mikroskopijnych ziarenek, które w wodzie podczas ogrzewania rozwijają się i łączą ze sobą za pomocą mostków wodorowych poprzez grupy $-OH$. Najbogatszy w skrobię jest ryż, który zawiera jej około 80%, pszenica ma około 75% skrobi, a ziemniaki tylko 20%. Skrobia składa się z dwóch substancji: amylozy (~20%) i amylopektyny (~80%). Amyloza jest liniowym polimerem o łańcuchu zawierającym od 200 do 1000 jednostek glukozowych (D-glukozy) połączonych wiązaniami α -glikozydowymi. Amylopektyna jest polisacharydem o masie cząsteczkowej rzędu kilku milionów zawierającym ponad 1500 grup glukozowych, ale o budowie rozgałęzionej utworzonej przez połączenia pomiędzy węglami C-1 i C-6 jednostek glukozowych (tab. 14.2).

Celuloza jest także wielocukrem (polisacharydem) i węglowodanem o wzorze $(C_6H_{10}O_5)_n$. Celuloza, podobnie jak skrobia, składa się z długich łańcuchów jednostek D-glukozowych połączonych nie za pomocą wiązań α -glikozydowymi, jak w amylozie, lecz wiązaniami β -glikozydowymi (tab. 14.2). D-glukoza, podstawowy element zarówno celulozy, jak i skrobi, tworzy jedną z czterech struktur monosacharydowych o wzorze $C_6H_{12}O_6$. Pozostałe to D-mannoza, D-galaktoza oraz D-fruktoza. Dwie formy D-glukozy α i β nie różnią się strukturą, lecz konformacją, czyli ułożeniem w przestrzeni, gdyż grupy $-OH$ i $-H$ przy pierwszym węglu cząsteczki są obrócone o 180° (Leja, 1982). Ta niewielka różnica sprawia jednak, że właściwości obu substancji są różne. Celuloza jest głównym składnikiem włóknistej części roślin i drzew. W przemyśle zastosowanie znajdują takie pochodne celulozy, jak: azotan (materiały wybuchowe), octan (tworzywa sztuczne), ksantogienian (tekstylium), karboksymetyl (mineralurgia) i inne (hydroksypropyl, hydroksyetyl oraz metyloceluloza).

Galaktomanna to rozgałęziony polisacharyd składający się z D-galaktozy i D-mannozy. Występuje w niektórych roślinach, a produkty przemysłowe zawierające galaktomannę to guar, lokust, gumy naturalne oraz taro. Główne przemysłowe źródło guaru to nasiona *Cyamopsis tetragonolobus*, rośliny z okolic Morza Śródziemnego (zawierające go w bielmie nasiona). Jako flokulant stosuje się roztarte bielmo nasion dyspergowane w wodzie oraz w postaci pochodnych hydroksypropylo, hydroksyetylo, karboksymetylo, hydroksypropylo oraz jako guar kationowy.

Chityna jest naturalnym polimerem o wzorze $(C_8H_{13}O_5N)_n$, występującym jako jeden ze składników w szkieletach i pancerzach organizmów żywych oraz grzybów. Składa się z jednostek N-acetyloglukozaminy, która jest strukturalnie podobna do celulozy. Do celów praktycznych stosuje się chitosan, który jest rozpuszczalnym

w wodzie kationowym polisacharydem, otrzymywanym przez usuwanie z chityny niektórych grup funkcyjnych za pomocą alkaliów.

Tabela 14.2. Naturalne flokulanty polimerowe (według Krishnana i Attii, 1988)

Flokulant	Wzór
Skrobia: amyloza	
amylopektyna	
Celuloza	
Guar	
Chityna	
Alginiany	
Białka	

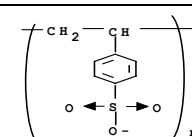
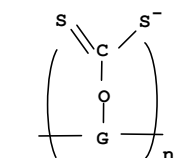
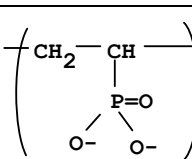
(zawierają także grupy -OH, -SO₃H oraz -NH₂)

Innym źródłem naturalnych polimerowych flokulantów są *algi*, posiadające grupy karboksylowe przyłączone do pierwszego węgla od grupy tlenowej w jednostce D-glukozy. Istnieją również cykliczne flokulanty o charakterze amfoterycznym.

Jeszcze inną grupę naturalnych substancji polimerowych stanowią *białka*, do których należą żelatyna, kazeina czy albumina (Fuerstenau i Urbina, 1988). Białka, inaczej proteiny, są polipetydami, w których reszty aminokwasowe są powiązane ze sobą wiązaniami peptydowymi (tab. 14.2). Białka są zbudowane z około dwudziestu różnych aminokwasów, a w różnych białkach kolejność ułożenia aminokwasów w łańcuchu jest inna. Ponieważ białka mają łańcuchy zbudowane z co najmniej 100 segmentów, w przyrodzie może występować praktycznie niezliczona ich ilość.

W mineralurgii, oprócz flokulantów naturalnych, zastosowanie znajdują flokulanty syntetyczne, które mogą mieć charakter anionowy, kationowy lub niejonowy. Typowe flokulanty należące do tych trzech grup podano w tabelach 14.3–14.5.

Tabela 14.3. Flokulanty anionowe

Rodzaj flokulanta	Nazwa flokulanta	Wzór flokulanta
Karboksylowe	kwas poliakrylowy i jego pochodne	$\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array} \right)_n$ $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{ itd.}$
Sulfonowe	polistyrenosulfoniany	
Ksantogenianowi	ksantogenian celulozy ksantogenian skrobi	 <p>G-OH oznacza D-glukozę w celulozie lub skrobi</p>
Fosfonowe	poliwinylofosfoniany	

Flokulanty otrzymuje się także przez polimeryzację dwóch lub więcej różnych monomerów. Polimery takie noszą nazwę *kopolimerów*. Mogą one mieć dwa różne

monomery położone w łańcuchu przemiennie lub zgrupowane blokami (kopolimer blokowy), a także przyczepione w odpowiednich miejscach (kopolimer szczypony).

Jeszcze inną grupę stanowią *polimery hydrofobowe*. Najczęściej są to przemiennie kopolimery styrenu i imidazolin, kationowych pochodnych aminometylowych akrylamidu i styrenu oraz kopolimeru aminometylowanego akrylamidu z hydrofobowymi monomerami, jak metylometakrylan.

Tabela 14.4. Flokulanty kationowe

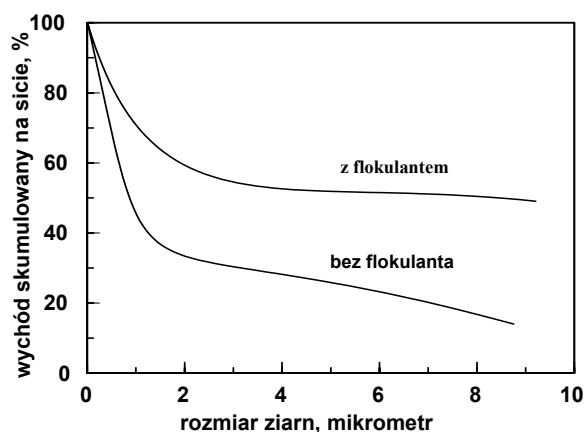
Rodzaj flokulanta	Nazwa flokulanta	Wzór flokulanta
Amoniowe	poli(chlorek etylenoimina)	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}^-}{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2} \right)_n$
	poli(chlorek N-metylo-4-winylo- pirydyny)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^- \right)_n$
	poli(chlorek 2-metakrylooxyetylo-trimetyloamoniowy)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^- \right)_n$
Sulfoniowe	poli(chlorek 2-akryloxy- etylo-dimetylosulfoniowy)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^- \right)_n$
Fosfoniowe	poli(chlorek glicydylo-tributylofosfoniowy)	$\left(\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{P}^+ \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{Bu} \quad \text{Bu} \quad \text{Bu} \end{array} \text{Cl}^- \right)_n$

Tabela 14.5. Flokulanty niejonowe

Rodzaj flokulanta	Nazwa flokulanta	Wzór flokulanta
Polialkohole	poli(alkohol winylowy)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$
Polieter	poli(tlenek etylenu)	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \right)_n$
Poliamidy	poliakrylamid	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}} \right)_n$
Policykliczne	poliwinylopirolidynon	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \right)_n$

14.3. Flokulacja

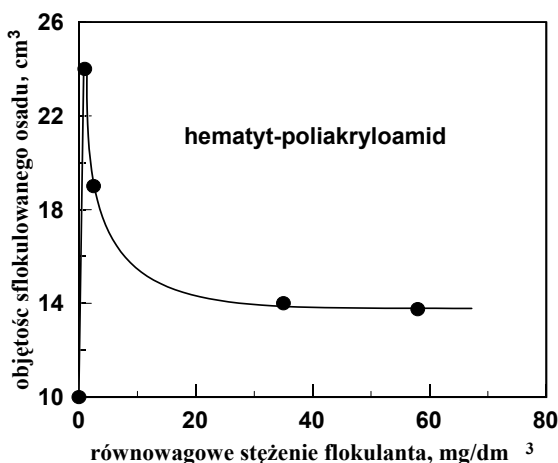
W wyniku flokulacji powstają agregaty ziarn, które – mając znacznie większą masę niż pojedyncze drobne koloidalne ziarna pierwotnej zawiesiny – nie podlegają już ruchom Browna, lecz siłom grawitacji i opadają na dno naczynia. Na rysunku 14.3 pokazano krzywe składu ziarnowego dla zawiesiny rudy boksytowej przed i po flokulacji.



Rys. 14.3. Krzywe składu ziarnowego przed i po flokulacji dla rudy boksytowej, bez flokulanta lub z hydrolizowanym polyakrylamidem (według Attii, 1982 oraz Yu i Attii, 1987)

Z rysunku można odczytać, że w obecności flokulanta wielkość ziarn staje się znacznie większa, gdyż wartości d_{50} dla zawiesiny bez i z flokulantem wynoszą odpowiednio 1 i 8 mikrometrów. Liczby te potwierdzają, że flokulacja powoduje znaczne zwiększenie rozmiaru ziarn.

Dzięki flokulacji poprawia się znacznie czas klarowania osadów, polepsza się również ich filtrowalność. Wynika to ze struktury sflokulowanych osadów, o budowie porowatej z licznymi kanałami, przez które może swobodniej przepływać woda. Na rysunku 14.4 pokazano, że objętość osadu w obecności polimerowego flokulanta początkowo silnie rośnie. Potem osad staje się bardziej zwężony, a przy większych ilościach flokulanta osiąga stałą objętość.



Rys. 14.4. Wpływ stężenia flokulanta na objętość sflokulowanego osadu (według Drzymały i Fuerstenaua, 1987)

Objętość sflokulowanego osadu zależy nie tylko od stężenia polimeru, ale i od pH roztworu (rys. 14.5). Kaolinit traktowany poliakryloamidem w zakresie pH, gdzie następuje najlepsza flokulacja, a więc przy pH około 7, zwiększa swoją objętość około dwukrotnie.

Należy jednak dodać, że duża porowatość osadu oznacza również zwiększoną wilgotność, co może być niepożądane dla osadów poddawanych innym procesom, zwłaszcza suszeniu.

Działanie polimerów opiera się na ich zdolności do adsorpcji na powierzchniach ciał stałych. Typową izotermę adsorpcji flokulanta, czyli przebieg adsorpcji przy stałej temperaturze od stężenia, pokazano już na rysunku 14.2 dla układu poli(kwas akrylowy)–hematyt. Izotermę adsorpcji dobrze sorbującego się flokulanta są bardzo charakterystyczne, gdyż adsorpcja od stężenia równowagowego flokulanta w roztworze rośnie bardzo gwałtownie, a następnie osiąga stały poziom, zwany *adsorpcją maksymalną* lub poziomem plateau. Oznacza to, że przy bardzo małych stężeniach flokulanta

zachodzi jego całkowita adsorpcja, następnie adsorpcja jest znaczna i wkrótce potem dalsza sorpcja ustaje. Adsorpcja maksymalna zależy od pH roztworu i może osiągać pewną maksymalną wartość $\Gamma_{\text{plateau max}}$. Według Hogga (1999) $\Gamma_{\text{plateau max}}$ można oszacować za pomocą równania

$$\Gamma_{\text{plateau max}} \approx \frac{24M_o}{N_A \xi^2 \beta^2 M^{0,18}}, \quad (14.1)$$

w którym:

M_o – masa cząsteczkowa meru,

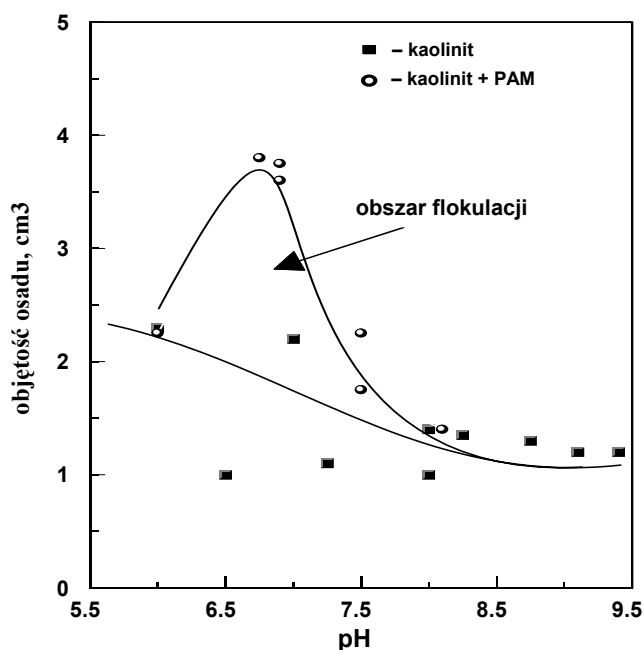
M – masa cząsteczkowa polimeru,

N_A – liczba Avogadra,

ξ – współczynnik proporcjonalności, wiążący długość cząsteczki polimeru z jej rozmiarem hydrodynamicznym,

β – efektywna długość wiązania w szkieletcie polimerowym.

Typowe wartości tych zmiennych dla poliakryloamidu wynoszą $M_o = 71$ g/mol, $M = 10^6$ g/mol, $\xi = 0,67 \div 0,875$, β kilka długości wiązania C–C.



Rys. 14.5. Zmiany objętości sflokulowanego osadu w wyniku dodania poliakryloamidu (PAM) (według Michaelsa i Morelosa, 1955)

Adsorpcję polimerów, z pewnym przybliżeniem, określa izoterma Langmuira, jeżeli potraktuje się każdy segment polimeru jako jednostkę zdolną do adsorpcji, możliwe to jest jednak tylko w obszarze stężeń bliskim plateau, podczas gdy najważniej-

szym obszarem sorpcji jest obszar niskich stężeń. Lepsze wyniki daje izoterma Simhy–Frischsa–Eiricha, zwana izotermą SFE (La Mer i Healy, 1963). Istnieje także możliwość opisu adsorpcji na podstawie rozważań probabilistycznych (Fleer, 1988).

Dzięki prawie całkowitej sorpcji flokulanta jego ilość potrzebna do flokulacji jest bardzo mała i wynosi zwykle tylko kilka ppm, czyli kilka części wagowych polimeru na milion części wagowych flokulowanego ciała stałego. Według Hogga (1999) adsorpcja polimerowego flokulanta na powierzchni ziarn nie jest procesem równowagowym, dlatego wymaga zupełnie innego podejścia w opisie. Zaproponował on uproszczony model, w którym częstość kolizji cząsteczek polimeru z ziarnem determinuje dystrybucję zaadsorbowanego polimeru na powierzchni, co wpływa na efektywność adhezji oraz flokulacji. Efektem tego modelu jest potwierdzenie, że w wyniku flokulacji otrzymuje się bimodalny rozkład wielkości flokuł. Pierwsze maksimum występuje dla ziarn niesfokulowanych i nieznacznie zagregowanych, a drugie dla ziarn silnie sfokulowanych. Kinetkę adsorpcji polimeru opisywał wcześniej Jankovics (Tewari 1981).

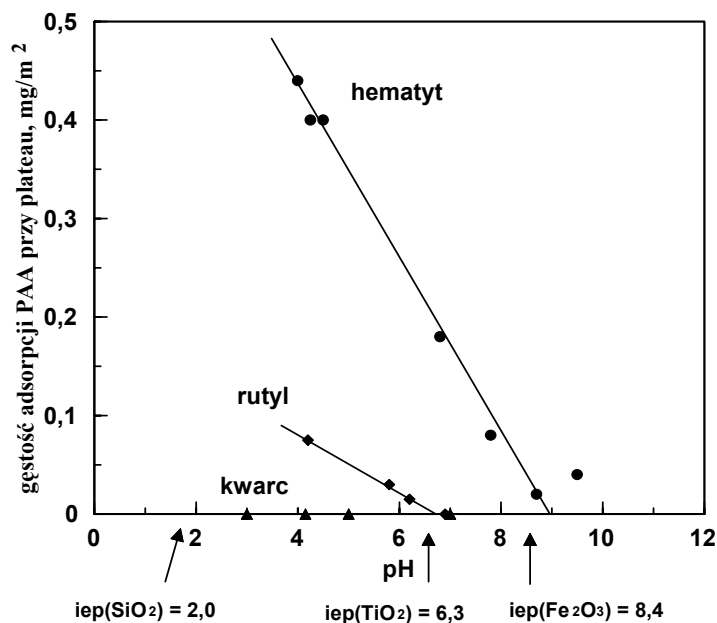
Przyłączanie polimeru do powierzchni mineralnej zachodzi dzięki typowym wiązaniom chemicznym, czyli jonowym, dyspersyjnym (van der Waalsa), kowalencyjnym, koordynacyjnym, wodorowym, hydrofobowym i ich kombinacji. Gdy o adsorpcji decyduje głównie wiązanie jednego rodzaju, wtedy izotermy adsorpcji, wyrażone w funkcji pH, a także zależność sorpcji przy plateau od pH, mają charakterystyczny przebieg. Na przykład adsorpcja kwasu poliakrylowego (PAA) na ziarnach mineralnych ma charakter elektrostatyczny, a sorpcja przy plateau zależy od iep. Na rysunku 14.6 pokazano, że adsorpcja anionowego PAA maleje ze wzrostem pH, gdyż dodatni ładunek elektryczny powierzchni także maleje z pH. Z rysunku tego wynika także, że na kwarcu adsorpcja jest znikoma, gdyż zarówno kwarc, jak i PAA są negatywnie naładowane praktycznie w całym zakresie pH. Z kolei adsorpcja hydrofobowych flokulantów zachodzi łatwo na powierzchniach hydrofobowych.

Poliakrylamid jest flokulantem niejonowym. Jego adsorpcja następuje głównie w wyniku powstawania wiązań wodorowych z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi typu $-\text{OH}_2^+$ i $-\text{OH}$ na powierzchni. Dlatego PAM jest mało selektywny i sorbuje się na wszystkich powierzchniach mineralnych, choć wielkość sorpcji może być różna na różnych minerałach. Adsorpcja PAM przy plateau nie zależy od iep ciała stałego, ale spada wraz ze wzrostem pH, w wyniku zmniejszania się liczby powierzchniowych grup $-\text{OH}_2^+$ zdolnych do utworzenia wiązania wodorowego.

Flokulanty kationowe nadają się do agregowania ujemnie naładowanych ziarn mineralnych w roztworze wodnym. Co ciekawe, flokulację powodują polimery kationowe zarówno o wysokim, jak i niskim ciężarze cząsteczkowym, podczas gdy dla innych polimerów konieczne jest użycie związków wysokocząsteczkowych. Według Attii (1988) wynika to z faktu, że kationowe polimery działają najpierw jako neutralizatory ładunku elektrycznego powierzchni, a następnie jako medium mostkujące.

