

Władysław WALKOWIAK*

Beata KUŚMIERZ*

Alina KOPCIUCH*

KINETYKA FLOTACJI JONÓW NA PRZYKŁADZIE JONÓW KOBALTU (II) I (III)

Przedstawiono literaturowe studia dot. kinetyki flotacji jonów, osadów i minerałów. Do studiów krzywych flotacyjnych wykorzystano oryginalny program w języku PASCAL na mikrokomputer typu PC/AT. Dokonano studiów kinetycznych flotacji jonów kobaltu(II) i (III) wykazując, że zasadniczy wpływ na kinetykę flotacji posiada fakt wytrącania lub niewytrącania sublatu w objętości roztworu. Zaobserwowano, że flotując jony $\text{Co}(\text{CN})_6$ kolektorami kationowymi wytrąca się sublat co powoduje, że krzywe flotacyjne nie posiadają jednolitego przebiegu. Wykazano, że dzieląc krzywe na dwie części pierwsza jest rzędu bliskim zerowego natomiast druga charakteryzuje się rzędem od 0.51 do 0.91.

1. Dotychczasowe badania kinetyki flotacji jonów, osadów i minerałów.

Prekursorem badań kinetycznych flotacji jonów był Rubin który badając flotacje kationów Co^{2+} sulfonianem laurylosodowym stwierdził, że proste pierwszo-, czy drugorzędowe równania kinetyczne nie opisują prawidłowo zależności stężenia flotowanych jonów w funkcji czasu flotacji [1-3]. Dobrze natomiast opisywało kinetykę flotacji równanie kinetyczne typu:

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{c_0}{c_0 - c_m} k(c - c_m), \quad (1)$$

gdzie: c_0 - początkowe stężenie flotowanych jonów, c - stężenie po czasie t , c_m - stężenie końcowe flotowanych jonów, k - stała szybkości flotacji.

Rozwiązanie tego równania różniczkowego prowadzi do:

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

$$\log(M-R) = \log M - \frac{0.434kc}{M} t, \quad (2)$$

gdzie: $M = (1 - c_m/c_0)$ - końcowy stopień wyflotowania,

$R = (1 - c/c_0)$ - stopień wyflotowania po czasie t .

Również Shakir i Samy [4] badając flotację jonów Th(IV) sulfonianem laurylosodowym doszli do wniosku, że zależność (2) najlepiej opisuje kinetykę flotacji jonów. Także badania kinetyki flotacji koloidalnych sublatów przeprowadzone przez Sviridova i wsp. [5], Skryleva i wsp. [6,7] oraz Czerkasova i wsp. [8] dostarczyły dowodów na półlogarytmiczną zależność stopnia wyflotowania od czasu flotacji. Wreszcie Stachurski [9,10] traktując flotację jonów jako proces stochastyczny też doszedł do półlogarytmicznej zależności określonej równaniem (2). Zweryfikował on swoją teorię na podstawie wyników flotacji jonów Mo(VI) jodkiem cetylopirydyniowym.

Według Goldmana [11] i Skryleva [6] w przypadku flotacji jonów, kiedy w wyniku oddziaływania jon-kolektor nie powstają sublatty w objętości roztworu, zmiany stężenia flotowanych jonów w czasie flotacji opisuje równanie kinetyczne rzędu zerowego:

$$c = c_0 - kt. \quad (3)$$

Z kolei równanie kinetyczne rzędu drugiego w celu opisu flotacji koloidalnych sublatów węglanowych U(VI) za pomocą dwuheptyloaminy proponują Skrylev i wsp. [12]:

$$1/c - 1/c_0 = kt. \quad (4)$$

Skrylev i wsp. [13] flotowali kationy lantanu(III) z roztworów wodnych stosując w roli kolektorów potasowe mydła kwasu kapronowego, mirystynowego i pentadekanowego. Stwierdzili oni, że kinetykę flotacji kaprynianem i pentadekanianem potasu dobrze opisuje równanie pierwszego rzędu, podczas gdy kinetykę flotacji La(III) mirystynianem potasu najlepiej opisuje równanie drugiego rzędu.

Sviridov i wsp. [14-16] stwierdzili, że model kinetyczny opisujący dane doświadczalne jest zdeterminowany mechanizmem heterokoagulacyjnego oddziaływania cząstek sublatty z pęcherzykami gazu. I tak flotując winianowe kompleksy Cu(II) chlorkiem cetylopirydyniowym stwierdzili, że typ kinetycznego równania flotacji uwarunkowany jest stężeniem kolektora i stężeniem elektrolitu obecnego w roztworze.