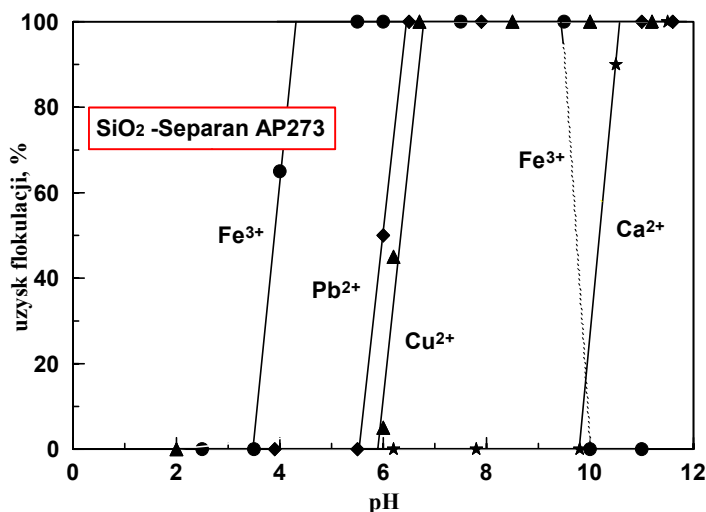
Adsorpcja flokulantów hydrofobowych zachodzi w wyniku oddziaływań hydrofobowych, dlatego nadają się one do flokulacji ziarn hydrofobowych. Flokulanty zawierające grupy ksantogenianowe mają tendencję do selektywnego wiązania z po-

wierzchniami mineralnymi, zwłaszcza siarczkami, zawierającymi jony metali ciężkich, z którymi tworzą wiązania kowalencyjne spolaryzowane lub koordynacyjne (Krishnan i Attia, 1988).



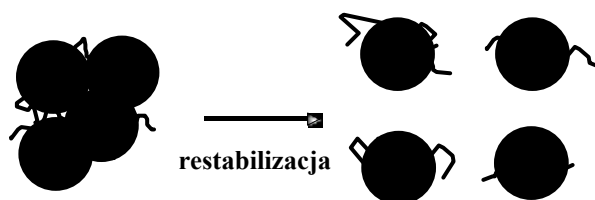
Rys. 14.6. Wpływ iep na adsorpcję maksymalną PAA odczytaną z plateau izotermy adsorpcji (według Gebhardta i Fuerstenaua, 1983)

Z przedstawionych rozważań wynika, że flokulanty mogą mieć złożony mechanizm adsorpcji, dlatego nie można bez doświadczeń poprawnie dobrać flokulanta do zawiesiny, którą chce się flokulować. Badania takie są niezbędne również dlatego, że substancje mineralne ulegają aktywacji jonami metali, które mogą pochodzić zarówno z minerałów poddawanych flokulacji, jak i z wody przemysłowej. Jako przykład aktywacji, czyli zabrudzenia się powierzchni, może służyć kwarc. Minerale nie ulega flokulacji w obecności poli(kwasu akrylowego), jednakże w obecności hydrolizujących kationów łatwo flokuluje przy charakterystycznym dla każdego hydrolizującego kationu pH (rys. 14.7). Według Fuerstenaua i Palmera (1976) aktywacja ta zbiega się z obszarem pH dominacji stężeniowej jednohydroksokompleksu $[Me^{II}(OH)^+]$ danego metalu. Aktywacji ziarn można zapobiec przez dodawanie do układów flokulacyjnych odpowiednich odczynników. Dlatego większość procesów flokulacji z udziałem kwarcu wymaga stosowania odpowiednich odczynników, które przed flokulacją usuwają z jego powierzchni zaadsorbowane jony. W środowisku alkalicznym najlepszymi środkami „piorącymi” są krzemian sodu lub węglan sodu, a w środowisku kwaśnym – kwasy, zwłaszcza HF. Można również użyć związków kompleksujących, jak na przykład wersenianu sodu (EDTA).



Rys. 14.7. Wpływ pH na uzysk sflokulowanej krzemionki za pomocą anionowego flokulanta w obecności 10^{-3} M KNO_3 i $5 \cdot 10^{-4}$ M soli hydrolizujących metali (według Drzymały i Fuerstenaua, 1981)

Wiązania pomiędzy polimerem i powierzchnią mineralną mają różną trwałość. W niektórych przypadkach, zwłaszcza przy energicznym mieszaniu zawiesiny, może nastąpić zerwanie wiązań i ich odnowienie, ale na powierzchni tego samego ziarna. Wtedy zanika flokulacja, a ziarna ulegają dyspersji. Proces ten nazywa się restabilizacją zawiesiny lub *stabilizacją steryczną* (rys. 14.8). Stabilizacja steryczna następuje także wtedy, gdy ciężar cząsteczkowy polimeru jest za mały, a łańcuchy za krótkie do flokulacji.



Rys. 14.8. Restabilizacja sflokulowanego osadu w wyniku rozerwania połączenia polimer–ziarno, a następnie ponownej adsorpcji polimeru, ale na tym samym ziarnie

Flokulanty mogą być stosowane do flokulacji ziarn drobnych przed ich zagęszczeniem w osadnikach, do zagęszczania odpadów dla szybkiego odzyskiwania wody, w celu ponownego jej użycia, oraz do klarowania wody oddawanej z powrotem do środowiska.

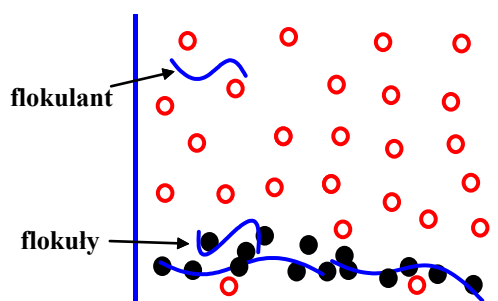
Listę producentów flokulantów i ich nazwy można znaleźć w publikacji Lewellyna i Avotinsa (1988) oraz w innych pracach.

14.4. Flokulacja selektywna

Ponieważ adsorpcja polimerów może być różna na różnych minerałach, zjawisko to można wykorzystać do rozdzielenia drobnych ziarn, czyli *flokulacji selektywnej*, w wyniku której uzyskuje się osiadające flokuły oraz zawiesinę pozostałych ziarn (rys. 14.9). Flokuły od niesflokulowanego materiału rozdziela się przez dekantację (zlewanie), syfonowanie lub wylew z różnych poziomów zbiornika. Proces selektywnej flokulacji składa się zwykle z czterech podprocesów:

- ▼ przygotowanie materiału do flokulacji (dyspergowanie ziarn, regulacja pH, deaktywacja ziarn itp.),
- ▼ selektywna adsorpcja flokulanta,
- ▼ tworzenie i kondycjonowanie flokuł,
- ▼ separacja flokuł od materiału niesflokulowanego.

W wielu publikacjach wyrażany jest pogląd, że przed flokulacją zawiesina musi być poddana stabilizacji, czyli całkowitemu zdyspergowaniu. W tym celu stosuje się różne dyspersanty, które opisano w rozdziale o flotacji. Nie jest to zawsze prawdą, gdyż w niektórych układach selektywna flokulacja nie musi być poprzedzona pełną dyspersją zawiesiny. Przykładem może być selektywna flokulacja hematytu z syntetycznej mieszaniny z kwarcem. Hematyt w zakresie pH 4–9 nie jest stabilny, gdyż ulega koagulacji, a kwarc wraz z nim ulega heterokoagulacji. Dodatek PAA powoduje selektywną flokulację hematytu, a w miarę mieszania zawiesiny w roztworze pojawia się zdyspergowany kwarc.



Rys. 14.9. Sелеktywna flokulacja

W literaturze istnieje olbrzymia liczba prac oryginalnych i przeglądowych na temat selektywnej flokulacji. Zainteresowanie tą metodą wynika z faktu, że w procesach mineralurgicznych produkuje się duże ilości drobnych ziarn, które z reguły odrzuca się jako odpady. Sелеktywna flokulacja, ze względu na swoją specyfikę, nadaje się do wzbogacania drobnych ziarn. Atrakcyjność tej metody polega również na tym, że do procesu dodaje się bardzo niewielką ilość flokulanta, zwykle kilka ppm. Wadą metody jest natomiast to, że zawiesina nie może być zbyt zagęszczona. Największy problem

stanowi jednak w wielu przypadkach stosunkowo małą selektywność procesu, często wynikająca z łatwej aktywacji powierzchni mineralnych obcymi jonami metali, inną wadą jest też duża wilgotność flokuł.

W literaturze (np. Kisziszewa-Dimitrowa i Stojew, 1987) opisano wiele zastosowań selektywnej flokulacji do wzbogacania rud i surowców w skali laboratoryjnej, ale tylko nieliczne znalazły zastosowanie w praktyce (Attia, 1982). Jednym z nich jest selektywna flokulacja takonitów kwarcowych (ruda żelaza), stosowana w zakładzie Tilden Plant w stanie Michigan, prowadzonym przez firmę Cleveland Cliffs z Cleveland, Ohio, USA. Proces ten polega na wykorzystaniu flokulacji do selektywnego odszlamiania rudy z kwarcu. Zawiesinę rudy traktuje się hydrolizowaną skrobią, która flokuje minerały żelaza (głównie hematyt), a ziarna kwarcu usuwa się z zawiesiny przez dekantację, pozostały kwarc natomiast przez flotację kwarcu za pomocą amin. Proces odbywa się w środowisku alkalicznym w obecności Na_2CO_3 oraz krzemianu sodu jako regulatora procesu.

Drugi przykład to przeróbka sylwinitu w zakładzie Saskatchewan Plant przez firmę Cominco w Kanadzie. Ruda ta zawiera, oprócz sylwinitu (KCl), od 4,5 do 8% zanieczyszczeń w postaci: dolomitu, hematytu, kwarcu, kaolinitu, illitu, chlorytu i anhydrytu. Zanieczyszczenia są poddawane flokulacji za pomocą niejonowego poliakryloamidu, a następnie są one flotowane za pomocą kationowego kolektora Aero870 (Yu i Attia, 1987). Inny przykład to kaolin wzbogacany w USA przez Theile Kaolin Company w stanie Georgia. Flokulacja jest tam stosowana do usuwania z kaolinu barwnych zanieczyszczeń w postaci anatazu oraz innych minerałów tytanu i żelaza.

Inne zastosowania flokulacji, na przykład dla surowców boraksowych, berylowych, piasków cyrkonu, fosforytów opisano w pracy Richardsona i Lawrence'a (1988).

Literatura

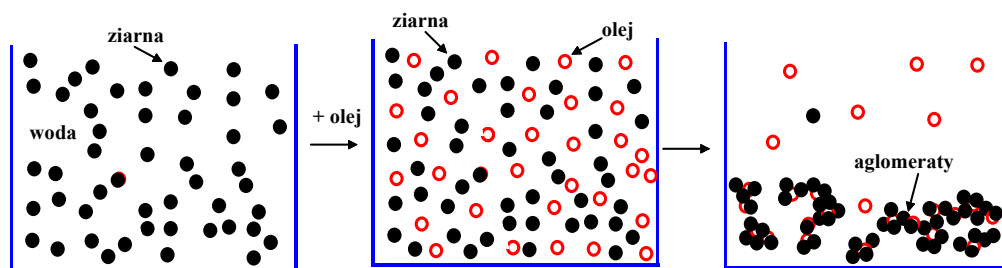
- Attia Y.A., 1982. *Selective flocculation: state of the art review*, SME-AIME 111th Annual Meeting, Dallas, Preprint SME 81-360, 1–17.
- Drzymała J., Fuerstenau D.W., 1981. *Selective flocculation of hematite in the hematite-quartz-ferric ion-polyacrylic acid system*. Part 1. *Activation and deactivation of quartz*, Inter. J. Mineral Processing, 8, 265–277.
- Drzymała J., Fuerstenau D.W., 1987. *Adsorption of polyacrylamide, partially hydrolized polyacrylamide and polyacrylic acid on ferric oxide and silica*, in: *Flocculation in biotechnology and separation systems*, Y. Attia (ed.), 28–42.
- Fleer G.J., 1988. *Adsorption of polymers*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactants Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, N.Y., 105–158.
- Fuerstenau D.W., Urbina R.H., 1988. *Flotation fundamentals*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactants Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, N.Y., 1–38.

- Fuerstenau M.C., Palmer B. R., 1976. *Anionic flotation of oxides and silicates*, in: M.C. Fuerstenau (ed.), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, AIME, New York, Chap. 7, 148–196.
- Gebhardt J.E., Fuersternau D.W., 1983. *Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces*, *Colloids and Surfaces*, 7, 221–231.
- Gochin R.J., Lekili M., Shergold H.L., 1985. *The mechanism of flocculation of coal particles by polyethyleneoxide*, *Coal Preparation*, 2, 19–33.
- Hogg R., 1999. *The role of polymer adsorption kinetics in flocculation*, *Colloids Surfaces A – Phys. Eng. Aspects*, 146, 253–263.
- Kisztiszewa-Dimitrowa R., Stojew S.M., 1987. *Flokulacja selektywna*, Śląsk, Katowice, 1–103.
- Krishnan S.V., Attia Y.A., 1988. *Polymeric flocculants*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactants Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, N.Y., 485–518.
- La Mer V.K., Healy T.W., 1963. *Adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface*, *Review of Pure and Applied Chemistry*, 13, 112–133.
- Leja J., 1982. *Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York.
- Lewellyn M.E., Avotins P.V., 1988. *Dewatering/Filtering Aids*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactants Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, N.Y., 559–578.
- Michaels A.S., Morelos O., 1955. *Polyelectrolyte adsorption by kaolinite*, *Industrial and Eng. Chem.*, 47, 1801–1809.
- Richardson P.F., Lawrence J.C., 1988. *Industrial Coagulants and Flocculants*, in: *Reagents in mineral technology*, Surfactants Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, N.Y., 519–558.
- Tewari P.H., 1981. *Adsorption of polyacrylamide and sulfonated polyacrylamide on Na-kaolinite*, in: *Adsorption from aqueous solutions*, Plenum, London, 143–162.
- Yu S., Attia Y.A., 1987. *Review of selective flocculation in mineral separations, partially hydrolyzed polyacrylamide and polyacrylic acid on ferric oxide and silica*, in: *Flocculation in biotechnology and separation systems*, Y. Attia (ed.), 601–635.

15. Aglomeracja olejowa

15.1. Podstawy procesu

Aglomeracja olejowa polega na łączeniu się ziarn mineralnych z kropelkami cieczy nie mieszającymi się z wodą (rys. 15.1). Aglomerację olejową prowadzi się najczęściej w ten sposób, że do wodnej zawiesiny ziarn dodaje się olej, a intensywne mieszanie prowadzi do ich dyspergowania. Jednocześnie zderzanie ziarn i kropelek oleju powoduje powstawanie *aglomeratów olejowych*. Zatrzymanie mieszania sprawia, że aglomeraty opadają w wodzie znacznie szybciej, niż ziarna nie zagregowane. Aglomeraty wydziela się z zawiesiny przez dekantację, syfonowanie lub przesiewanie. Najczęściej stosuje się przesiewanie przez sito.

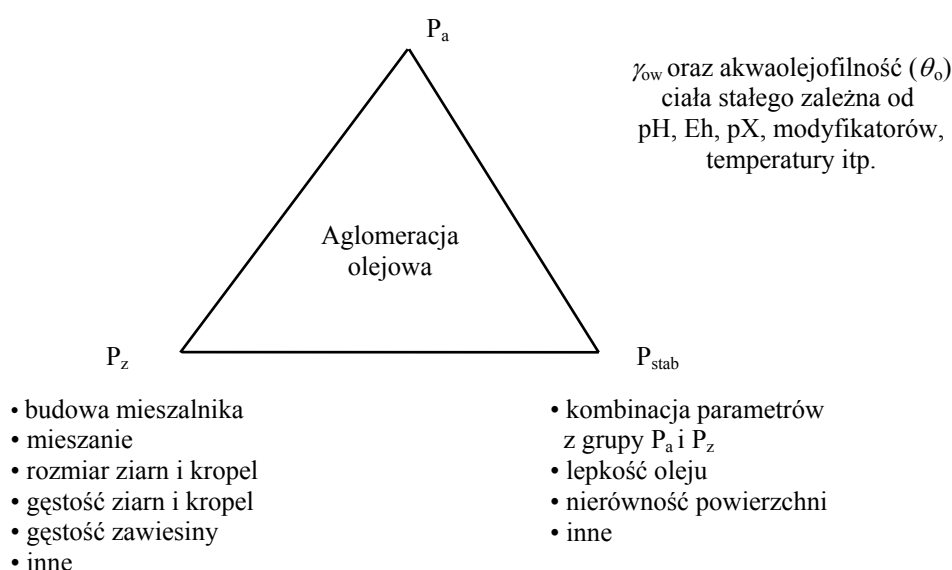


Rys. 15.1. Aglomeracja olejowa

Mechanizm procesu aglomeracji olejowej nie jest do końca poznany, a jego złożoność wynika z faktu, że na aglomerację olejową wpływa znaczna liczba parametrów. Podobnie jak flotację, aglomerację olejową ogólnie można opisać za pomocą prawdopodobieństwa procesów cząstkowych. Prawdopodobieństwo aglomeracji olejowej zależy od prawdopodobieństwa zderzenia ziarna z kroplą oleju P_z , prawdopodobieństwa utworzenia trwałego agregatu ziarno–kropla oleju P_a , a także prawdopodobieństwa stabilności agregatu ziarno–kropla oleju P_{stab} .

$$P = P_z P_a P_{stab} \quad (15.1)$$

Także czynniki wpływające na aglomerację olejową można pogrupować na parametry decydujące o zderzeniach ziarn i kropeł oleju, parametry odpowiedzialne za ich adhezję i czynniki wpływające na stabilność aglomeratów olejowych (rys. 15.2). Należy jednak pamiętać, że układ aglomeracyjny jest interaktywny, ponieważ niektóre parametry wpływają na więcej niż jeden podproces aglomeracyjny, a inne są kombinacją różnych parametrów lub są od siebie zależne, dlatego na rysunku 15.2, obrazującym parametry wpływające na aglomerację olejową, proces pokazano w postaci trójkąta. Podobny opis procesów separacji jako systemów interakcyjnych wcześniej zaproponował Klimpel (1988), który podzielił parametry na maszynowe, operacyjne i chemiczne.



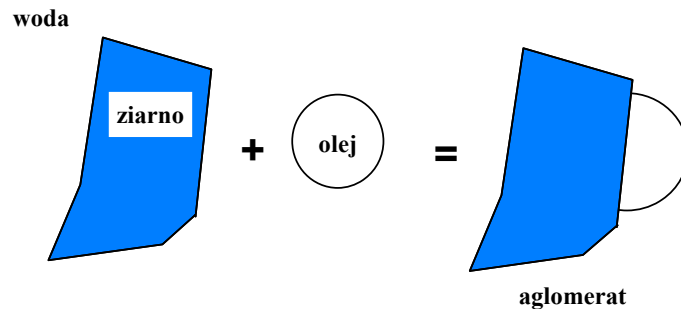
Rys. 15.2. Proces aglomeracji olejowej jako układ interaktywny

Podane na rysunku 15.2 parametry wpływają na takie elementy aglomeracji, jak: szybkość aglomeracji, fizyczny kształt aglomeratów, selektywność procesu czy też jego koszt. Najważniejszym parametrem aglomeracji olejowej są właściwości granic fazowych, i wynikają one z natury ziarn i oleju. Inne parametry, szczególnie z grupy P_z , można łatwo regulować. Wpływ właściwości granic fazowych bardziej szczegółowo pokazano w następnym podrozdziale.

15.2. Termodynamika aglomeracji olejowej

Agglomeracja olejowa jest procesem fizykochemicznym i dlatego można ją zapisać w formie reakcji

ziarno (w wodzie) + kropla oleju (w wodzie) = aglomerat ziarno–olej (w wodzie), (15.2)
co obrazowo pokazano na rysunku 15.3.



Rys. 15.3. Powstawanie aglomeratu w wyniku adhezji kropli oleju do powierzchni ziarna

W wyniku zajścia tego procesu tworzy się nowa jednostkowa (np. 1 cm^2) powierzchnia kontaktu ziarno–olej, kosztem zaniku jednostkowej powierzchni ziarno–woda i jednostkowej powierzchni olej–woda. Procesowi temu towarzyszą zmiany potencjału termodynamicznego. proces aglomeracji olejowej można zatem opisać jako proces termodynamiczny związany ze zmianą potencjału termodynamicznego Gibbsa (ΔG_{agl})

$$\Delta G_{\text{agl}} = \gamma_{\text{so}} - \gamma_{\text{sw}} - \gamma_{\text{ow}}, \quad (15.3)$$

gdzie:

- s – ciało stałe,
- o – olej,
- w – woda,
- γ_{so} – energia międzyfazowa ciało stałe–olej,
- γ_{sw} – energia międzyfazowa ciało stałe–woda,
- γ_{ow} – energia międzyfazowa olej–woda.

Ponieważ wartości γ_{sw} i γ_{so} są trudne do wyznaczenia, rozwiązanie równania (15.3) wymaga połączenia go z równaniem Younga

$$\gamma_{\text{sw}} = \gamma_{\text{so}} + \gamma_{\text{ow}} \cos \theta_o, \quad (15.4)$$

którego graficzną postać dla prostego układu ziarno–kropla oleju–woda oraz dla aglomeratu ziarno–olej pokazano na rysunku 15.4.

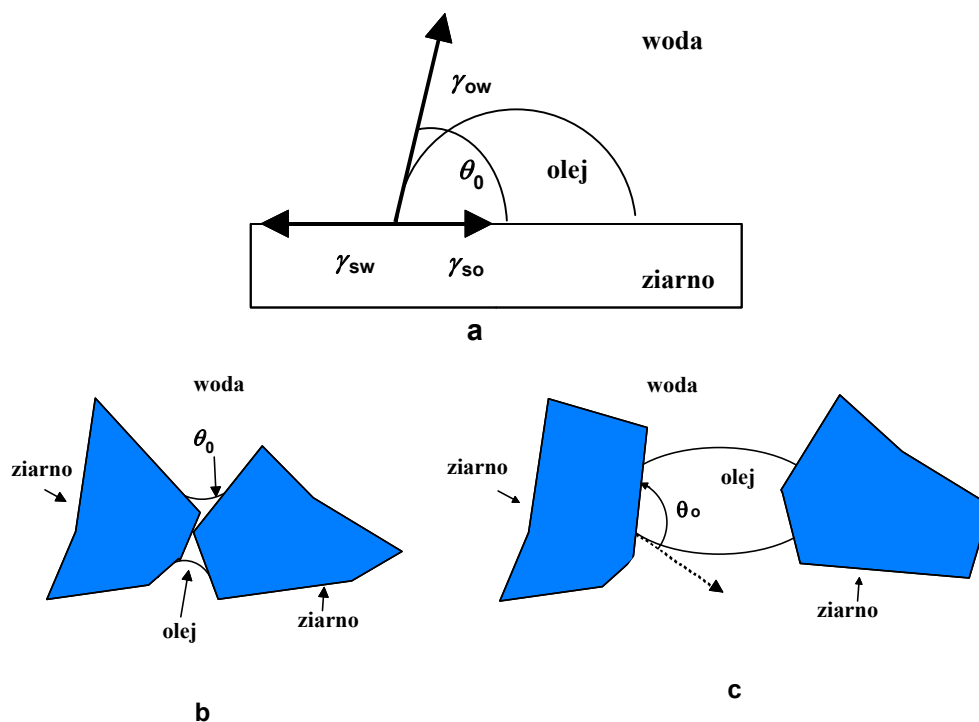
Połączenie równań (15.3) i (15.4) daje zależność

$$\Delta G_{\text{agl}} = -\gamma_{\text{ow}} (\cos \theta_o + 1), \quad (15.5)$$

gdzie θ_o jest kątem zwilżania w układzie ciało stałe–woda–olej, mierzonym przez fazę olejową (rys. 15.4a).

Równanie (15.5) określa termodynamikę aglomeracji olejowej dla wyidealizowanego przypadku pokazanego na rysunku 15.4a. Zależność ta wskazuje, że głównymi

parametrami aglomeracji olejowej są θ_0 i γ_{ow} . Równanie to można zastosować do przybliżonego opisu procesu aglomeracji.



Rys. 15.4. Układ ciało stałe–kropla oleju–woda: a – graficzna reprezentacja równania Younga dla układu ziarno–kropla oleju–woda z równowagowym kątem zwilżania mierzonym przez fazę olejową, b – aglomerat, gdy $\theta_0 < 90^\circ$, c – aglomerat, gdy $\theta_0 > 90^\circ$

Bardziej szczegółowe rozważania termodynamiczne dotyczące aglomeracji olejowej z tworzeniem się mostków olejowych i z uwzględnieniem rozmiaru sferycznych ziarn oraz kropeł, a także kształtu mostka olejowego pomiędzy ziarnami prowadzi do znacznie bardziej skomplikowanych zależności. Na przykład obliczenia Jaquesa i współ. (1979) wykazały, że ΔG_{agl} ma postać

$$\Delta G_{agl} = \gamma_{ow} [F_1(\psi_1, \theta_0) - \cos \theta_0(1 - \cos \psi_1) - n^2], \quad (15.6)$$

gdzie:

$F_1(\psi_1, \theta_0)$ – funkcja opisująca powierzchnię mostka olejowego,

n – stosunek promieni kropli oleju i ziarna sferycznego,

ψ_1 – kąt charakteryzujący rozmiar mostka olejowego.

Wielkości te można obliczyć za pomocą dodatkowych równań i założeń podanych w pracy Jaquesa i współ. (1979). Jeszcze inne podejścia do przybliżonego określania ΔG_{agl} proponują Keller (1984) oraz Keller i Burry (1987).

Zgodnie z równaniem (15.4) o kącie zwilżania θ_0 decyduje stan energetyczny trzech granic fazowych występujących w agregacie olejowym utworzonym przez ziarna ciała stałego i krople oleju zanurzonego w wodzie. Dla podkreślenia faktu, że jest to zdolność do łączenia się ziarn z olejem w obecności wody, stan ten za Yangiem i Drzymałą (1986) będzie nazywany *akwaolejofilnością*, a jego miarą będzie kąt zwilżania θ_0 . Termin ten wprowadza się dla odróżnienia go od hydrofilności i hydrofobowości, które dotyczą układu ciało stałe–ciecz–gaz.

Tabela 15.1. Oleje aglomeracyjne, ich napięcie powierzchniowe γ_0 , międzyfazowe z wodą γ_{ow} , stężenie połowicznej aglomeracji c_{r50} i entalpia swobodna aglomeracji ΔG_{agl} węgla No. 2 Gas Seam Peabody

Nr	Olej	γ_0	γ_{ow}	c_{r50}	ΔG_{agl} , mN/m
1	2	3	4	5	6
1	Pentan	17,30	51,06	1,45	-64,13
2	Heksan	18,49	51,10	1,10	-64,97
3	Heptan	20,30	51,10	0,94	-66,07
4	Dekan	23,90	51,10	0,65	-67,89
5	Heksadekan	26,35	51,22	0,26	-69,01
6	Olej parafinowy	30,1	51,41	0,099	-70,45
7	2-metylopentan	18,41	48,90	0,84	-62,72
8	2,2-dimetylobutan	16,18	49,70	0,68	-61,96
9	2,3-dimetylobutan	17,43	49,80	0,55	-62,96
10	Skwalan	29,2	52,30	0,18	-71,07
11	1-okten	21,76	46,51	1,40	-62,37
12	1-tetradeken	26,80	47,77	0,58	-65,73
13	1-oktadeken	28,49	47,20	0,36	-65,74
14	Kwas heksanowy	27,0	5,8	60	-23,83
15	Kwas heptanowy	28,3	7,0	19	-25,48
16	Kwas oktanowy	28,3	8,5	6,0	-26,98
17	1-butanol	24,6	1,8	500	-18,89
18	1-pentanol	23,78	4,6	135	-20,93
19	1-heksanol	26,21	6,6	35	-24,34
20	1-heptanol	24,50	7,7	12	-24,75
21	1-oktanol	27,53	8,1	5	-26,32
22	Benzen	28,85	35,0	12	-53,66
23	Toluen	28,50	36,1	4,7	-54,65
24	Etylobenzen	29,2	38,4	2,2	-57,17

1	2	3	4	5	6
25	Propylobenzen	28,99	39,6	1,75	-58,30
26	Tetralina	35,44	27,8	1,2	-
27	Cyklopentan	22,61	-	2,0	-
28	Cykloheksan	25,50	50,0	0,75	-67,46
29	Cykloheptan	27,84	-	0,60	-
30	Metylocykloheksan	23,85	41,9	0,80	-58,66
31	Propylocykloheksan	26,33	-	0,60	-
32	Metylocyklopentan	22,3	-	0,80	-
33	Etylocyklopentan	24,9	-	0,80	-
34	Chlorek metylenu	26,52	28,3	70	-46,15
35	Chloroform	27,14	31,6	25	-49,68
36	Czterochlorek węgla	26,95	45,0	3,5	-63,02
37	Cykloheksen	26,78	44,2	0,75	-62,16
38	Bromoform	41,53	40,9	7,5	-62,06
39	Chlorek etylenu	24,15	28,4	37	-45,30
40	Bromek etylenu	38,37	36,5	12	-57,28
41	Bromek etylu	24,15	31,20	20,4	-48,10
42	Jodek etylu	29,4	40,0	11,5	-58,83
43	Kwas oleinowy	32,5	15,7	0,55	-35,37
44	Tert-chlorek butylu	19,60	23,75	150	-38,31
45	Butylonitryl	28,10	10,40	235	-28,81
46	Tetrachloroetylen	31,70	47,5	2,5	-66,97

Równania (15.5) i (15.6) wskazują, że parametrami decydującymi o aglomeracji olejowej są γ_{ow} oraz θ_0 . Drzymała i Wheelock (1990) dokonali weryfikacji stosowności równania (15.5) do opisu aglomeracji olejowej, a jednocześnie zbadali, które oleje są najlepsze do aglomeracji węgla. Aglomeracji poddano amerykański węgiel No. 2 Gas Seam Peabody, stosując różne ciecze organiczne i mierząc mętność układu w zależności od ilości dodanego oleju. W eksperymentach tych mętność zawiesiny malała od pewnej stałej wartości przy braku oleju, aż do bardzo małych wartości przy pełnej aglomeracji. Jako wskaźnika aglomeracji użyto wyrażenia $c_{\tau 50}$, czyli stężenia oleju niezbędnego do spadku początkowej mętności zawiesiny o połowę, zwanego stężeniem połowicznej aglomeracji. Uzyskane wartości $c_{\tau 50}$ oraz rodzaje stosowanych olejów podano w tabeli 15.1.

W tabeli 15.1 podano również wartości ΔG_{agl} , które można obliczyć za pomocą równania (15.5) i pomiarowe wartości kąta zwilżania θ_0 oraz γ_{ow} . Z powodu jednak

trudności z pomiarem i interpretacją θ_o , obliczeń ΔG_{agl} dokonano na podstawie równania Younga (15.4) i zależności Fowkesa (1964), w myśl której energia międzyfazowa wybranej granicy faz jest sumą energii powierzchniowych składników tworzących obszar międzyfazowy, pomniejszoną o oddziaływania dyspersyjne $\sqrt[2]{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ i pozostałe oddziaływania X

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \sqrt[2]{\gamma_1^d \gamma_2^d} - X, \quad (15.7)$$

gdzie:

- 1 i 2 – liczby oznaczające fazy (np. 1 to olej, 2 to ciało stałe),
 γ_1^d i γ_2^d – tzw. składowe dyspersyjne energii powierzchniowej.

W rozpatrywanym tutaj przypadku równanie Fowkesa ma postać

$$\gamma_{so} = \gamma_s + \gamma_o - \sqrt[2]{\gamma_s^d \gamma_o^d} - X. \quad (15.8)$$

Z kolei za γ_{sw} w wyrażeniu Younga (15.4) można wprowadzić równanie Younga dla układu ciało stałe–woda–powietrze

$$\gamma_{sw} = \gamma_s - \gamma_w \cos \theta_w, \quad (15.9)$$

w którym:

- γ_s – energia powierzchniowa ciała stałego,
 γ_w – napięcie powierzchniowe wody wynoszące 72,8 mN/m,
 θ_w – kąt zwilżania ciała stałego wodą, mierzony przez fazę wodną.

Ostatecznie otrzymuje się wyrażenie na potencjał termodynamiczny Gibbsa dla aglomeracji olejowej w postaci

$$\Delta G_{agl} = \gamma_o - \gamma_{ow} - \sqrt[2]{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \gamma_w \cos \theta_w - X. \quad (15.10)$$

Po dalszych założeniach:

- a) X jest bliskie zeru, gdyż hydrofobowe ciała bardzo słabo oddziałują siłami niedispersyjnymi,
 b) $\gamma_w \cos \theta_w$ badanego węgla wynosi 28,44 mN/m, gdyż jego $\theta_w = 67^\circ$, a $\gamma_w = 72,8 \text{ mN/m} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$,
 c) γ_s^d dla badanego węgla, jak i dla większości węgla bitumicznych, wynosi 50 mN/m (Good et al., 1990),
 d) dla olejów $\gamma_o^d \approx \gamma_o$,

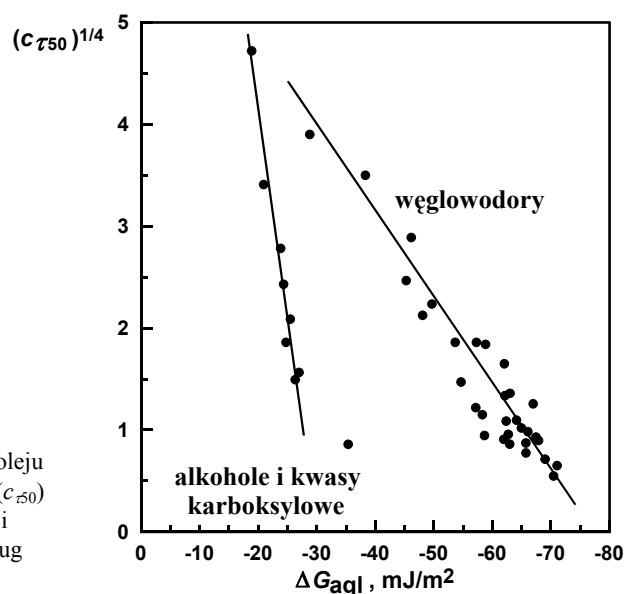
otrzymuje się przybliżone wyrażenie na zmianę entalpii swobodnej aglomeracji w formie zależności

$$\Delta G_{agl} \cong \gamma_o - \gamma_{ow} - \sqrt[2]{50\gamma_o} + 28,44, \text{ mN/m lub mJ/m}^2. \quad (15.11)$$

Obliczone wartości ΔG_{agl} podano w tabeli 15.1.

Zależność pomiędzy ilością oleju niezbędną do połowicznej aglomeracji $c_{\tau 50}$ a potencjałem termodynamicznym aglomeracji ΔG_{agl} dla węgla No. 2 Gas Seam Peabody poddawanego aglomeracji olejami pokazanymi w tabeli 15.1 przedstawiono na rysun-

ku 15.5. Z rysunku tego wynika, że zachodzi dobra korelacja między aglomeracją ($c_{\tau 50}$) a $\Delta G_{\text{agl}} = -\gamma_{\text{ow}} (\cos \theta_0 + 1)$. Istnienie tej korelacji potwierdza, że głównymi parametrami aglomeracji olejowej są akwaolejofilność θ_0 oraz γ_{ow} . Z porównania rys. 15.5 z tabelą 15.1 wynika, że najlepsze do aglomeracji olejowej są węglowodory alifatyczne o dużym napięciu powierzchniowym, a gorsze są węglowodory aromatyczne, takie jak toluen czy benzen. Najmniej efektywnymi olejami są pochodne węglowodorowe z grupami funkcyjnymi (butyronitryl, chlorek metylenu). Alkohole i kwasy tłuszczowe tworzą własną linię korelacyjną, gdyż są związkami powierzchniowo czynnymi, które obniżają napięcie powierzchniowe wody, a kąt zwilżania θ_w może w ich obecności spadać do zera. Uwzględnienie tego faktu tylko nieznacznie może zmienić wartość ΔG_{agl} , gdyż w wyrażeniu $\gamma_w \cos \theta_0$ wartość γ_w maleje, a $\cos \theta_0$ rośnie. Wtedy całe wyrażenie nie ulega znacznym zmianom. Oznacza to, że alkohole i kwasy tworzą z powierzchnią węgla wiązania, prawdopodobnie wodorowe.



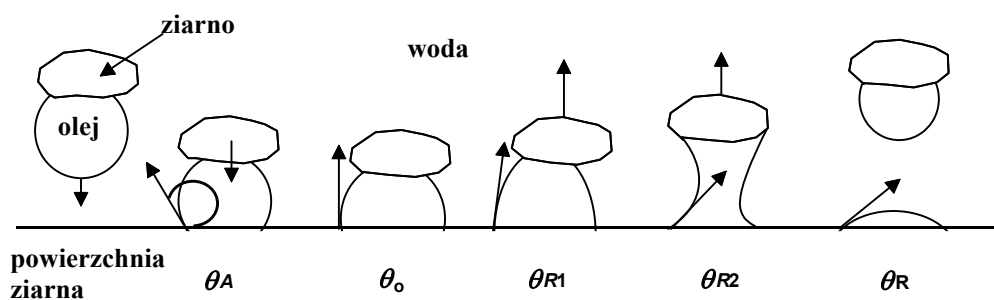
Rys. 15.5. Korelacja pomiędzy dawką oleju potrzebną do połowicznej aglomeracji ($c_{\tau 50}$) oraz entalpii swobodnej aglomeracji olejowej ΔG_{agl} , którą obliczono według równania (15.10)

Fakt, że o aglomeracji olejowej decyduje parametr $\Delta G_{\text{agl}} = -\gamma_{\text{ow}} (\cos \theta_0 + 1)$, który jest tym bardziej ujemny, im lepsza jest aglomeracja, wyklucza sugestie innych autorów, że o aglomeracji olejowej decyduje tylko napięcie międzyfazowe γ_{ow} (Keller i Burry, 1987; Laskowski, 1992) czy też oleje o niskiej gęstości (Capes, 1979).

Brak korelacji między aglomeracją olejową i wieloma pojedynczymi parametrami wykazał Labuschagne (1986a). Dodatkowym argumentem, że o aglomeracji olejowej decydują dwa parametry, tj. akwaolejofilność θ_0 i napięcie międzyfazowe olej–woda γ_{ow} jest mechanizm procesu, opisany w jednym z następujących podrozdziałów.

15.3. Akwaolejofilność układów aglomeracyjnych

Jak już podano poprzednio, o aglomeracji olejowej decydują dwa parametry, tj. akwaolejofilność θ_0 oraz γ_{ow} . Wartości napięcia międzyfazowego γ_{ow} dla większości cieczy są łatwo dostępne z literatury lub można je wyznaczać eksperymentalnie. Więcej trudności przysparza pomiar kąta zwilżania θ_0 . Wynika to z istnienia znacznej *histerazy* (rys. 15.6) związanej z heterogenicznością energetyczną powierzchni, jej nierównościami oraz sposobem przygotowania do pomiaru, a także z rodzajem stosowanej metody pomiaru. Różnica kątów zwilżania mierzonych dla postępującej i cofającej się kropli oleju może wynosić nawet 80°. Pokazano to w tabeli 15.2, w której podano przykładowe wartości kąta zwilżania zarówno dla postępującej, jak i cofającej się kropli oleju dla dwóch węgla. Z kolei w tabeli 15.3 podano „równowagowe” kąty zwilżania i wartości cofających się kątów oleju dla polskich węgla, zmierzone przez Jańczuka i Białopiotrowicza (1988).