Kinetyka flotacji osadów była również przedmiotem zainteresowania kilku badaczy. Wyniki badań Rubina i wsp. [1] wykazują, że w przypadku flotacji osadów żadne z dotychczas podanych równań nie opisuje zależności stężenia od czasu procesu. Wg. Rubina zależność pomiędzy stopniem wyflotowania i czasem opisuje równanie:

$$\log(M - R) = \log B - m(\log t), \quad (5)$$

gdzie B i m to stałe.

Wzór (5) stanowi rozwiązanie zróżnicowanej formy równania rzędu n-tego przy czym stała szybkości opisuje wg. Rubina iloczyn mB. Równanie to dobrze opisuje zależność stopnia wyflotowania osadów wodorotlenków Cu(II) i Fe(III).

W przypadku M równego 1 równanie to przechodzi w postać:

$$\log(1 - R) = Z - kp(\log t) \quad (6)$$

gdzie Z i kp to stałe.

Powyższe równanie wg. Zivanova i wsp. [17] dobrze opisuje wyniki flotacji wodorotlenku Cu(II) sulfonianem dodecylobenzenowym. Basak [18-20] badając flotację osadów wodorotlenków Cu(II), Co(II) i Zn(II) kolektorem anionowym i kationowym określili stałe Z i kp wg. równania (6). Wg. Basaka korelację pomiędzy stopniem wyflotowania i czasem flotacji lepiej opisuje równanie (6) niż równanie (7).

Również kinetyka flotacji minerałów była przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Zakładając, że stężenie danego minerału w pulpie o objętości $V(\text{dm}^3)$ wynosi $c(\text{g/dm}^3)$ wówczas usunięcie do piany wynosi [21]:

$$r = P \times V \times c \quad (\text{g/dm}^3), \quad (7)$$

gdzie P jest miarą zdolności flotacyjnej danego minerału (ang.: specific flotability) co odpowiada stałej szybkości flotacji w równaniach (1) - (6).

Wielu autorów przyjęło pierwszo-rzędowe równanie kinetyczne flotacji minerałów:

$$-dc = P \times c \times dt \quad (8)$$

Przyjmując, że $\frac{c}{c_0} = 1 - m$ i $\frac{c}{c_0} = 1 - a$ po scałkowaniu otrzymamy:

$$\ln(1 - \frac{m}{a}) = P \times t. \quad (9)$$

W ogólnym przypadku flotacja minerałów może przebiegać wg. reakcji n-tego rzędu:

$$r = P \times V \times c^n. \quad (10)$$

Gdy $n = 2$ otrzymamy:

$$\frac{m}{a} = \frac{P \times t}{P \times t + \frac{1}{a}}. \quad (11)$$

Suwanasing i Salman [22] stwierdzili, że w przypadku flotacji czystej galeny w rurce Hallimonda przy pH równym 9.0 i używając ksantogenu sodowo-izopropylowego jako kolektora dobrze opisuje kinetykę flotacji równanie drugorzędowe.

W realnych układach flotacyjnych mamy do czynienia z flotacją

minerałów o różnym uziarnieniu. Kilku badaczy [23,24] doszło do wniosku, że rzędowość flotacji minerałów jest funkcją wielkości flotowanych ziaren. I tak dla ziaren o wielkości 180-250 μm rząd flotacji wynosił 3.2, podczas gdy dla ziaren o wielkości 60 μm rząd flotacji wynosił 1.0.

Przedstawiony przegląd dotychczasowych badań kinetyki flotacji jonów, osadów i minerałów wskazuje na rozbieżność poglądów w tym zakresie. Skłoniło to autorów do podjęcia badań kinetyki flotacji jonów kobaltu(II) i kobaltu(III).

2. Metodyka badań

2.1. Metodyka badań flotacji jonów

Do pomiaru stężenia flotowanych jonów zastosowano metodykę gamma promieniotwórczych wskaźników izotopowych. Pomiary aktywności flotowanych jonów prowadzono metodą spektrometryczną, pozwalającą na rejestrowanie promieniowania o energii charakterystycznej dla danego izotopu (w tym przypadku ^{58}Co). Powyższa oryginalna metoda pomiaru stężeń flotowanych jonów umożliwia zdejmowanie krzywych flotacyjnych w sposób ciągły [25-27].