Rys. 15.6. Histeraza kątów zwilżania ciał stałych olejem w wodzie:

θ_A – kąt postępującego oleju, θ_0 – hipotetyczny kąt równowagowy,

θ_{R1} , θ_{R2} – pośrednie kąty cofającego się oleju, θ_R – kąt cofający oleju

Tabela 15.2. Kąty zwilżania dla postępującego oleju θ_A , dla cofającego się oleju θ_R , średni $\theta_{0\text{sr}}$ oraz ich rozpiętość $\Delta\theta$ w układzie węgiel–kropla heptanu–woda. Kąt zwilżania mierzono przez fazę olejową (Drzymała i Wheelock, 1990)

Węgiel	θ_A	θ_R	$\theta_{0\text{sr}} = (\theta_A + \theta_R)/2$	$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$
Upper Freeport	$123^\circ \pm 6^\circ$	$44^\circ \pm 8^\circ$	$\sim 84^\circ \pm 40^\circ$	79°
Pittsburgh #8	$135^\circ \pm 2^\circ$	$55^\circ \pm 2^\circ$	$\sim 95^\circ \pm 40^\circ$	80°

Prawdziwy kąt zwilżania, zwany równowagowym, który powinno się stosować przy korzystaniu z równań typu Younga (15.4) znajduje się gdzieś pomiędzy postępującym i cofającym się kątem zwilżania. Dlatego Leja (1982) uważa, że kąt zwilżania jest jedynie wskaźnikiem, a jego pomiar powinien odbywać się w seriach, identyczną techniką w danej serii.

Tabela 15.3. „Równowagowy” kąt zwilżania $\theta_{0 \min}$ oraz cofający oleju $\theta_{0 \max}$ w układzie węgiel–kropla wody–oktan mierzone poprzez fazę olejową. Kąt $\theta_{0 \min}$ mierzony przez delikatne położenie kropli, zaś $\theta_{0 \max}$ podczas docisku kropli (pomiar i oznaczenia według Jańczuka i Białopiotrowicza, 1988)

Typ węgla	$\theta_{0 \min}$	$\theta_{0 \max}$
31,1	70,1°	36,9°
31,2	68,9°	36,3°
32,2	65,6°	35,1°
33	67,0°	33,6°
34	62,7°	33,9°
35	63,0°	33,1°

Akwaolejofilność, czyli kąt zwilżania ciał olejami w wodzie, jest zróżnicowana. Dla teflonu kąt zwilżania, mierzony jako „równowagowy”, wynosi około 19° (Jańczuk i Chibowski, 1983). Średnie wartości kąta, wynoszące od 40° do 80°, mają siarka, grafit i węgiel. Największe kąty zwilżania mają ciała hydrofilne, takie jak: kwarc, kalcyt czy celuloza, a ich kąt zwilżania jest większy niż 90°. Przykładowe wartości kątów zwilżania dla różnych substancji w wodzie zwilżanych heksadekanem podano w tabeli 15.4. Należy odnotować, że do tej pory nie odkryto substancji całkowicie akwaolejofilnych, na których kropla oleju w wodzie rozpląwałaby się, tworząc $\theta_0 = 0$, ani całkowicie akwaolejofobowych z kątem zwilżania 180°. Stany te można prawdopodobnie osiągnąć dzięki odpowiednim substancjom modyfikującym, zwłaszcza surfaktantom.

Tabela 15.4. Kąt zwilżania θ_0 w układzie ciało stałe–olej (heksadekan)–woda mierzony przez fazę olejową

Ciało stałe	θ_0	Źródło
Teflon	19,5°	Jańczuk i Chibowski, 1983
Siarka	38°	Jańczuk i Chibowski, 1983
Grafit	45°	Drzymała i Wheelock, 1988
Grafit	47°	Jańczuk i Chibowski, 1983
Węgiel (Upper Freeport)	68°*	Good i Keller, 1989
Węgiel (Illinois #6)	75°	Drzymała i Wheelock, 1988
Pleksyglas	75–90°	El-Shimi i Goddard, 1974
Piryt	105°	Drzymała i Wheelock, 1988
Celuloza	120°	Hamilton, 1972
Kwarc	165°	Drzymała i Wheelock, 1988
Nylon	170°	El-Shimi i Goddard, 1974

*Wartość obliczona jako średnia ważona miejsc alifatycznych, aromatycznych i skały płonnej (tab. 15.6).

Rodzaj oleju ma wpływ na kąt zwilżania. W tabeli 15.5 pokazano, że dla węglowodorów alifatycznych akwaolejofilność wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha w węglowodorze. Na przykład dla grafitu kąt zwilżania heptanem wynosi 69° , a heksadekanem 47° .

Tabela 15.5. Kąt zwilżania θ_0 w układzie grafit–kropla oleju–woda (dane Jańczuka i Chibowskiego, 1983)

Olej	Grafit	Siarka
1	2	3
Heksan	69°	56°
Heptan	62°	$50,5^\circ$
Oktan	$59,5^\circ$	49°
Nonan	58°	46°
Dekan	$57,5^\circ$	43°
Undekan	$57,5^\circ$	40°
Dodekan	$55,5^\circ$	37°
Tridecan	54°	$36,5^\circ$
Tetradekan	52°	39°
Pentadekan	48°	37°
Heksadekan	47°	38°

Precyzyjny pomiar akwaolejofilności węgla jest trudny, gdyż mają one miejsca alifatyczne, aromatyczne oraz wtrącenia skały płonnej, które charakteryzują się różnymi kątami zwilżania wynoszącymi odpowiednio 32° , 62° i 103° (tab. 15.6). Obliczone z tych liczb średnie kąty zwilżania są zgodne z pomiarowymi kątami zwilżania dla podobnych węgla, co wynika z tabeli 15.4.

Tabela 15.6. Populacja miejsc alifatycznych ($\theta_0 = 32^\circ$), aromatycznych ($\theta_0 = 62^\circ$) i skały płonnej ($\theta_0 = 103^\circ$) dla różnych węgla. Kąt mierzony przez fazę olejową, którą był dekan (dane z pracy Gooda i Kellera, 1989)

Węgiel	Typ**	$\theta_0 = 32^\circ$ % miejsc	$\theta_0 = 62^\circ$ % miejsc	$\theta_0 = 103^\circ$ % miejsc	θ_0 (uśredniony*)
Blue Gem	HvBb	22	48	30	$67,7^\circ$
Upper Freeport	Mvb	25	42	33	$68,3^\circ$
Taggart	HvBb	18	52	30	$68,9^\circ$
Illinois #6	HvCb	28	33	39	$69,6^\circ$

* Średnia ważona.

** Typ węgla według klasyfikacji amerykańskiej.

W celu doboru odpowiedniego oleju do aglomeracji wybranej substancji najlepiej obliczyć szacunkowe wartości ΔG_{agl} za pomocą równania (15.9), gdyż aglomeracja olejowa jest tym lepsza, im bardziej ujemna jest wartość ΔG_{agl} . W obliczeniach można przyjąć, że wyrażenie $\gamma_w \cos \theta_w - X$ jest stałe, ale należy znać wartość składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_o^d rozpatrywanej substancji. Obliczeń takich stosunkowo łatwo dokonać dla węgli. W tabeli 15.7 podano obliczone wartości ΔG_{agl} dla wybranych olejów za pomocą równania (15.9) przy założeniu, że dla hipotetycznego węgla $\gamma_w \cos \theta_w - X$ wynosi 100 mN/m, a jego $\gamma_o^d = 50$ mN/m, gdyż większość węgla posiada γ_o^d równe 50 mN/m (Good i współ., 1990). W obliczeniach uwzględniono również fakt, że niektóre oleje mają różne wartości γ_o^d i γ_o , a dane te zaczerpnięto z pracy Kloubka (1987).

W tabeli 15.7 oleje uszeregowano według rosnących (bezwzględnie malejących) wartości ΔG_{agl} , czyli malejących zdolności do aglomeracji. W tabeli tej podano również wartości kątów zwilżania obliczonych według zależności

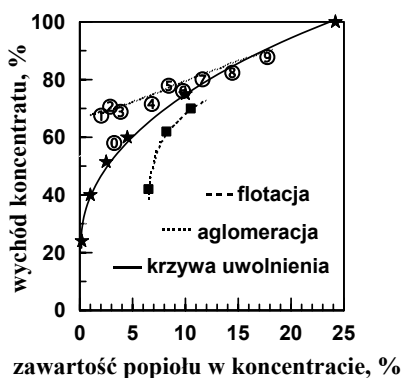
$$\Delta G_{\text{agl}} = -\gamma_{\text{ow}} (\cos \theta_o + 1).$$

Tabela 15.7. Oleje uszeregowane według ΔG_{agl} , czyli według malejącej zdolności do aglomeracji węgla kamiennych. θ_o oraz ΔG_{agl} są względne i obliczono je według założeń opisanych w tekście

Olej	γ_{ow}	γ_o	γ_o^d	$\cos \theta_o$	θ_o	ΔG_{agl}
Heksadekan	51,1	27,6	27,6	0,382	68	-70,60
n-dekan	51,2	23,9	23,9	0,352	69	-69,24
Cykloheksan	50,2	25,5	25,5	0,373	68	-68,91
n-oktan	50,8	21,8	21,8	0,335	70	-67,83
n heptan	50,2	20,4	20,4	0,324	71	-66,47
n-heksan	51,1	18,4	18,4	0,295	73	-66,16
CCl_4	45,0	26,9	26,9	0,428	65	-64,25
n-pentan	49,0	15,8	15,8	0,270	74	-62,21
Etylobenzen	38,4	29,2	27,8	0,473	62	-56,57
Chlorobenzen	37,4	33,6	31,8	0,507	60	-56,36
o-ksylen	36,1	30,1	28,0	0,486	61	-53,63
Toluen	36,1	28,5	26,5	0,474	62	-53,20
Benzen	35,1	28,9	26,5	0,476	62	-51,80
Eter dwu(2-chloroetylowy)	28,4	42,8	36,2	0,531	58	-43,49
o-nitrotoluen	27,2	41,5	34,2	0,515	59	-41,20
Nitrobenzen	25,7	43,9	35,2	0,498	60	-38,50
Etanotiol	26,1	23,2	15,8	0,223	77	-31,91

15.4. Selektywna aglomeracja olejowa

Aglomerację olejową można zastosować do selektywnego rozdziału minerałów i substancji, szczególnie do wzbogacania węgla. Selektywna aglomeracja węgla polega na agregacji jego części palnych i usuwaniu minerałów popiołotwórczych, które nie ulegają aglomeracji. Aglomeracja olejowa zachodzi dzięki znacznej akwaolejofilności węgla oraz słabej akwaolejofilności minerałów popiołotwórczych. Pośrednią akwaolejofilność ma piryt, inny składnik węgla. Dlatego często nie udaje się go usunąć z węgla, w zadowalającym stopniu, bez zastosowania specjalnych organicznych depresorów lub alkalicznych regulatorów pH (Drzymała i Wheelock, 1992; 1994, Capes, i współ., 1971). Nie jest również możliwe usunięcie z węgla siarki organicznej, gdyż jest ona związana z substancją węglową. Na podstawie danych Killmeyera (1985) na rysunku 15.7 porównano krzywe wzbogacania węgla metodą aglomeracji olejowej z innymi metodami. Z porównania wynika, że najlepszy rozdział węgla od składników płonnych uzyskuje się dzięki aglomeracji olejowej. Szczególnie dobre wyniki rozdziału uzyskuje się, gdy węgiel zawiera minerały gliniaste. Jeszcze lepsze odpopielenie osiąga się dla węgla zmielonych do około 10 mikrometrów (Jacobsen i współ., 1990), a nawet 1 mikrometra (Capes, 1984). Tak głębokie mielenie zapewnia pełniejsze uwolnienie skały płonnej od substancji węglowej i dlatego odpopielenie większości węgla za pomocą aglomeracji olejowej jest odwrotnie proporcjonalne do uziarnienia nadawy (Capes, 1984).



Rys. 15.7. Porównanie wyników wzbogacania węgla metodą aglomeracji olejowej i trzystopniowej flotacji z krzywą uwolnienia otrzymaną metodą grawitacyjno-wirówkową w cieczach ciężkich (*float-sink*). Najlepsze wyniki osiąga się za pomocą aglomeracji olejowej. Krzywa uwolnienia odnosi się do klasy -0,6 mm. Numery oznaczają różne odmiany aglomeracji olejowej, w tym: NRCC, Otisca T-process, Dow Solvent, Licado i flotacja aglomeracyjna (dane liczbowe pochodzą z pracy Killmeyera, 1985)

Próby zastosowania aglomeracji olejowej do wzbogacania węgla podejmowane były od wielu lat, a historia aglomeracji olejowej do roku 1980 jest opisana w przeglądowej pracy Mehotry i współ. (1983). Prawdopodobnie pierwsza próba zastosowania aglomeracji olejowej do wzbogacania węgla to proces o nazwie Trent zaproponowany przez Cattermola w 1903 roku (Luis, 1909; Ralston, 1922). W tym klasycznym procesie stosowano około 30% wag. oleju w stosunku do masy węgla. Aglomerację

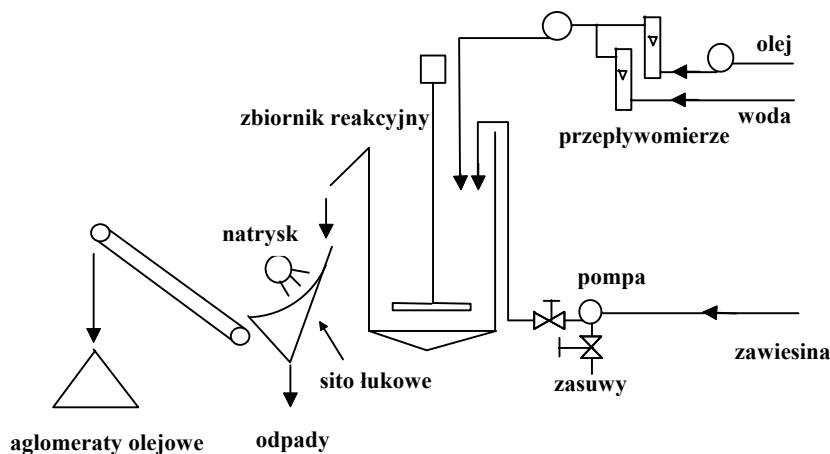
prowadzono w zbiorniku z mieszadłem, a uzyskane aglomeraty wydzielano na sicie o rozmiarze oczek 0,15 mm.

W 1952 roku pojawił się proces Convertol (Müschborn, 1952), w którym zastosowano mniej oleju, bo 3–15% wagowego, a uzyskane drobne aglomeraty wydzielano w specjalnych wirówkach. Później Reerink i współ. (1956) zaproponowali usprawnienie mieszania. Z kolei proces Shell (Mondrina i Logman, 1959) przewidywał emulgowanie oleju przed wprowadzeniem go do mieszaniny reakcyjnej, co pozwalało na zmniejszenie jego zużycia. W procesie NRCC (National Research Council of Canada), rozwijanym od 1960 roku (Sirianni i współ., 1969) do dzisiaj, aglomeraty poddaje się dalszej przeróbce w celu uzyskania *aglomeratów sferycznych*, a czasem *peletyzacji*, czyli grudkowania w powietrzu, w specjalnych urządzeniach. Istnieje wiele modyfikacji aglomeracji olejowej, w tym: LoMAg (Messer, 1968), S.P.S. (Brown i współ., 1969), Olifloc (Blankmeister, 1976), T-process (Keller i Burry, 1990), Licado (Chi i współ., 1989) oraz aglomeracja w rurociągach (Brown i współ., 1980). Licado jest procesem, w którym węgiel aglomerowany jest nadmiarem ciekłego CO₂ i gromadzi się w górnej ciekłej fazie CO₂, podczas gdy skała płonna opada do dolnej fazy wodnej. Aby utrzymać dwutlenek węgla w formie cieczy, proces ten odbywa się pod ciśnieniem. W T-procesie węgiel poddaje się aglomeracji olejowej za pomocą pentanu, który odzyskuje się na końcu procesu, po odparowaniu z aglomeratów i kondensacji.

Duży wkład w rozwój aglomeracji olejowej wniosły prace finansowane przez National Research Council of Canada i prowadzone przez Puddingtona i współ. (Puddington i Sparks, 1975), kontynuowane przez Capesa i współ. (np. Capes i Jonasson, 1989) oraz Ignasiaka (Pawlak i współ., 1990). Efektem prac NRCC były aglomeracja sferyczna, zwana także procesem Puddingtona, różne modyfikacje aglomeracji olejowej, np. współaglomeracja węgla z kamieniem wapiennym, w celu obniżenia zawartości siarki w gazach po spaleniu węgla (Majid i współ., 1990) oraz aglomeracja węgla w rurociągach podczas przesyłania go na duże odległości. Istnieje wiele patentów dotyczących aglomeracji olejowej węgla (Keller i Burry, 1988 i lista podanych tam patentów do 1982 roku).

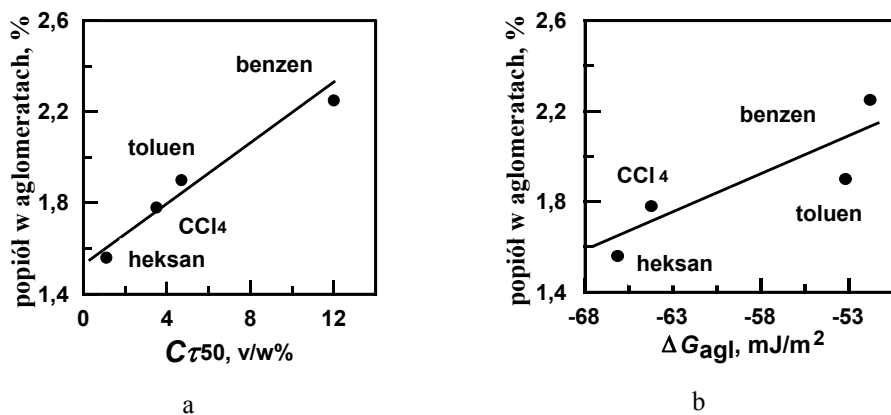
Typowy schemat aglomeracji olejowej przedstawiono na rysunku 15.8. Inne schematy można znaleźć w pracy przeglądowej Mehotry i współ. (1983).

Nieliczne systematyczne badania selektywności rozdziału za pomocą aglomeracji olejowej sugerują, że najlepszy rozdział uzyskuje się po zastosowaniu węglowodorów alifatycznych (rys. 15.9a i b). Gorszej jakości koncentraty węglowe uzyskuje się po zastosowaniu chlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych (CCl₄). Najwięcej popiołu zawierają koncentraty uzyskiwane w wyniku aglomeracji olejowej z węglowodorami aromatycznymi (Keller i Burry, 1987). Na rysunku 15.9a skorelowano zawartości popiołu w aglomeratach węglowych, zaczerpnięte z pracy Kellera i Burry'ego (1987), z dawką tego oleju niezbędną do połowicznej aglomeracji węgla (z pracy Drzymały i Wheelocka, 1989). Z kolei na rysunku 15.9b skorelowano te same



Rys 15.8. Typowy schemat wzbogacania węgla za pomocą aglomeracji olejowej (Armstrong, 1978).
Inne podane są w pracy Mehotry i współ. (1983)

zawartości popiołu z wartościami ΔG_{agl} aglomeracji, zaczerpniętymi z tabeli 15.7. Dobra korelacja pomiędzy tymi wielkościami wskazuje, że oleje o dużej zdolności do aglomeracji substancji węglowej są jednocześnie najbardziej selektywne w usuwaniu składników popiołotwórczych. Sugeruje to, że o selektywności aglomeracji decyduje różnica wartości ΔG_{agl} aglomeracji rozdzielanych składników.



Rys. 15.9. Korelacje pomiędzy zawartością popiołu w suchych aglomeratach otrzymanych z różnymi olejami a dawką oleju niezbędną do połowicznej aglomeracji (a) lub potencjałem termodynamicznym aglomeracji (b).

Źródło: zawartości popiołu – Keller i Burry (1987),
wartości $c_{\tau 50}$ – Drzymała i Wheelock (1989), ΔG_{agl} – tabela 15.7

Agglomerację węgla o niskiej akwaolejofilności można prowadzić w obecności kwasu oleinowego (Abdelrahman i Brookes, 1997), który podnosi jego powinowac-

two do oleju. Substancje hydrofobizujące stosuje się również do wzbogacania materiałów niewęglowych za pomocą aglomeracji olejowej. Jako substancje hydrofobizujące mogą być użyte niektóre surfaktanty, ale należy uważać, aby nie obniżały one zanadto napięcia międzyfazowego γ_{ow} . W takim przypadku aglomeracja olejowa zanika, a kąt zwilżania może osiągać wartości bliskie 180° (Kao, 1988/89; Menon i Wasan, 1988). Zjawisko obniżania γ_{ow} wykorzystuje się do usuwania olejów z powierzchni ciał stałych, tak jak to się czyni w procesie *prania*.

Aglomerację olejową można zastosować do wzbogacania najróżniejszych rud i surowców, a także do usuwania olejowych zanieczyszczeń z gleby (Szymocha i współ., 1996). W tabeli 15.8 podano przykłady aglomeracji olejowej w zastosowaniu do substancji niewęglowych.

Tabela 15.8. Zastosowanie aglomeracji olejowej do selektywnej i nieselektywnej aglomeracji materiałów niewęglowych

Material wzbogacany	Substancja hydrofobizująca–olej	Modyfikator	Uwagi	Źródło
1	2	3	4	5
Al_2O_3	dodecylosulfonian–oleje paraf., benzen	pH	pH aglomeracji <7,8, $\theta_0 < 90^\circ$	Kaviridis i współ., 1981
$(Fe,Mn)WO_4 + SiO_2$	oleinian sodu–olej napędowy	pH, $FeCl_3$	agl. wolframitu przy pH 7,3	Wei i współ., 1986
SnO_2 i $SnO_2 + SiO_2$	*/izo-oktan	pH	agl. SnO_2 , pH < iep = 3,9**	Allen i Veal, 1988
$(Fe,Mn)WO_4$	kwasy olejowy–izo-oktan	pH	agl. wolframitu, pH = 6–10	Kelsall i Marinakis, 1984
$(Fe,Mn)WO_4 + SiO_2$	dodecyloamina–izo-oktan	pH	agl. wolframitu, pH = 2–4	Kelsall i Pitt, 1987
$CaCO_3$	oleinian sodu	–	agl. sferyczna, gdy $\theta < 90^\circ$	Kawashima i współ., 1986
$ZnS + CaCO_3$ (+ grafit)	ksantogenian butylowy– –nitrobenzen	$CuSO_4$	agl. ZnS pH = 7–8	Farnard i współ., 1961
$Fe_3O_4 + SiO_2$	oleinian sodu–n-heptan		aglomeracja Fe_3O_4	Drzymała, 1994
$Fe_3O_4 + SiO_2$	kwasy olejowy(HOI)– –n-heptan		aglomeracja Fe_3O_4	Drzymała, 1994
Ruda żelaza z apatytem	HOI i olej talowy–oleje naftowe		agl. minerałów Ca, pH = 10	Sirianni i współ., 1968
Ruda żelaza	kwasy olejowy–nafta	pH, Na_2SiO_3	pH = 8,5	Uwadiale, 1990

1	2	3	4	5
Odpad flot. BaSO ₄ + CaCO ₃ + SiO ₂	kwasy tłuszczowe, inne–oleje lekkie		agl. barytu, pH = 10,2	Meadus i Puddington, 1973
CaCO ₃ , BaSO ₄ , Fe ₂ O ₃ , CuO, inne	oleinian sodu–heptan			Sadowski, 1997
CaCO ₃ , BaSO ₄	dodecylosiarczan sodu (SDS)–heptan		kalcyt wymaga Ca(SDS) ₂	Sadowski, 1997

* Sól czterosodowa N-oktadecylo 1,2 dikarboksyetylosulfobursztynianu.

** Za dużo surfaktanta niszczy aglomeraty.

Na wzbogacanie metodą aglomeracji olejowej ma wpływ pH roztworu wodnego. Labuschagne (1986b) na podstawie wyników badań wykazał, że obowiązują tutaj takie same prawa, jak we flotacji i innych procesach opartych na zjawiskach powierzchniowych.

Najlepszą aglomerację (uzysk) aglomerowanej substancji obserwuje się przy pH_{iep}. Dla węgla pH_{iep} leży zwykle w zakresie pH od 2 do 4. Odchodzenie od pH_{iep} powoduje pogorszenie się aglomeracji, chociaż dla wielu węgla spadek aglomeracji nie jest znaczący. Właściwości elektryczne, charakteryzowane przez pH_{iep} mają również wpływ na szybkość aglomeracji. Czas aglomeracji jest najkrótszy w pobliżu pH_{iep}. Od tej wartości pH, aż do pH około 8, czas potrzebny do aglomeracji wydłuża się (Labuschagne, 1986b), ale potem staje się znowu coraz krótszy, szczególnie przy pH 11–12 (Papushin i współ., 1984), gdyż potencjał dzeta w tym zakresie pH również maleje.

pH wpływa również na selektywność aglomeracji węgla. pH_{iep} większości węgla, olejów i skały płonnej są podobne i znajdują się w zakresie pH od 2 do 4. W tym zakresie pH ładunek elektryczny jest niski i ziarna mają tendencję do koagulacji oraz heterokoagulacji. Dlatego selektywność rozdziału przy tych wartościach pH nie jest optymalna. Najlepszą selektywność osiąga się w obszarze alkalicznym, gdzie skała płonna ma duży ujemny powierzchniowy ładunek elektryczny i jest dobrze zdyspergowana (Lai i współ., 1989). Nie dotyczy to jednak wszystkich węgla. Dla niektórych z nich obserwuje się odwrotną zależność, tzn. spadek odpopielenia wraz pH powyżej pH_{iep} (Labuschagne, 1986b). Może to wynikać z innych właściwości skały płonnej. Należy zauważyć, że dokonana tutaj analiza selektywności procesu na podstawie danych Lai i jego współ. (1989) oraz Labuschagne'a (1986b) jest niepełna, gdyż autorzy nie zamieścili pełnych danych do sporządzenia krzywych wzbogacania, które dałyby dokładniejszą odpowiedź na pytanie, jak pH wpływa na selektywność aglomeracji olejowej węgla.

Ilość oleju wpływa na odzysk aglomeratów olejowych na sicie. Nie wpływa to jednak na selektywność wzbogacania, szczególnie węgla, gdyż punkty pomiarowe z reguły tworzą jedną krzywą wzbogacania. Dobór krzywej wzbogacania do oceny

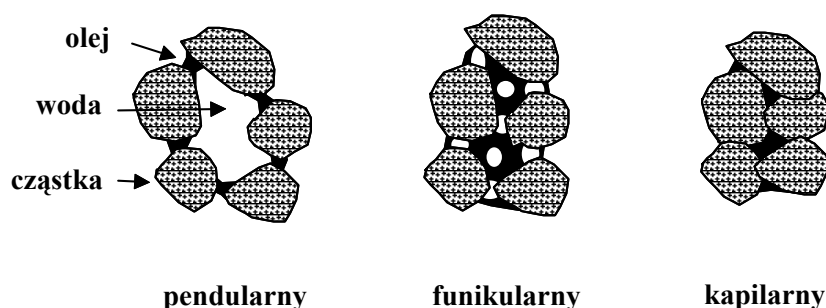
selektywności aglomeracji olejowej zależy od specyfiki układu i upodobań sporządzającego krzywe. Dobre dla węgla są krzywe wzbogacania Fuerstenaua w formie uzysku węgla w koncentracji od uzysku popiołu w odpadzie oraz krzywe Henry'ego podające wychód koncentratu węglowego od zawartości popiołu w koncentracji (rys. 15.7). Mniej przydatne są krzywe Mayera, gdyż są bardzo płaskie, chyba że sporządzi się je w układzie uzysk popiołu w koncentracji od wychodu tego koncentratu.

15.5. Mechanizm aglomeracji olejowej

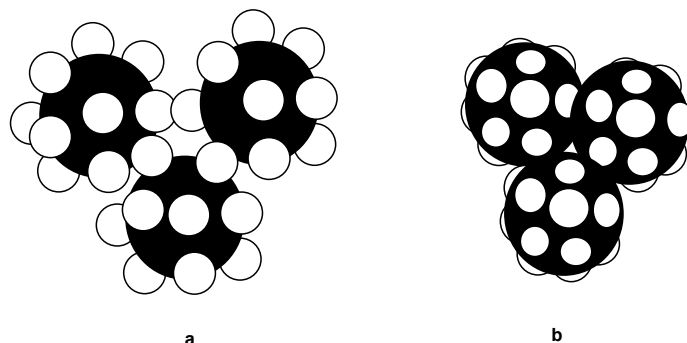
Fizyczna postać aglomeratów, ich gęstość, zawartość wilgoci, sferyczność czy wytrzymałość mechaniczna, najbardziej zależą od akwaolejofilności układu ciało stałe–olej–woda, ilości oleju oraz hydrodynamiki procesu (intensywność i czas mieszania). Wyróżnia się trzy stany aglomeratów (rys. 15.10).

Stan pendularny charakteryzuje się tym, że między ziarnami tworzą się mostki olejowe, które łączą ziarna w agregaty, zwane *flokulami olejowymi*. Zwiększanie ilości oleju, a także intensywne mieszanie mogą zwiększać upakowanie aglomeratów, dlatego w aglomeratach zaczynają ilościowo dominować mostki wodne. Ten stan aglomeracyjny nazywa się *funikularnym*. W stanie *kapilarnym* nie ma już żadnych mostków, gdyż ziarna zlepione są tylko olejem. Dalsze dodawanie do układu oleju powoduje powstawanie odrębnej fazy olejowej zawierającej w sobie ziarna o znacznej akwaolejofilności ($\theta_0 < 90^\circ$), a w fazie wodnej pozostają ziarna o wartości $\theta_0 \gg 90^\circ$.

Inną postać mają agregaty olej–ziarno, gdy ziarna są mniejsze niż krople olejowe. Mamy wtedy do czynienia z tzw. *stabilizowanymi emulsjami*. Postać stabilizowanych emulsji zależy od akwaolejofilności ziarn (rys. 15.11). Gdy $\theta_0 > 90^\circ$, krople oleju nie łączą się ze sobą (rys. 15.11a), natomiast gdy $\theta_0 < 90^\circ$, krople mogą być ze sobą połączone (rys. 15.11b).



Rys. 15.10. Stany aglomeratów olejowych



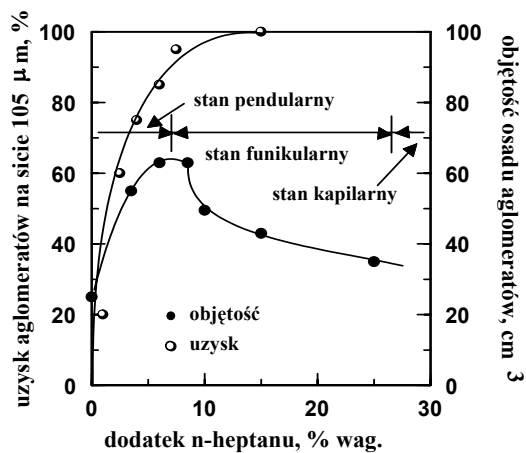
Rys. 15.11. Postać agregatów olej–ziarno, gdy kropla oleju jest większa niż ziarno.
 Stan taki określa się nazwą stabilizowane emulsje: a – $\theta_0 > 90^\circ$, b – $\theta_0 < 90^\circ$.
 Krople oleju zaznaczono na czarno

Poszczególne stany aglomeracji olejowej można rozpoznać przez badanie różnych cech układu, w tym zwięzłość aglomeratów, ich wytrzymałość, gęstość, wilgotność itp. Na rysunku 15.12 pokazano zmianę objętości aglomeratów w zależności od ilości oleju w układzie

W stanie pendularnym objętość aglomeratów silnie rośnie wraz z dodawanym olejem dzięki tworzeniu się struktur aglomeracyjnych.

Stan funikularny poznaje się po tym, że objętość aglomeratów maleje, gdyż agregaty te stają się coraz bardziej upakowane, a liczba mostków wodnych wraz z dodawanym olejem maleje.

Stan kapilarny to stan, gdy objętość aglomeratów przestaje maleć, a dodawanie oleju powoduje, że objętość fazy organicznej, a więc i agregatów, rośnie.



Rys. 15.12. Stany aglomeratów uwidaczniające się na wykresie przedstawiającym objętość aglomeratów lub ich uzysk w funkcji ilości dodanego oleju (według Drzymały i współ., 1986)

Jak wynika z rysunku 15.12 uzysk aglomeratów, np. przez przesiewanie, jest całkowity, gdy agregaty są w stanie funikularnym i kapilarnym.

Proces aglomeracji olejowej w systemie okresowym, to znaczy przy stałej ilości oleju dodanego do określonej ilości zawiesiny ciała stałego w wodzie i poddanych mieszaniu o stałej intensywności, zachodzi w czterech etapach (rys. 15.13).

W pierwszym etapie – trwającym zwykle krótko – następuje powstanie stabilizowanej emulsji i pendularnych luźnych flokuł olejowych.

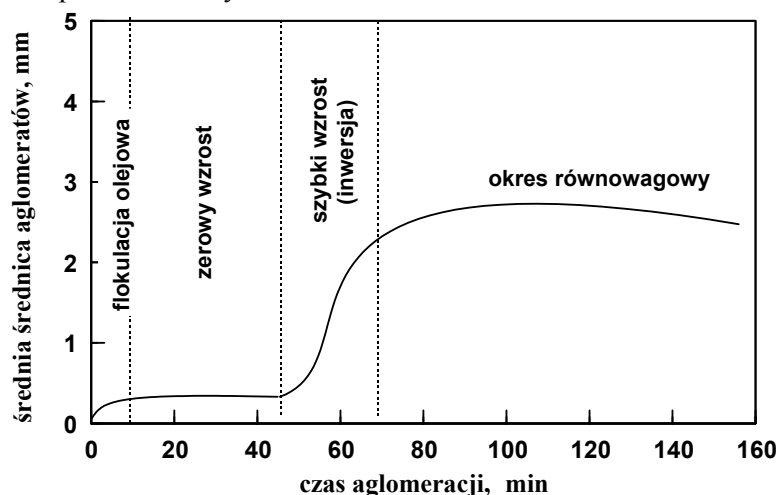
W drugim etapie układ pozornie jest inertny i nazywany okresem zerowego wzrostu. W tym czasie następuje całkowite przejście kropeł emulsji, które są powierzchniowo stabilizowane ziarnami, w aglomeraty o strukturze pendularnej.

W następnym, trzecim okresie następuje szybki wzrost agregatów i przejście ich w stan funikularny. Okres ten nazywa się okresem szybkiego wzrostu lub inwersji (Bhattacharyya, 1977).

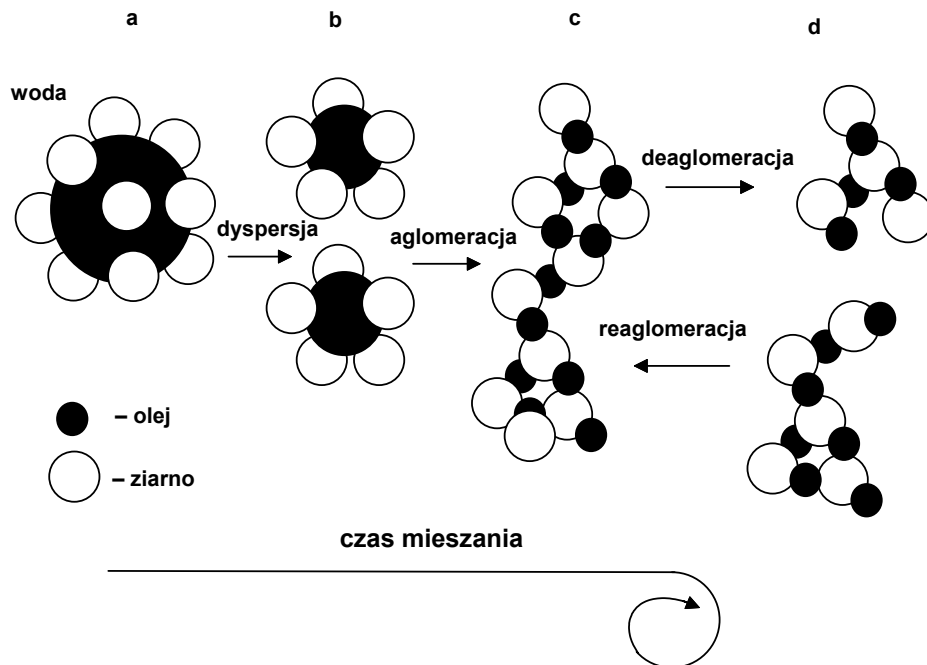
W ostatnim etapie następuje ostateczne uformowanie się aglomeratów (okres równowagowy), które – przy odpowiednio intensywnym mieszaniu – mogą stać się aglomeratami w stanie kapilarnym o strukturze sferycznej lub podobnej.

Długość trwania poszczególnych okresów i ich intensywność zależą od wielu czynników, głównie od ilości oleju, akwaolejofilności ziarn, hydrodynamiki (intensywności mieszania) oraz obecności dodatków (surfaktanty, regulatory pH, powietrze).

Wpływ akwaolejofilności na struktury tworzących się aglomeratów, gdy $\theta_0 > 90^\circ$, schematycznie pokazano na rysunku 15.14.