2.2. Opis działania i charakterystyka programu "FLOTACJA"

Do studiów kinetycznych krzywych flotacyjnych wykorzystano opracowany program w języku PASCAL (wersja Turbo Pascal 5.5) na mikrokomputer PC/AT. Program umożliwia realizację następujących podstawowych operacji:

1. Wprowadzanie za pomocą klawiatury komputera danych dotyczących określonej flotacji tj. stężenia początkowego i końcowego flotowanych jonów, liczby par wprowadzanych danych oraz wartości czasu i odpowiadających im stężeń otrzymanych z krzywej flotacyjnej (Procedura NOWE_DANE).
2. Zapisywanie do pamięci zewnętrznej (twardy dysk) danych wprowadzonych w Procedurze NOWE_DANE (Procedura ZAPISZ_DANE).
3. Czytanie z twardego dysku zapisanych uprzednio danych dotyczących określonej flotacji (Procedura CZYTAJ).
4. Edycja odczytanych z dysku danych flotacji (Procedura EDYCJA).
5. Obliczanie rzędowości (n) i stałej szybkości flotacji (k).
6. Podział krzywej flotacyjnej na odcinki (Procedura PODZIEL).

Procedura ta umożliwia w sposób graficzny dzielić daną krzywą na dwie lub więcej części określając dla każdej części wartości c_0 i c_m .

Procedura OBLICZENIA umożliwia obliczanie w wersji ($c-c_0$) jako funkcja czasu, podczas gdy procedura OBLICZENIA1 wykonuje obliczenia przy założeniu, że c_m przyjmuje wartość zera (obliczenia w wersji c

jako funkcja czasu).

Obie wyżej wymienione procedury wywołują tę samą procedurę OBLICZ, która wykorzystując rekurencyjną funkcję MIN oblicza wartość n (rząd szybkości flotacji). Procedura ta działa w ten sposób, że obliczana jest funkcja MIN w przedziale $[0,1]$ oraz n dla $n > 1$ i wybierana jest wartość niższa.

Funkcja MIN uzyskuje taką wartość n dla której różnica pomiędzy teoretyczną i realną krzywą flotacyjną jest minimalna. Wartość tego odchylenia podaje funkcja WSP, która wywołuje funkcję OD_YT. Odchylenie to zdefiniowane jest równaniem:

$$\text{odchylenie } c = \frac{\sqrt{\frac{1}{\text{ile}} \sum_{i=1}^{\text{ile}} (\hat{c}_i - c_m)^2}}{c_o - c_m} \times 100\%, \quad (12)$$

gdzie: ile - ilość pomiarów.

Jest to odchylenie standardowe względne odniesione do wartości $c_o - c_m$ wyrażone w procentach. Funkcja WSP liczy także wartość k zapamiętywaną jako wk. Wartość k obliczana jest z równania kinetycznego n -tego rzędu. Dla $n = 1$ wartość k była obliczona ze wzoru:

$$k = -\ln \frac{c - c_o}{c_o - c_m} \times \frac{c_o - c_m}{c_o t} \quad (13)$$

Natomiast dla $n \neq 1$ wartość k była obliczana ze wzoru:

$$k = \frac{c_o - c_m}{c_o(n-1)t} \left[\frac{1}{(\hat{c} - c_m)^{n-1}} - \frac{1}{(c_o - c_m)^{n-1}} \right] \quad (14)$$

W procedurze WSP1 obliczana jest wartość odchylenia standardowego stałej szybkości flotacji:

$$\text{odchylenie } k = \sqrt{\frac{1}{\text{ile}} \sum (\hat{k}_i - k_i)^2} \quad (15)$$

gdzie: k_i - stała szybkości rzeczywista,

$\hat{k}_i$ - stała szybkości teoretyczna (obliczona).

W programie uzyskane wyniki prezentowane są w formie wykresu, który oprócz punktów pomiarowych i teoretycznej krzywej flotacyjnej uzyskanej z równań (14) lub (15) pokazuje też wartość n , k i odchylenia standardowe stężenia i stałej szybkości flotacji.

3. Wyniki i ich dyskusja

3.1. Flotacja kationów Co^{2+}

W pierwszej kolejności wykonano flotacje kationów Co^{2+} o stężeniu początkowym $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ za pomocą dodecylobenzenosulfonianu sodu (DBSNa) o

stężeniu 2×10^{-4} M zachowując te same warunki procesu tj. natężenie przepływu gazu ($7 \text{ cm}^3/\text{min}$), temperaturę ($21 + 22^\circ\text{C}$), pH roztworu flotowanego ($3.4 + 3.5$) i ilość alkoholu etylowego obecnego w roztworze (0.25% obj.). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1. Z danych przedstawionych w tej tabeli wynika, że nie ma idealnej zgodności wyników flotacji czego dowodem jest pewna rozbieżność końcowych wyników tj. stopnia wyflotowania od 0.72 do 0.80 oraz masy koncentratu od 0.80 do 1.70g. Wyniki obliczeń kinetycznych wskazują na dość dużą zgodność

Tabela 1. Powtarzalność wyników flotacji kationów Co^{2+} .

$[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DBSNa}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Lp.	Końcowy stopień wyflotowania M	Masa koncentratu g	Wyniki obliczeń kinetycznych		
			n	k min^{-1}	Odchylenie stand.stęż., %
1	0.72	1.70	1.06	0.045	4.72
2	0.80	0.80	1.09	0.046	4.66
3	0.76	2.00	1.01	0.053	6.40
4	0.76	1.00	1.07	0.039	5.08
5	0.80	1.50	1.08	0.041	5.49

rzędowości flotacji tj. od 1.01 do 1.09 i stałej szybkości flotacji tj. od 0.039 do 0.053 min^{-1} . Względne odchylenie standardowe stężenia wahało się w granicach od 4.7 do 6.4%. Zasadniczej przyczyny pewnej niezgodności uzyskanych wyników należy upatrywać w nierównomierności generacji pęcherzyków gazu tworzonych w barboterze.

W następnej kolejności zbadano wpływ ilości alkoholu etylowego obecnego w roztworze flotowanych jonów Co^{2+} . Ilość alkoholu zmieniano od 0 do 0.3% obj. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2. Ilość alkoholu etylowego w zasadniczy sposób determinuje wielkość generowanych pęcherzyków gazu gdyż w miarę wzrostu ilości $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ maleje wielkość pęcherzyków gazu natomiast zwiększa się ich ilość co korzystnie wpływa na wyniki flotacji. Uwidacznia się to we wzroście końcowego stopnia wyflotowania jak również stałej szybkości flotacji. Rząd szybkości flotacji jonów Co^{2+} przy nieobecności alkoholu etylowego wynosi 0.51

Tabela 2. Wpływ ilości alkoholu etylowego na flotację kationów Co^{2+} .

$[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DBSNa}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Lp	Ilość alkoholu etylowego % obj.	Końcowy st. wyflotowania M	Wyniki obliczeń kinetycznych		
			n	k min^{-1}	Odchylenie stand.stęż., %
1	0.00	0.54	0.54	0.0084	2.87
2	0.10	0.63	1.13	0.025	2.24
3	0.25	0.66	1.02	0.033	4.33
4	0.30	0.70	1.22	0.034	4.16

podczas gdy w obecności alkoholu etylowego wzrasta do 1.02-1.22. Tak więc wprowadzenie alkoholu etylowego wpływa nie tylko na wydajność i szybkość procesu ale również na zasadniczo różny mechanizm procesu flotacji objawiający się zmianą rzędowości flotacji. W tabeli 3 przedstawiono wpływ natężenia przepływu gazu na flotację kationów Co^{2+} .

Tabela 3. Wpływ natężenia przepływu gazu na flotację kationów Co^{2+} .

$[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DBSNa}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Lp	Natężenie przepływu gazu cm^3/min	Końcowy stopień wyflotowania M	Wyniki obliczeń kinetycznych		
			n	k min^{-1}	Odchylenie stand. stęż. %
1	7.0	0.72	1.39	0.0091	3.78
2	10.0	0.65	1.16	0.028	6.30
3	13.3	0.70	1.26	0.031	4.37
4	16.5	0.66	1.23	0.035	3.68
5	19.5	0.75	1.03	0.091	2.76

Dane przedstawione w tej tabeli wskazują, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu rośnie stała szybkości flotacji podczas gdy rząd flotacji pozostaje na poziomie 1.03-1.39 przy względnym odchyleniu standardowym stężenia od 2.8 do 6.3%.