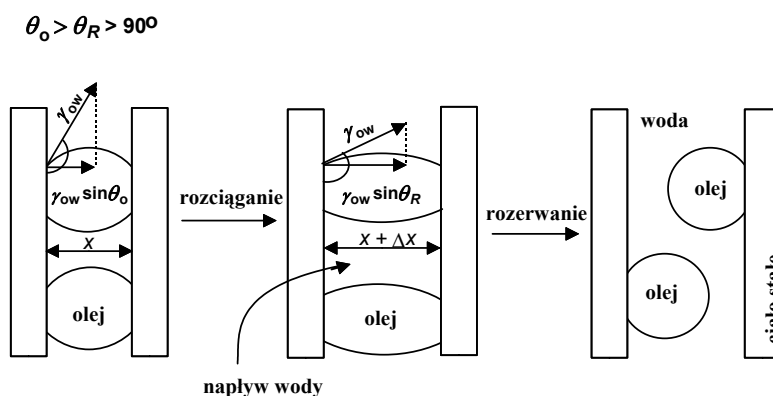
Rys. 15.13. Cztery okresy mogące wystąpić w okresowej aglomeracji olejowej (według Bemera i Zuiderwega, 1980)



Rys. 15.14. Przebieg aglomeracji dla ciał słabo akwaolejofilowych ($\theta_0 > 90^\circ$) w zależności od czasu mieszania: a – emulsja stabilizowana ziarnami, b – zwiększenie stopnia dyspersji kropelek oleju, c – powstanie flokuł olejowych (krople oleju są mniejsze od ziarn), d – rozpad aglomeratów w wyniku mieszania i ich wtórna aglomeracja

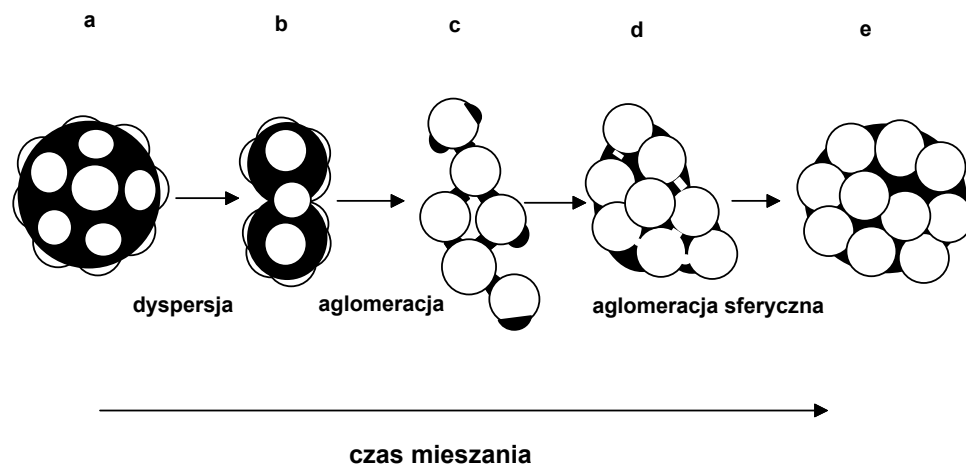
W przypadku ciał słabo akwaolejofilnych, mających $\theta_0 > 90^\circ$, w wyniku mieszania układ przechodzi od stanu stabilizowanej emulsji (a i b) do flokuł olejowych w stanie pendularnym (c i d). W układzie tym nie powstają struktury funikularne (mikroaglomeraty), a tym bardziej aglomeraty sferyczne. Niemożność tworzenia się funikularnych mostków ani mikroaglomeratów wynika z analizy sił występujących w aglomeratach poddanych działaniu sił rozrywających w wyniku mieszania układu (rys. 15.15). Siła wiązania mostka jest równa kapilarnej energii powierzchniowej $\gamma_{ow} \sin \theta$ pomnożonej przez obwód, na który działa siła, a który w naszych rozważaniach jest stały, gdyż powierzchnia zaczepienia mostka, aż do rozerwania, nie zmienia się. Z analizy tej wynika, że siła oporu mostka rośnie wraz z próbą jego rozerwania, czyli ze wzrostem odległości między ziarnami do $x + \Delta x$, gdyż $\theta_0 > \theta_R > 90^\circ$. Zmniejszenie się kąta zwilżania wynika z tego, że mostek ulega rozciągnięciu. Takie zachowanie się mostka olejowego wynika z faktu, że woda, jako otaczająca faza ciągła, wypełnia przestrzeń powstającą w wyniku oddalania ziarn. Gdy siła rozrywająca stanie się znaczna, nastąpi zerwanie jednego z połączeń ziarno–kropla oleju, a na powierzchni będą znajdowały się krople oleju. W trakcie mieszania może nastąpić ponowne połączenie się tych kropelek z powierzchnią ziarn, czyli reaglomeracja. Zatem, jak pokazano

na rysunku 15.14, rozrywanie mostków powoduje deaglomerację, a w obszarze mniejszych sił rozrywających – reaglomerację. Układ osiąga stan równowagi bez przejścia przez inwersję, czyli do stanu funikularnego. Pendularne flokuły (aglomeraty) z $\theta_0 > 90^\circ$ są mało trwałe oraz mało wytrzymałe na siły mechaniczne i nie można ich odzyskać przez przesiewanie na sitach. Dlatego aglomeracji olejowej nie można poddać substancji słabo akwaolejofilnych, czyli większości tlenków (kwarc, hematyt), węglanów (kalcyt dolomit) czy glikokrzemianów.



Rys. 15.15. Działanie sił w pendularnym mostku olejowym podczas jego rozrywania. Efekt końcowy to utworzenie kropelek oleju na powierzchni ciała stałego

Inaczej przebiega proces aglomeracji olejowej dla ciał silnie akwaolejofilowych, gdy $\theta_R < \theta_A < 90^\circ$. Przechodzi on przez więcej stadiów, które pokazano na rysunku 15.16. W pierwszym etapie, po wprowadzeniu oleju, tworzą się krople olejowe, które otaczają się ziarnami, czyli powstaje stabilizowana emulsja (a). W trakcie mieszania rozmiar kropelek olejowych zmniejsza się (b), aż rozmiar ziarn i kropelek stanie się podobny. Wtedy mamy do czynienia z aglomeratami olejowymi, w których ziarna są połączone ze sobą pendularnymi mostkami olejowymi. Analizę wytrzymałości takiego mostka pokazano na rysunku 15.17a. Wynika z niego, że rozrywanie mostka prowadzi do zmniejszenia jego siły wiązania, gdyż w trakcie rozrywania kąt zwilżania zmniejsza się z θ_0 do θ_R . Wynika to z faktu, że mostek olejowy, będąc już silnie przewężony, zostaje jeszcze bardziej ściśnięty w połowie jego długości, gdyż pustkę powstającą w wyniku rozciągania zapełnia nie olej, lecz woda, której jest w przestrzeni między ziarnami więcej, i która stanowi fazę ciągłą. Gdy następuje rozerwanie mostka na powierzchni mineralnej, zamiast z powrotem dwóch kropelek, powstają cztery mniejsze. Krople te, w wyniku zderzenia z innymi aglomeratami, natychmiast tworzą nowe mostki. Proces mieszania w układzie pendularnym dla $\theta_R < \theta_0 < 90^\circ$ prowadzi zatem do rozproszczenia oleju pomiędzy ziarnami i zwiększa liczbę mostków.

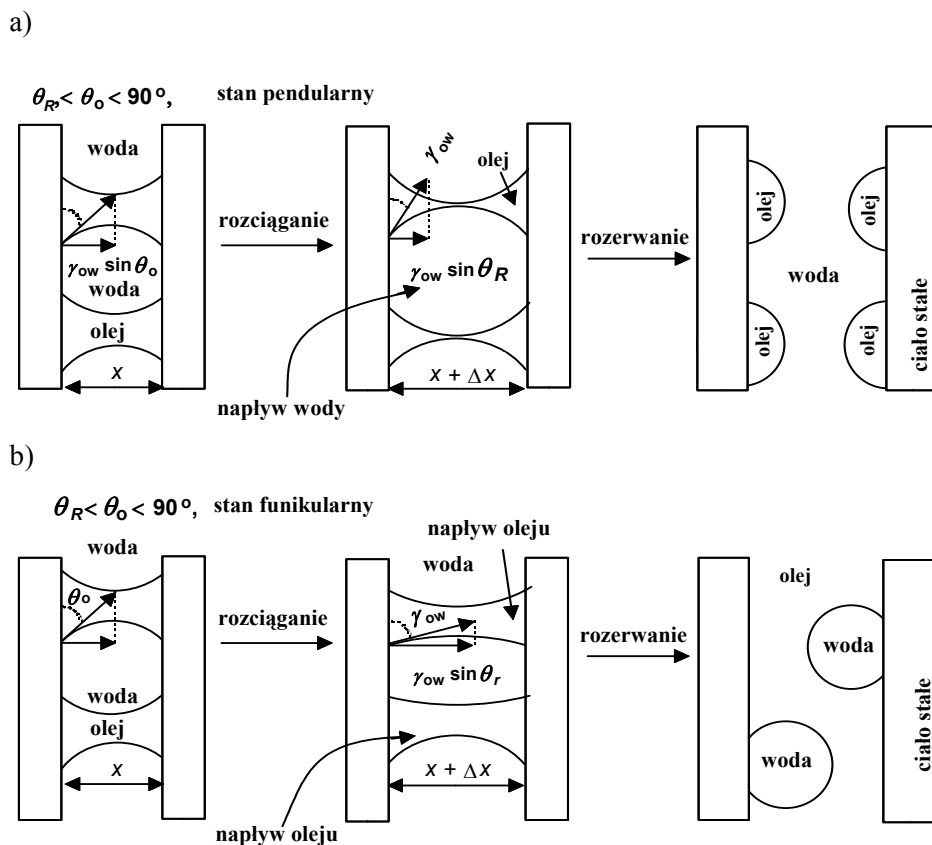


Rys. 15.16. Przebieg aglomeracji dla ciał silnie akwaolejofilnych ($\theta_0 < 90^\circ$) w zależności od czasu mieszania: a – emulsja stabilizowana ziarnami, b – zwiększenie stopnia dyspersji kropeł oleju, c – powstanie flokuł olejowych w stanie pendularnym, d – powstanie flokuł olejowych (mikrosfer) w stanie funikularnym, e – aglomeraty sferyczne w stanie kapilarnym

Zwiększenie liczby mostków powoduje, że w obrębie aglomeratu fazą ciągłą staje się faza olejowa (rys. 15.16d), a mostkami stają się mostki wodne, czyli powstają aglomeraty funikularne. Nowy rodzaj mostków zmienia mechanizm aglomeracji i wymaga nowej analizy sił wiązania, co pokazano na rysunku 15.17b. Teraz rozciąganie mostków wodnych napotyka na znaczny opór, gdyż kąt zwilżania rośnie. Gdy jednak mostek wodny zostanie rozerwany, wtedy na powierzchni pojawią się krople wody, które w następnych etapach aglomeracji są usuwane z aglomeratów, stwarzając warunki do tworzenia się aglomeratów kapilarnych zawierających już wyłącznie olej (rys. 15.16e).

Dokonana analiza wytrzymałości mostków w aglomeratach, będąca znacznym rozwinięciem mechanizmu zaproponowanego wcześniej przez Gooda i Islama (1991), wskazuje, że proces aglomeracji zależy od wyrażenia $\gamma_{ow} \sin \theta_0$. Potwierdzają to przedstawione już wcześniej wyniki analizy termodynamicznej układu, że o aglomeracji olejowej decyduje akwaolejofilność θ_0 oraz γ_{ow} .

Ostatecznym etapem aglomeracji ciał posiadających $\theta_0 < 90^\circ$ jest tworzenie się aglomeratów sferycznych, które łatwo można wydzielać na sitach. Według tego mechanizmu zachodzi aglomeracja niektórych węgli, szczególnie tych, które są silnie akwaolejofobowe, oraz grafitu. Opinie dotyczące zdolności do aglomeracji sferycznej mniej akwaolejofilowych węgli są podzielone, dla tych węgli jedni obserwują aglomerację prowadzącą do mikrosfer, a nawet do utworzenia aglomeratów sferycznych, a inni nie. Przyczyną tego może być obecność powietrza w układzie (dokładniej omówiono to w innym podrozdziale).



Rys. 15.17. Działanie sił w mostkach pomiędzy ziarnami w wyniku ich rozrywania, gdy $\theta_R < \theta_o < 90^\circ$, a – pendularny mostek olejowy (efekt końcowy to utworzenie większej liczby mostków), b – funikularny mostek wodny (efekt końcowy to utworzenie kropel wody, które są usuwane z aglomeratów)

W wyniku aglomeracji mogą powstawać aglomeraty sferyczne. Badania Kawashimy i współ. (1986; Takamori, 1984) wykazały, że średnica aglomeratów D zależy od napięcia międzyfazowego olej–woda γ_{ow} i akwaolejofilności θ_o

$$D^{3-n} = K \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} \right) \gamma_{ow} \cos \frac{\theta_o}{d\psi}, \quad (15.12)$$

gdzie:

n i K – stałe,

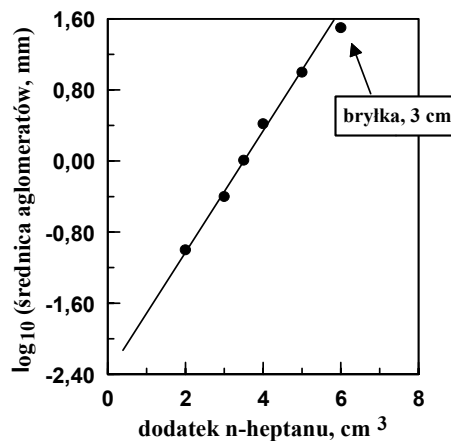
ε – porowatość aglomeratów,

ε_o – porowatość maksymalna,

d – średnica ziarn,

ψ – nasycenie cieczą wiążącą.

Zależność wielkości sfer od ilości oleju można określić zależnością logarytmiczną, tak jak to pokazano na rysunku 15.18. Przy zbyt dużej ilości oleju powstaje jedna lub kilka bryłek aglomeratu, zwanych także *amalgamem olejowym*.



Rys. 15.18. Zależność pomiędzy rozmiarem aglomeratów sferycznych a ilością oleju użytego do ich wytworzenia (według Drzymały i współ., 1986)

Pozytywną cechą technologiczną aglomeratów sferycznych olejowych jest niewielka zawartość wilgoci. Wyróżnia się dwa rodzaje wilgoci obecnej w aglomeratach: wewnętrzną i powierzchniową. Wilgotność wewnętrzna jest związana z wilgotnością ziarn przed aglomeracją, a ilość wody związanej z ziarnami M jest proporcjonalna do ilości ziarn tworzących aglomerat, czyli do objętości aglomeratu $\pi D^3/6$ o średnicy D . Z kolei masa wody na powierzchni aglomeratu olejowego jest proporcjonalna do powierzchni aglomeratu, czyli πD^2 , zatem

$$M = K_1 \pi D^2 + K_2 \frac{\pi D^3}{6}, \quad (15.13)$$

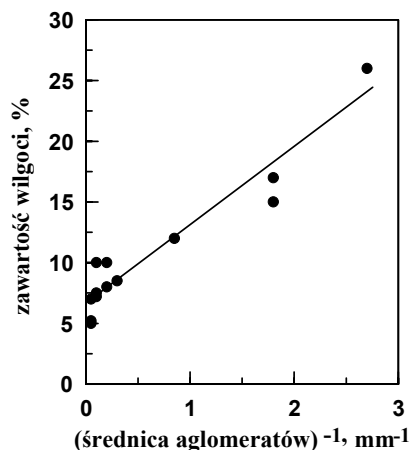
gdzie K_1 i K_2 są współczynnikami proporcjonalności.

Ponieważ zawartość wilgoci W w aglomeratach jest związana z ilością wody M zależnością

$$W = \frac{M}{\frac{\pi D^3}{6}}, \quad (15.14)$$

wyrażenie na zawartość wilgoci w aglomeratach olejowych, w zależności od ich średnicy, opisuje równanie (Capes i współ., 1971)

$$W = \frac{6K_1}{\rho D} + \frac{K_2}{\rho}. \quad (15.15)$$



Zależność pomiędzy wilgotnością aglomeratów, a odwrotnością ich średnicy powinna być zatem liniowa. Jest to zgodne z danymi eksperymentalnymi pokazanymi na rysunku 15.19, sporządzonym na podstawie danych Capesa (1979). Przecięcie linii wilgotności z osią zawartości wilgoci W wskazuje wewnętrzną wilgotność ziarn tworzących aglomeraty.

Rys. 15.19. Wzrost wilgotności aglomeratów olejowych wraz ze spadkiem ich średnicy, czyli ze wzrostem odwrotności ich średnicy D (według Capesa, 1971)

15.6. Powietrze w procesie aglomeracji olejowej węgla

Wyniki wielu badań przeprowadzonych przez Wheelocka i jego współpracowników w Iowa State University (Drzymała i współ., 1986; Wheelock i współ., 1994; Drzymała i Wheelock, 1996, 1997; Milana i współ., 1997) wskazują na istotną rolę powietrza w procesie aglomeracji węgla. Obecnie nie jest w pełni jasny mechanizm działania powietrza w procesie aglomeracji olejowej. Na podstawie uzyskanych dotychczas informacji można dojść do wniosku, że powietrze odgrywa rolę *katalizatora* aglomeracji olejowej, przyspieszając ten proces. W niektórych przypadkach obecność powietrza jest niezbędna, aby aglomeracja olejowa mogła pójść dalej niż do etapu tworzenia stabilizowanych emulsji i pendularnych flokuł olejowych. Ilość powietrza w pośrednich tworach aglomeracyjnych może być znaczna, ale staje się mała w końcowych produktach aglomeracji, tj. w dużych aglomeratach, mikrosferach lub aglomeratach sferycznych. Rola powietrza w aglomeracji olejowej szczególnie zależy od akwaolejofilności, czyli kąta zwilżania aglomerowanej substancji, a zwłaszcza czy jest on mniejszy czy większy niż 90° . Wiele substancji mineralnych, szczególnie węgla, ma heterogeniczną powierzchnię i dużą histerezę kąta zwilżania, co oznacza, że ich kąt zwilżania postępującego oleju θ_A różni się znacznie, nawet o 80° , od kąta zwilżania cofającego oleju θ_R . W dodatku ich θ_A mogą być większe niż 90° , a θ_R mniejsze niż 90° . Przykładem mogą być węgle podane w tabeli 15.2. Dlatego końcowy efekt aglomeracji olejowej będzie zależał od sposobu prowadzenia aglomeracji, tzn. czy w aglomeracji olejowej główną rolę odegra cofający, czy postępujący kąt zwilżania. Wydaje się, że powietrze minimalizuje lub eliminuje

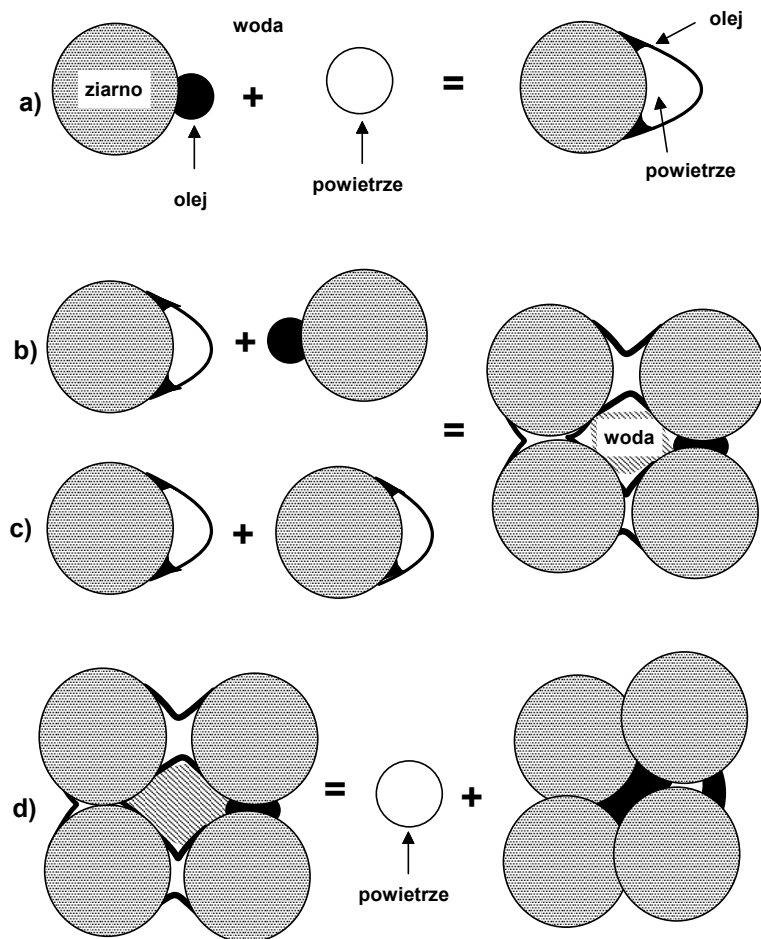
niekorzystny wpływ większych niż 90° wartości kąta zwilżania postępującego oleju w aglomeracji olejowej. To, że w zwykłej aglomeracji olejowej decyduje kąt zwilżania postępującego oleju sugerują analogie do procesu flotacji. Proces flotacji jest inicjowany zderzeniem pęcherzyka powietrza z ziarnem mineralnym. Badania flotometryczne (Drzymała, 1999) wykazały, że o tym decyduje kąt zwilżania cofającej się pod wpływem pęcherzyka powietrza fazy wodnej. Dlatego większość węgli, mimo że mają stosunkowo duży kąt zwilżania postępującej wody (mierzony przez fazę wodną), czyli dużą hydrofobowość, nie ulega flotacji bezkolektorowej, gdyż ich cofający kąt zwilżania jest bardzo mały.