W ostatniej serii flotacji kationów Co(II) zbadano wpływ stężenia kolektora anionowego tj. sulfonianu dodecylobenzenosodowego a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4. Jak wynika z danych przedstawionych w tej tabeli wzrost stężenia kolektora wpływa korzystnie tak na końcowy stopień wyflotowania jak i na stałą szybkości flotacji. Rząd szybkości flotacji nieznacznie maleje ze wzrostem stężenia kolektora od wartości 1.32 do 0.87.

Tabela 4. Wpływ stężenia kolektora anionowego sulfonianu dodecylobenzenosodowego na flotację jonów Co^{2+} .

Lp	Co^{2+} M	DBSNa M	Końcowy st. wyflot. M	Wyniki obliczeń kinetycznych		
				n	k min^{-1}	Odchylenie stand. stęż. %
1	5×10^{-5}	1.0×10^{-4}	0.43	1.32	0.018	3.48
2		1.5×10^{-4}	0.77	1.23	0.020	4.43
3		2.0×10^{-4}	0.91	1.04	0.050	5.98
4	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	0.42	1.22	0.014	3.42
5		2.0×10^{-4}	0.61	1.11	0.020	4.76
6		3.0×10^{-4}	0.82	0.87	0.060	4.63

Należy podkreślić, że podczas flotacji kationów Co^{2+} sulfonianem dodecylobenzenosodowym nie wytrącały się sublaty w objętości roztworu. Tak więc wyniki flotacji przedstawione w tabelach 1-4 dotyczą przypadku

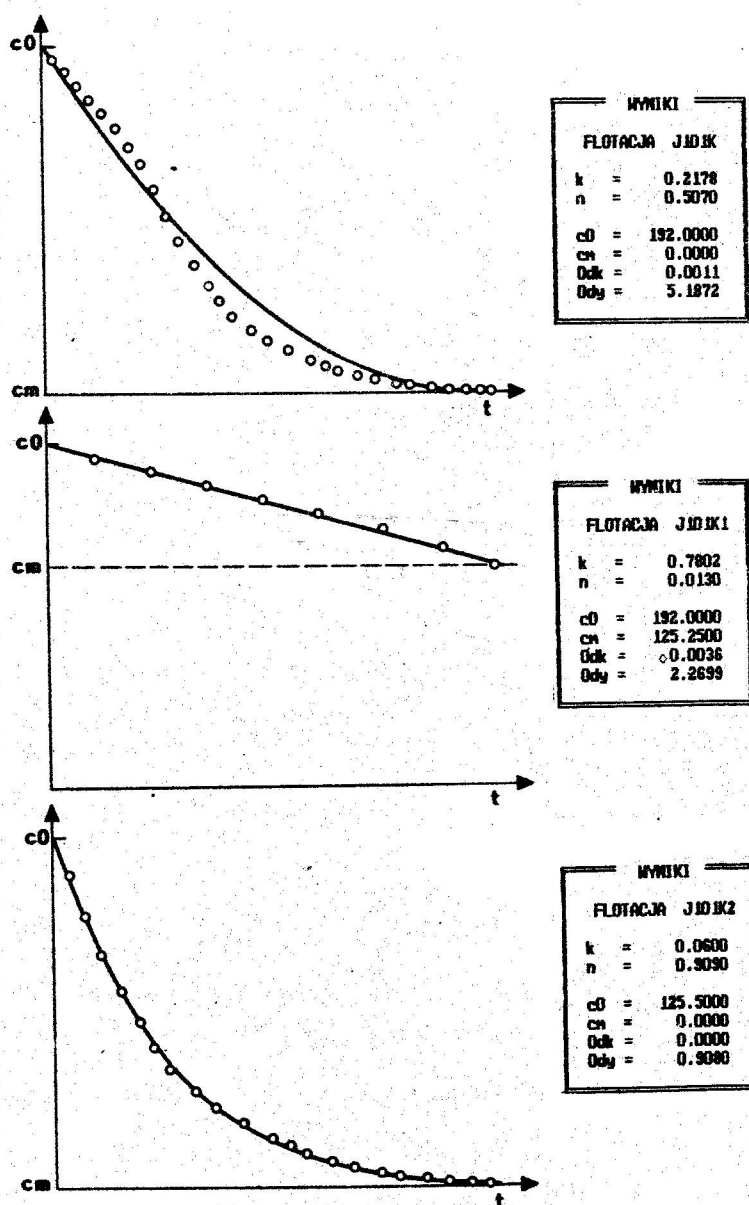
gdy wydzielano kationy kobaltu(II) z roztworów homogenicznych.