Aglomeracja olejowa jest procesem podobnym do flotacji, gdyż pęcherzyk powietrza jest zastąpiony kroplą oleju, dlatego należy spodziewać się, że proces ten będzie determinowany zdolnością kropli oleju do rozprzestrzeniania się na powierzchni ziarna zanurzonego w wodzie, czyli determinowany kątem zwilżania postępującego oleju θ_A . Zatem, gdy θ_A ma powyżej 90 stopni, nie dochodzi do pełnej aglomeracji olejowej, gdyż, jak opisano poprzednio, aglomeracja zatrzymuje się na etapie stabilizowanej emulsji i pendularnych flokuł. Obecność powietrza całkowicie zmienia mechanizm procesu, przede wszystkim dlatego, że olej łatwo rozplywa się na powierzchniach ciał stałych w powietrzu, a także na powierzchni wody w powietrzu lub tworzy bardzo płaskie soczewki. Badania Melika–Gajkazjana (1965), (Laskowski, 1992; Baichenko i Listownichii, 1989) wykazały ponadto, że oleje, łącząc się z ziarnami mineralnymi w obecności powietrza, tworzą zgrubienia w postaci obrączki (rys. 15.20a). Dzięki tym obrączkom przytwierdzenie pęcherzyka do ziarna, a zatem i aglomeracja ziarn, są wzmocnione.

Hipotetyczny przebieg aglomeracji olejowej w obecności powietrza dla substancji o małej akwaolejofilności pokazano na rysunku 15.20a–d. Mimo że substancje o $\theta_A > 90^\circ$ w zwykłym procesie aglomeracji olejowej nie tworzą aglomeratów funikularnych (rys. 15.14), obecność powietrza pozwala na rozprzestrzenianie się oleju po ziarnach, co prowadzi do utworzenia aglomeratów sferycznych i uwolnienia powietrza. Zdolność powietrza do aglomeracji ziarn hydrofobowych uwidacznia się także w procesie tzw. *aglomeracji powietrznej* (Drzymała i Wheelock, 1995).

Dzięki zdolności olejów do rozplywania się na granicy faz woda–powietrze, stabilizowane ziarnami krople emulsji mają także zdolność do łączenia się z pęcherzykami gazowymi. Po przytwierdzeniu następuje reorganizacja, w wyniku czego powstają charakterystyczne płatki (rys. 15.21), które można zobaczyć pod mikroskopem w odpowiedniej fazie procesu aglomeracji olejowej. W efekcie otrzymuje się agregaty sferyczne, mimo że dla aglomerującej substancji $\theta_A > 90^\circ$, oraz powietrze.

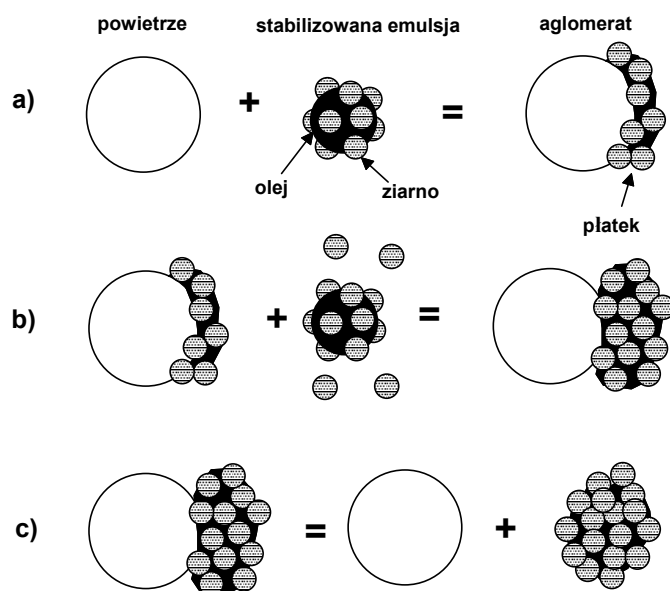
Wpływ powietrza na aglomerację olejową zależy od materiału, który poddaje się aglomeracji. Największą rolę odgrywa powietrze dla substancji, dla których $\theta_A > 90^\circ$, a $\theta_R < 90^\circ$, co już omówiono. Tak zachowuje się amerykański węgiel Colchester, którego aglomeracja sferyczna z izooktanem nie jest możliwa bez obecności powietrza



Rys. 15.20. Hipotetyczny przebieg aglomeracji olejowej w obecności powietrza. Możliwy mechanizm tworzenia flokuł olejowych z udziałem powietrza (a-c) i tworzenia się sferycznych aglomeratów (d)

(Wheelock i współ., 1994, Milana i współ., 1997). Węgiel Pittsburgh No. 8 także nie ulega aglomeracji sferycznej, gdy w układzie nie ma powietrza (Drzymała i Wheelock, 1996), a jego kąty zwilżania, jak podano w tabeli 15.2, wynoszą $\theta_A = 135^\circ$, a $\theta_R = 55^\circ$. Jeżeli aglomeracji poddaje się substancję silnie akwaolejofilową, to ulegnie ona aglomeracji sferycznej bez obecności powietrza. Przykładem tego może być amerykański węgiel No. 2 Gas Seem (Wheelock i współ., 1994).

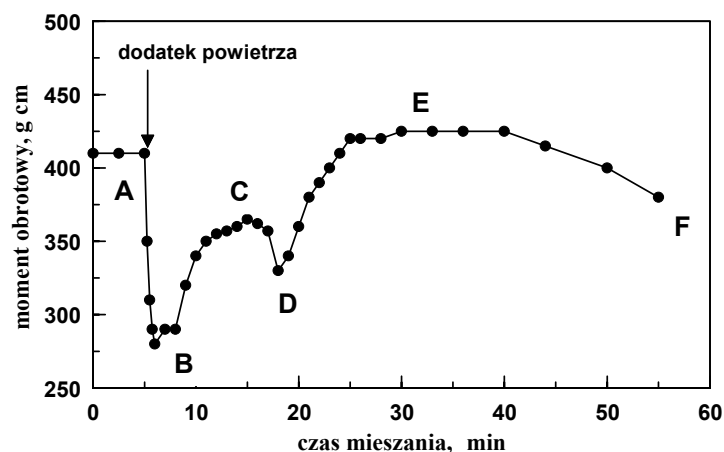
Powietrze powoduje także wzrost szybkości aglomeracji węgla, a tworzące się aglomeraty są większe, zwiększa się także odzysk substancji węglowej w procesie aglomeracji, wzrasta również selektywność procesu (Wheelock i współ., 1994).



Rys. 15.21. Hipotetyczny przebieg aglomeracji olejowej w obecności powietrza. Możliwy mechanizm tworzenia płatków olejowych (a) i sferycznych aglomeratów (b, c)

Dodatkowe informacje dotyczące przebiegu aglomeracji olejowej w obecności powietrza można uzyskać przez pomiar momentu obrotowego mieszadła w trakcie procesu aglomeracji oraz na podstawie badań mikroskopowych. Przebieg momentu obrotowego w trakcie aglomeracji olejowej wspomaganą powietrzem jest bardzo charakterystyczny i można wyróżnić wiele punktów zwrotnych, które na rysunku 15.22 zaznaczono literami od A do F. W pierwszym etapie mieszania następuje dyspergowanie oleju i tworzenie się stabilizowanej emulsji. Stosunek ilościowy kropelek emulsji do flokuł pendularnych zależy od takich czynników, jak: hydrodynamika, rozmiar ziarn i kropelek itp. Gdy węgiel jest silnie akwaolejofilowy, następuje inwersja i tworzą się aglomeraty funikularne, a potem kapilarne, tak jak to pokazano, za Bemere i Zuiderwegem (1980), na rysunku 15.13. Gdy węgiel jest akwaolejofilny ($\theta_R < 90^\circ$), wtedy proces aglomeracji olejowej zostanie zatrzymany na etapie stabilizowanej emulsji lub flokuł olejowych. Wprowadzenie do układu powietrza inicjuje szereg procesów. Najpierw następuje wchłonięcie powietrza do układu (linia A–B). Linia B–C charakteryzuje tworzenie się flokuł olejowych oraz płatków olejowych, które pokazano na rysunkach 15.20 i 15.21. W okresie C–D następuje spadek momentu obrotowego w wyniku tworzenia się dużych flokuł funikularnych. Duże flokuły są następnie zmieniane na aglomeraty sferyczne. Od punktu E aglomeraty zwiększają swoją sferyczność, a ich rozmiar staje się podobny. Wzrasta także ich upakowanie. Większa zwięzłość prowadzi do wyciskania oleju na powierzchnię, aglomeraty stają się wtedy lepkie i mają zwiększoną przyczepność do sąsiednich sfer. Gdy przyczep-

ność osiągnie odpowiedni poziom, rozpoczyna się wtórna aglomeracja sferyczna, polegająca na łączeniu się sferycznych aglomeratów w większe (punkt F). Przyczepność sferycznych aglomeratów olejowych, w postaci współczynnika przyczepności, można ocenić przez porównanie średnicy aglomeratów mierzonych metodą analizy sitowej i mikroskopową (Drzymała i Wheelock, 1988).



Rys. 15.22. Zmiany momentu obrotowego mieszadła podczas aglomeracji olejowej w obecności jednorazowo dodanego powietrza: A – tworzenie emulsji olejowej stabilizowanej ziarnami węgla i mikroflokuł, A–B – aglomeracja powietrzna (wchłanianie powietrza do układu), B–C – tworzenie flokuł olejowych i aglomeratów w formie płatków, C–D – tworzenie aglomeratów olejowych (dużych flokuł), D–E – przejście aglomeratów (dużych flokuł) w aglomeraty sferyczne, E–F – wzrost sferyczności, podobieństwa rozmiaru i wzajemnej adhezyjności sfer, F – wtórna aglomeracja sfer (zwiększenie rozmiaru sfer).

Wyniki dla węgla Pittsburgh No. 8: 30% węgla w zawieszynie, 30 % – izooktanu (w stosunku do węgla), 9% powietrza (w stosunku do węgla), średnica zbiornika – 7,62 cm, średnica mieszadła – 3,65 cm, szybkość mieszadła 1750 obr/min (według Drzymała i Wheelocka, 1996)

Czas potrzebny do osiągnięcia punktu E aglomeracji sferycznej zależy od wielu czynników. Badania ich wpływu w geometrycznie podobnych mieszalnikach wykazały, że czas t_E (w minutach) potrzebny do osiągnięcia sferycznej aglomeracji (punktu E) dla węgla Pittsburgh No. 8 zależy od energii mieszania układu P (w watach), objętości układu V (w litrach) oraz ilości powietrza C_a (objętość powietrza na jednostkę masy węgla w procentach) według równania (Drzymała i Wheelock 1996)

$$t_E = 1972 \left(\frac{P}{V} \right)^{-1,11} C_a^{-0,58}. \quad (15.16)$$

Równanie to może być bardzo przydatne do projektowania urządzeń do aglomeracji olejowej w większej skali.

Powietrze może być celowo wprowadzone do układu aglomeracyjnego lub pochodzić z wody, w której powietrze jest rozpuszczone. Rolę gazowego czynnika wspomagającego aglomerację olejową mogą odegrać także pęcherzyki gazowe wytwarzane przez kawitację w wyniku wysokich obrotów mieszadła (Zhou i współ., 1997), Yuschenko i współ., 1983.

15.7. Odmiany aglomeracji olejowej

Istnieje wiele odmian aglomeracji olejowej, które w skrócie opisano w tabeli 15.9.

Tabela 15.9. Modyfikacje aglomeracji olejowej i ich charakterystyka

Nazwa metody	Charakterystyka	Źródło
Wibroakustyczna aglomeracja olejowa	mieszanie ultradźwiękowe (zamiast mieszadeł obrotowych)	Djebdowa i Stojew, 1984
Agregatywna flotacja	aglomeraty olejowe są usuwane za pomocą flotacji	Wójcik i Taweel, 1984; Pawlak i współ., 1990
Agglomeracja w młynach	agglomeracja w młynach specjalnej konstrukcji (Szego mill)	Trass, 1988
Agglomeracja olejowa wspomagana powietrzem	dobry dodatek powietrza umożliwia lub przyspiesza aglomerację	Wheelock i współ., 1994; Drzymała i Wheelock, 1997
Agglomeracja olejowa w rurociągach	agglomeracja zachodzi podczas transportu zawiesiny	Brown i współ., 1980
Separacja ziarn do fazy olejowej	ziarna akwaolejofilne są w fazie olejowej a hydrofilne w wodnej	Shergold, 1981
Peletyzacja	grudkowanie ziarn olejem w powietrzu z małą ilością wody lub bez	Mehrotra i Sastry, 1986
Flotacja olejowa	flotacja kroplami oleju zamiast powietrzem	Shergold, 1981

Literatura

- Abdelrahman A.A., Brookes G.F., 1987. *An economic assessment of using surfactants in cleaning coal by the oil agglomeration method*, Energy Progress, 7(1), 47–50.
- Allen R.P., Veal C.J., 1988. *The spherical agglomeration of cassiterite*, XVI IMPC, E. Forssberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1109–1120.

- Armstrong L.W., Swanson A.R., Nicol S.K., 1978. *Selective agglomeration of fine coal refuse*, BHP, Technical Bulletin, 22 (10), 1–6.
- Baichenko A.A., Listovnichii A.V., 1989. *Rims of an apolar reagent on the surface of a particle being floated*, Kolloidnyj Zhurnal of USSR, 51(1), 97–104, 51(1), 123–126.
- Bemer G., Zuiderweg F.J., 1980. *Growth regimes in the spherical agglomeration process*, in: Fine particles processing, Chap. 77, P. Somasundaran (ed.), AIMMPE, New York, 1524–1546.
- Bhattacharyya R.N., Moza A.K., Sarkar G.G., 1977. *Role of operating variables in oil agglomeration of coal*, in: *Agglomeration 77*, Proc. 2nd Int. Symp. „Agglomeration”, K.V.S. Sastry (ed.), AIMMPE, New York, Chap. 54, 910–951.
- Blankmeister W., et al., 1976. *Optimized dewatering below 10 mm*, Seventh International Coal Preparation Congress, Sydney, Australia.
- Brown R.B., Brookman H.H., Haupt C.G., 1969. *A continuous process for agglomeration and separation*, Institute for briquetting and agglomeration, Vol. 11, s. 61.
- Brown N.A., Rigby G.R., Callott T.G., 1980. *Coking behavior of coals recovered from slurry pipelines using a selective agglomeration technique*, Fuel Process. Technol., 3, 101–108.
- Capes C.E., Jonasson K., 1989. *Application of oil-water wetting of coal in beneficiation*, in: *Interfacial phenomena in coal technology*, G.D. Botsaris i Y.M. Glazman (eds.), Dekker, New York, 1989, 115–155.
- Capes C.E., 1984. *Treatment of coal fines in suspension by agglomeration methods*, Proc. Inter. Symp. Powder Technology, 1981, Kyoto, K. Iinoya, J.K. Beddow, G. Jimbo (eds.), McGraw Hill, 646–655.
- Capes C.E., 1979. *Agglomeration*, in: *Coal Preparation*, J.W. Leonard (ed.), Amer. Inst. Mining Metal. And petrol Eng., New York, 10–105/10–116.
- Capes C.E., McIlhinney A.E., Sirianni A.F., Puddington I.E., 1971. *Agglomeration in coal preparation*, Proc. 12th Biennial Conference of the Institute for briquetting and agglomeration, Vol. 12, Vancouver BC, Canada, 53–65.
- Chi S.-M., Morsi B.I., Klinzing G.E., Chiang S.-H., 1989. *LICADO process for coal cleaning-mechanism*, Coal Preparation, 6, 241–263.
- Djebdova S., Stojev S., 1984. *Vibroacoustical selective agglomeration of coal slimes*, Powder Technology, 40, 187–194.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1990. *Organic liquids in oil agglomeration, unpublished data*, Ames, USA.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1989. *Internal report*, Chem. Eng. Dep., Iowa State University, Ames, IA.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1995. *Air agglomeration of hydrophobic particles, Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal*, J. Laskowski i G.W. Poling (eds.), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal Canada, 201–211.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1992. *Potential pyrite depressants for use in oil agglomeration of fine size coal*, Coal Preparation, 10, 189–201.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1994. *Effect of oxidation and thioglycolic acid on separation of coal and pyrite by selective oil agglomeration*, Coal Preparation, 14, 1–11.
- Drzymała J., *Flotometric hydrophilicity of coal particles*, 1999. Proc. '99 Inter. Symp. Mining Science and Technology, Beijing, Balkema, 533–537.
- Drzymała J., Markuszewski R., Wheelock T.D., 1986. *Influence of air on oil agglomeration of carbonaceous solids in aqueous suspension*, Inter. J. Mineral Processing, 18, 277–286.

- Drzymała J., *Separation of magnetite from synthetic mixture with quartz by oil agglomeration*, 1944, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 76, Studia i Materiały nr 24, 1994, 63–72.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1988. *Agglomeration with heptane of coal and other materials in aqueous suspensions*, Minerals Engineering, 1 (4), 351–358.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1997. *Air promoted oil agglomeration of moderately hydrophobic coals 2. Effect of air dosage in a model mixing system*, Coal Preparation, 18, 37–52.
- Drzymała J., Wheelock T.D., 1996. *Preliminary characterization of a gas-promoted oil agglomeration process*, 1996. Proc. 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference „Coal – Energy and the Environment”, Vol. 2, Shia-Huang Chiang (ed.), The University of Pittsburgh School of Engineering Center for Energy Research, 898–903.
- El-Shimi A., Goddard E.D., 1974. *Wettability of some low energy surfaces*, I. *Air/liquid/solid interface*, Colloid Interface Sci., 48 (2), 249–255.
- Farnard J.R., Smith H.M., Puddington I.E., 1961. *Spherical agglomeration of solids in liquid suspension*, Canadian Journal of Chem. Eng., 94–96.
- Fowkes F.M., 1964. *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 56 (12), 40–52.
- Good R.J., Islam M., 1991. *Liquid bridges and the oil agglomeration method of coal beneficiation: an elementary theory of stability*, Langmuir, 7, 3219–3221.
- Good R.J., Keller D.V., 1989. *Fundamental research on surface science of coal in support of physical beneficiation of coal*, Quarterly report No.7, Dep. Chem. Eng., State University of New York, Buffalo, N.Y.
- Good R.J., Srivasta N.R., Islam M., Huang H.T.L., van Oss C.J., 1990. *Theory of the acid/base hydrogen bonding interactions, contact angles and the hysteresis of wetting: application to coal and graphite surfaces*, J. Adhes. Sci. Technol., 4 (8), 607–617.
- Hamilton W.C., 1972. *Technique for characterization of hydrophilic solid surfaces*, J. Colloid Interface Sci., 40 (2), 219–222.
- Jacobsen P.S., Killmeyer R.P., Hucko R.E., 1990. *Interlaboratory comparison of advanced fine coal beneficiation processes*, Processing and utilization of high-sulfur coals III, R. Markuszewski and T.D. Wheelock (eds.), Elsevier, Amsterdam, 109–118.
- Jacques M.T., Hovarongkura A.D., Henry J. Jr., 1979. *Feasibility of separation process in liquid-liquid solid system: free energy and stability analysis*, AIChE Journal, 25 (1), 160–170.
- Jańczuk B., Białopiotrowicz T., 1988. *Swobodna energia powierzchniowa węgla kamiennych a kąt zwilżania w układzie węgiel–kropla wody–oktan*, Przemysł Chemiczny, 67 (2), 76–78.
- Jańczuk B., Chibowski E., 1983. *Interpretation of contact angle in solid-hydrocarbon-water system*, J. Colloid Interface Sci., 95 (1), 268–270.
- Kao R.L., Wasan D.T., Nikolov A.D., Edwards D.A., 1988/89. *Mechanism of oil removal from a solid surface in the presence of anionic micellar solution*, Colloids and Surfaces, 34, 389–398.
- Kavouridis C.B., Shergold H.L., Ayers P., 1981. *Agglomeration of particles in an aqueous suspension by an immiscible liquid*, Trans. IMM Sect.C., C53–C60.
- Kawashima Y., Furukawa K., Takenaka H., 1981. *Spherical agglomeration*, Powder Technology, 30, 211–216.

- Kawashima Y., Handa T., Takeuchi H., Takenaka H., 1986. *Spherical agglomeration of calcium carbonate dispersed in aqueous medium containing sodium oleate*, Powder Technology, 46, 61–66.
- Keller D.V., 1984. *Methods for processing coal*, U.S. Patent No. 4,484,928.
- Keller D.V., Burry W.M., 1987. *An investigation of a separation process involving Liquid-water-coal systems*, Colloids and Surfaces, 22, 37–50.
- Keller D.V., Burry W.M., 1988. *Time-controlled process for agglomerating coal*, U.S. Patent 4,770,766.
- Keller D.V., Burry W.M., 1990. *The demineralization of coal using selective agglomeration by the T-process*, Coal Preparation, 8, 1–17.
- Kelsall G.H., Marinakis K.I., 1984. *Concentration of fine wolframite particles at the isooctane-water interface*, Reagents in the mineral industry, M.J. Jones and R. Oblatt (eds.), Inst. of Mining and Metallurgy, 25–32.
- Kelsall G.H., Pitt J.L., 1987. *Spherical agglomeration of fine wolframite mineral particles*, Chem. Eng. Science, 42 (4), 679–688.
- Killmeyer R.P., 1985. *Round robin testing of advanced selective agglomeration and flotation processes*, Proc. 2nd Annual Pittsburgh Coal Conference, 1985., Pittsburgh Energy Technology Center, 55–62.
- Klimpel R.R., 1988. *The industrial practice of sulfide mineral collectors*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Surfactant Science Series, Vol. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, New York, 663–682.
- Kloubek J., *Interaction at interfaces and induction of surface free energy components*, 1987, Collection Czechoslovak Chem. Commun., 52, 271–286.
- Labuschagne B.C.J., 1986a. *The oil phase selective agglomeration: a structural approach*, Proc. 3rd Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA., September 8–12, 47–60.
- Labuschagne B.C.J., 1986b. *Relationship between oil agglomeration and surface properties of coal: effect of pH and oil composition*, Coal Preparation, 3, 1–13.
- Lai R.W., Gray M.L., Richardson A.G., Chiang S.H., 1989. *Size reduction and selective agglomeration of coal: technical feasibility of cleaning Pittsburgh Seam Coal with isooctane*, in: *Advances in coal and Mineral Processing Using Flotation*, S. Chander and R.R. Klimpel (eds.), SMME Inc. Littleton, Colorado.
- Laskowski J.S., 1992. *Oil assisted fine particle processing*, in: *Colloid chemistry in mineral processing*, Chap. 12, J. Laskowski and J. Ralston (eds.), Development in Mineral Processing, 12, Elsevier, Amsterdam, 361–394.
- Leja J., 1982. *Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York.
- Luis, H., 1909. *The dressing of minerals*, Edward Arnold, p. 405
- Müschelborn W., 1952. *Neue Versuche zur Feinstkohlen schlarmen*, Gluckauf, April 12 (15–16), 240–242.
- Majid A., Sparks B.D., Capes C.E., Hamer C.A., 1990. *Coagglomeration of coal and limestone to reduce sulfur emission during combustion*, Fuel, 69 (5), 570–574.
- Meadus F.W., Puddington I.E., 1973. *The beneficiation of barite by agglomeration*, CIM Bulletin, 123–126.
- Mehotra V.P., Sastry K.V.S., Morey B.W., 1983. *Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals*, International Journal of Mineral Processing, 11, 175–201.

- Mehrotra V.P., Sastry V.S., 1986. *Moisture requirements and role of ash and porosity in pelletization of coal fines*, Powder Technology, 47, 51–59.
- Melik-Gajkazjan V.I., 1965. *Fizykochemiczne podstawy działania niepolarnych kolektorów we flotacji rud i węgla*, I.N. Płaksin (ed.), Nauka, Moskwa 1965, 22–49.
- Menon V.B., Wasan D.T., 1988. *Characterization of oil-water interfaces containing finely divided solids with application to the coalescence of water-in oil emulsions: a review*, Colloids and Surfaces, 29 (1), 7–28.
- Messer L., 1968. *LoMAg technology: low moisture agglomerates and recycled water from coal slurries*, American Minechem Corp., Coraopolis, Pa. USA.
- Milana G., Vettor A., Wheelock T.D., 1997. *Air promoted oil agglomeration of moderately hydrophobic coals*, 1. *General Characteristics*, Coal Preparation, 18, 17–36.
- Mondria H., Logman W.H., 1959. *Removing root from an aqueous slurry by means of an oil in water emulsion*, U.S. Patent No. 2,903,423.
- Papushin Y.L., Elishevich A.T., Sergeev P.V., 1984. *Influence of electrostatic interactions on the formation of coal-oil agglomerates*, Khim. Tverd. Topl. (Moscow), 3, 96–99.
- Pawlak W., Szymocha K., Briker Y., Ignasiak B., 1990. *High-sulfur coal upgrading by improved oil agglomeration*, Processing and utilization of high-sulfur coals III, R. Markuszewski and T.D. Wheelock (eds.), Elsevier, Amsterdam, 279–287.
- Puddington I.E. and Sparks B.D., 1975. *Spherical agglomeration process*, Minerals Sci. Eng., 282–288.
- Puddington I.E., Smith H.M., Farnard J.R., 1966. *Process for the separation of solids by agglomeration*, U.S. Patent No. 3,268,071.
- Ralston O.C., 1922. *Comparison of froth with the Trent process*, Coal Age, 22(23) 911–914.
- Reerink G.G., Müschenborn W., Nötzold E., 1956. *Production of high grade products especially fuels, from pit, coal or brown coal*, U.S. Patent No. 2 769 537.
- Sadowski Z., 1997. *Spherical agglomeration of fine mineral particles*, Proc. XX IMPC (Aachen), Vol. 2., 415–424, GDMB, Claushal–Zellerfeld.
- Shergold H.L., 1981. *Two-liquid flotation and extraction of fine particles in: Interfacial phenomena in mineral processing*, B. Yarar and J.D. Spottiswood (eds.), Proc. Eng. Found. Conference New Hampshire.
- Sirianni A.F., Capes C.E., Puddington I.E., 1969. *Recent experience with the spherical agglomeration process*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 47, 166–170.
- Sirianni A.F., Coleman R.D., Goodhue E.C., Puddington I.E., 1968. *Separation studies of iron ore bodies containing apatite by spherical agglomeration methods*, CIM Bulletin, 731–735.
- Szymocha K., Ignasiak L., Pawlak W., Kramer J., Rojek T., 1996. *Results of demonstration tests of the commercial scale clean soil process plant*, Proc. Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition. Air & Waste Management Assoc., Pittsburgh, PA USA, 10.
- Takamori T., 1984. *Recent study on agglomeration-in-liquid in Japan*, Proc. Int. Symp. Powder Techn., 1981, Kyoto, Koichi Inoga, J.K. Beddow, G. Jimbo (eds.) Hemisphere Pub. Corp., Mc Graw-Hill, New York.
- Trass O., Bajor O., 1988. *Modified oil agglomeration process for coal beneficiation. Part I Mineral matter liberation by fine grinding with Szego Mill*, Canadian J. Chem. Eng., 66, 282–285; Part II. *Simultaneous grinding and oil agglomeration*, Canadian J. Chem. Eng., 66, 1988, 286–290.

- Uwadiale G.G.O.O., 1990. *Selective oil agglomeration of Agbaja iron ore*, Minerals and metallurgical Processing, 132–135.
- Wei D., Wei K., Qiu J., 1986. *Hydrophobic agglomeration and spherical agglomeration of wolframite fines*, Inter. J. Mineral Processing, 17, 261–27.
- Wheelock T.D., Milana G., Vettor A., 1994. *The role of air in oil agglomeration of coal at moderate shear rate*, Fuel, 73 (7), 1103–1107.
- Wójcik W., Tawel A.M.Al., 1984. *Beneficiation of coal fines by aggregative flotation*, Powder Technology, 40, 179–185.
- Yang G.C.C., Drzymała J., 1986. *Aquaoleophilicity and aquaoleophobicity of solid surfaces*, Colloids and Surfaces, 17, 313–315.
- Yuschenko V.S., Yaminsky V.V., Shchukin E.D., 1983. *Interaction between articles in a non-wetting liquids*, J. Colloid Interface Sci., 96 (2), 307–314.
- Zhou Z.A., Xu Z., Finch J.A., Hu H., Rao S.R., 1997. *Role of hydrodynamic cavitation in fine particles flotation*, Int. J. Miner. Process, 51, 139–149.

*

Część IV

Uzupełnienie

16. Układ SI

Międzynarodowy układ jednostek, od francuskiego wyrażenia „Système International d’Units”, skrótowo określany jako układ SI, składa się z siedmiu *jednostek podstawowych* (tab. 16.1).

Tabela 16.1. Jednostki podstawowe w układzie SI

Wielkość	Jednostka	Symbol
Odległość	metr	m
Masa	kilogram	kg
Czas	sekunda	s
Temperatura	kelwin	K
Liczność materii	mol	mol
Natężenie prądu	amper	A
Natężenie światła	kandela	cd

Uwaga: temperaturę w kelwinach (K) ze skali w stopniach Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$) przelicza się według zależności: $\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$

Z jednostek podstawowych wywodzi się szereg *jednostek pochodnych*, które przedstawiono w tabeli 16.2.

Tabela 16.2. Jednostki pochodne w układzie SI

Wielkość	Jednostka	Symbol	Definicja
Siła	niuton	N	$1 \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
Ciśnienie	paskal	Pa	$1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
Energia	dżul	J	$1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$
Ładunek elektryczny	kulomb	C	$1 \text{ A}\cdot\text{s}$
Potencjał elektryczny	wolt	V	$1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-1}$
Moc	wat	W	$1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$
Częstość	herc	Hz	$2\pi\cdot\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
Pojemność elektryczna	farad	F	$1 \text{ kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^4\cdot\text{A}^2$

Jednostki pochodne mogą być wyrażane jako kombinacja innych jednostek (tab. 16.3).

Tabela 16.3. Podstawowe zależności między jednostkami w układzie SI

Wielkość	Zależność	Wielkość	Zależność
farad	$F = C/V$	amper	$A = W/V$
volt	$V = J/C$	paskal	$Pa = N/m^2$
dżul	$J = N \cdot m$	wat	$W = J/s$

Wiele zależności i praw zawiera w sobie stałe fizyczne. Najbardziej użyteczne w mineralurgii podano w tabeli 16.4.

Tabela 16.4. Wybrane stałe fizyczne (CRC, 1997/98)

Stała lub liczba	Symbol	Wartość
Liczba Avogadra	N_A	$6,02552 \cdot 10^{23}$ cząstek na mol
Stała Boltzmanna	k	$1,38054 \cdot 10^{-23}$ J/K
Elementarny ładunek elektryczny	e	$1,60210 \cdot 10^{-19}$ C
Przenikalność dielektryczna próżni	ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m (*), ($\epsilon_0 = \mu_0^{-1} c^{-2}$)
Przenikalność magnetyczna próżni	μ_0	$12,5666370 \cdot 10^{-7}$ N/A ² , $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$
Prędkość światła w próżni	c	299 792 458 m/s
Stała Plancka	h	$6,626 0755 \cdot 10^{-34}$ J·s
Stała Faradaya	F	96 485 309 C/mol
Stała gazowa	R_g	$8,3145$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Liczba pi	π	3,14

* W literaturze podaje się w równoważnych jednostkach: $F \cdot m^{-1} = C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1} = C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1} = C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$.

Czasami liczby mają bardzo duże lub bardzo małe wartości, wtedy można je wyrażać nie w jednostkach podstawowych, lecz jako ich wielokrotności. Stosuje się wielokrotności podane w tabeli 16.5.

Tabela 16.5. Przedrostki dla określenia podwielokrotności i wielokrotności jednostek

Przedrostek	Wartość	Symbol	Przedrostek	Wartość	Symbol
yotta	10^{24}	Y	decy	10^{-1}	d
zetta	10^{21}	Z	centy	10^{-2}	c
exa	10^{18}	E	mili	10^{-3}	m
peta	10^{15}	P	mikro	10^{-6}	μ
tera	10^{12}	T	nano	10^{-9}	n
giga	10^9	G	piko	10^{-12}	p
mega	10^6	M	femto	10^{-15}	f
kilo	10^3	k	atto	10^{-18}	a
hekto	10^2	h	zepto	10^{-21}	z
deka	10^1	da	yocto	10^{-24}	y

Uwaga: Jednostką wyjściową masy jest gram, ale jednostką podstawową jest kg.

SI jednostek powstał w latach sześćdziesiątych XX stulecia, a w Polsce został wprowadzony do normalizacji, szkolnictwa i wydawnictw od 1 stycznia 1977 roku (Chmielewski, 1977). W literaturze naukowej ciągle jednak można jeszcze spotkać wzory podawane w niezracjonalizowanym układzie centymetr–gram–sekunda–jednostki elektryczne, czyli cgse. Samo podanie wzoru w cgse nie jest naganne, ale niezaznaczenie tego faktu jest godne potępienia, gdyż korzystający z nich może popełnić znaczne błędy w obliczeniach, wprowadzając do równań w cgse wartości w jednostkach SI. Prowadzi to nie tylko do błędnych obliczeń, ale do fałszywych interpretacji zjawisk. Procedura ta nie jest wcale rzadka, o czym świadczy tabela 16.6, w której podano różne wersje tego samego wzoru na oddziaływania elektrostatyczne dwóch sferycznych obiektów. Wyrażenie to jest bardzo ważne dla opisu i interpretacji wielu zjawisk, w tym koagulacji. W tabeli 16.6 pokazano także, że wzory w cgse są często nieumiejętnie przystosowywane do układu SI, co powoduje, że powstaje wiele nieprawdziwych wersji tego samego wyrażenia.

Tabela 16.6. Poprawne i niepoprawne wersje tego samego równania w SI i cgse

Wzór na V_r	Źródło	Uwagi
$\frac{\varepsilon R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}$	Hogg, Healy, Fuerstenau, 1966	poprawne układ cgse
$\frac{\varepsilon R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}$	Mao, Yoon, 1997 Laskowski, 1988	cgse, ale tekst sugeruje SI brak $4\pi\varepsilon_0$ obok ε
$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R_1 R_2 (\psi_1^2 * \psi_2^2)}{4(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 * \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}$ *oznacza znak + (u Sadowskiego jest to znak mnożenia)	Sonntag, 1982 Sadowski, 1994	SI, ale brak π obok ε oraz usunąć 4 z mianownika
$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(R_1 * R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}$ *oznacza znak =, poprawnie ma być +	Czarnecki, 1986	SI, ale brak π obok ε
$\frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\}$	Dąbroś, Czarnecki, 1980; Hunter, 1989	poprawne w SI

Praktyczna reguła poprawy rozpatrywanego wzoru z układu cgse na SI jest prosta, gdyż mówi (Hunter, 1987), że w równaniach cgs, gdzie występuje stała dielektryczna (bezwymiarowa, gdyż jest wyrażona względem próżni), należy ją zamienić na wyrażenie $4\pi\varepsilon\varepsilon_0$, czyli $4\pi\varepsilon\varepsilon_0$ (SI) = ε (cgse).

Nie oznacza to wcale, że nie można już korzystać z równań podawanych w cgse. Należy jednak wtedy bezwzględnie pamiętać, że jednostką potencjału elektrycznego w cgse nie jest wolt (V), lecz jednostka elektrostatyczna potencjału (j.ES pot.), a jed-

nostką ładunku nie jest kulomb (C), lecz jednostka elektrostatyczna ładunku (j.ES ład.). Trzeba również wiedzieć, że $1 \text{ V} = \frac{1}{300} \text{ j.ES.pot} = \frac{1}{300} \frac{\sqrt{\text{g} \cdot \text{cm}}}{\text{s}}$ oraz że $1 \text{ C} = 3 \cdot 10^9 \text{ j.ES.ład}$. Wtedy, po wstawieniu do równań cgse jednostek j.ES, a do równań SI jednostek tego systemu (wolt, kulomb, farad), otrzymamy te same zależności i wyniki, jeżeli porównamy je w tych samych jednostkach. Jeżeli w raportach, publikacjach czy prezentacjach korzysta się lub podaje wyrażenia w cgse, należy ten fakt bezwzględnie podkreślić.

W tabeli 16.7 podano inne użyteczne formuły w obu układach. Powinno to pomóc przy rozpoznawaniu, w jakim układzie wyrażenie jest podane.

Tabela 16.7. Wybrane równania wyrażone zarówno w SI, jak i w układzie cgse

Wyrażenie	Układ SI	Układ cgse	Zależność
Parametr Debye'a	$\kappa = \left(\frac{2n_o F^2 z^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R T} \right)^{1/2}$	$\kappa = \left(\frac{8\pi n_o F^2 z^2}{\varepsilon R T} \right)^{1/2}$	$4\pi \varepsilon \varepsilon_0$ (SI) = ε (cgs)
Ładunek ewp Gouy–Chapmana	$\sigma_d = -(8n_o \varepsilon \varepsilon_0 k T)^{1/2} \sinh\left(\frac{2e\psi_d}{kT}\right)$	$\sigma_d = -\left(\frac{\varepsilon k T n_o}{2\pi}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{2e\psi_d}{kT}\right)$	$4\pi \varepsilon \varepsilon_0$ (SI) = ε (cgs)
Oddziaływania elektrostatyczne	$V_R = 2\pi \varepsilon \varepsilon_0 R \psi_0^2 \ln(1 + \exp(-\kappa D))$	$V_R = \frac{\varepsilon R \psi_0^2}{2} \ln(1 + \exp(-\kappa D))$	$4\pi \varepsilon \varepsilon_0$ (SI) = ε (cgs)
Prawo Coulomba	$F = \frac{1}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{D^2}$	$F = \frac{1}{\varepsilon} \frac{Q_1 Q_2}{D^2}$	$4\pi \varepsilon \varepsilon_0$ (SI) = ε (cgs)

n_o – liczba par jonów na cm^3 ,

z – wartościowość jonu,

Q – ładunek {kulomb (SI) lub j.ES.ład. (cgse)},

ψ_0 – potencjał powierzchniowy {wolt (SI) lub j.ES.pot. (cgse)},

ψ_d – potencjał w warstwie dyfuzyjnej ewp,

F – stała Faradaya,

D – odległość {m (w obu układach)},

R – rozmiar ziarna {m (w obu układach)},

π – 3,14,

T – temperatura {kelwin (w obu układach)},

ε – stała dielektryczna {bezwymiarowa (w obu układach)},

ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) występuje tylko w SI,

e – ładunek elementarny,

$R_g T/F = kT/e$ {ilorazy bezwymiarowe (w obu układach)}.

Wartości stałej gazowej R_g , stałej Faradaya F , stałej Boltzmanna k w jednostkach SI podano w tabeli 16.4.

Więcej szczegółów dotyczących stosowania obu systemów jednostek i przeliczania można znaleźć w wielu pracach, m.in. w publikacjach Huntera (1987) lub Atkinsa (1978).

Literatura

- Atkins P., 1978. *Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 316, 338.
- Chmielewski H., 1977. *Międzynarodowy układ jednostek miar*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
- CRC, 1997/8. *Handbook of chemistry and physics*, ed. 78, D.R., Linde (ed.), CRC Press Boca Raton.
- Czarnecki J., 1986. *The effect of surface inhomogeneities on the interactions in colloidal systems*, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 24, 283–319.
- Dąbroś T., Czarnecki J., 1980. *Wpływ oddziaływań elektrycznych na kinetykę heterokoagulacji*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 12, 47–55.
- Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W., 1966. *Mutual coagulation of colloidal dispersions*, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638–1651.
- Hunter R.J., 1987. *Foundation of Colloid Science*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, Appendix A, 639–640.
- Laskowski J.S., 1988. *Dispersing agents in mineral processing*, in: *Froth flotation*, Development in Mineral Processing, 9, S.H. Castro Flores i J. Alvarez Moisan (eds.), Elsevier, Amsterdam.
- Mao L., Yoon R-H., 1997. *Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles*, *Inter. J. Mineral Process*, 51, 171–181.
- Sadowski Z., 1994. *Hydrofobowa agregacja zawiesin mineralów węglanowych i siarczanowych*, Wydawnictwa UMCS, Lublin.
- Sonntag H., *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982.