3.2. Flotacja jonów $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$

Flotowano aniony kompleksowe kobaltu(III) za pomocą chlorku cetylopirydyniowego (CPCl) i bromku cetylotrójmetyloamoniowego (CTMABr). Zauważono, że po wprowadzeniu kolektora do kolumny roztwory mętnieją z powodu wytrącania się sublatów. Fakt ten miał zasadniczy wpływ na przebieg rejestrowanych krzywych flotacyjnych, na których obserwowano wyraźne przegięcia a odchylenie standardowe stężenia przyjmowało wartości znacznie wyższe niż w przypadku flotacji kationów Co^{2+} . Wykorzystując procedurę podziału krzywej na odcinki, dzielono krzywe na dwie części. Na rys 1. pokazano przykładową krzywą flotacyjną charakteryzującą się załamaniem (krzywa J101k). Krzywą tę podzielono na

Tabela 5. Wpływ stężenia kolektorów kationowych na flotację anionów $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$. $[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Lp	Kolektor	Stężenie kolekt. M	Stopień wyflot. M	Wyniki obliczeń kinet.			
				n	k min ⁻¹	Odchylenie stand.stęż. %	
1	CPCl	2×10^{-4}	bez podziału	1.00	0.51	0.22	5.18
			1-szy odcinek	0.35	0.013	0.78	2.27
			2-gi odcinek	1.00	0.91	0.060	0.91
2	CPCl	2.5×10^{-4}	bez podziału	0.84	1.34	0.015	10.82
			1-szy odcinek	0.34	0.26	2.36	4.91
			2-gi odcinek	0.69	0.73	0.071	2.79
3	CTMABr	2×10^{-4}	bez podziału	0.75	0.95	0.043	9.58
			1-szy odcinek	0.27	0.18	1.43	5.19
			2-gi odcinek	0.67	0.62	0.17	3.50
4	CTMABr	3×10^{-4}	bez podziału	0.81	0.84	0.043	10.13
			1-szy odcinek	0.20	0.15	0.69	2.87
			2-gi odcinek	0.78	0.63	0.23	3.17



Rys 1. Flotacja jonów Co(CN)_5^{3-} chlorkiem cetylopirydyniowym
 $[\text{Co(CN)}_5^{3-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CPCl}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Fig.1. Flotation of Co(CN)_5^{3-} anions with cetylopyridinium chloride.

dwa odcinki i ponownie wykonano obliczenia kinetyczne dla każdego odcinka osobno. Za początek drugiego odcinka uznano dziesiąty punkt pomiarowy. Jak wynika z przedstawionych wykresów, podzielenie krzywej na dwa odcinki wyraźnie poprawia stopień dopasowania punktów pomiarowych do równania (14). Uwidacznia się to w wartościach względnego odchylenia standardowego stężenia. O ile dla krzywej traktowanej jako całość wartość ta wynosi 5.18 % to dla pierwszego i drugiego odcinka wartości te wynoszą odpowiednio 2.27% i 0.91%. W tabeli 5 zestawiono wyniki flotacji anionów $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ przy różnych stężeniach kolektorów kationowych.

Dane przedstawione w tej tabeli wskazują, że stopień dopasowania pomiędzy rzeczywistymi krzywymi flotacyjnymi i krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi ogólnemu równaniu flotacji opisanego równaniem (17) lub (18) nie jest dobry. Dopiero po podzieleniu krzywej na dwa odcinki uzyskuje się znacznie lepszą zgodność co objawia się niższymi wartościami względnego odchylenia standardowego stężenia. Warto zauważyć, że we wszystkich przypadkach zaobserwowano, że rząd flotacji odcinka pierwszego jest znacznie niższy niż odcinka drugiego. I tak dla części pierwszej krzywej rząd flotacji wynosi od 0.13 do 0.26 a więc jest zbliżony do rzędu zerowego flotacji. Natomiast dla drugiej części krzywej rząd flotacji jest w przedziale od 0.51 do 0.91 a więc jest nieco mniejszy od rzędu 1-szego flotacji. Z drugiej strony wartości stałej szybkości flotacji dla części 1-szej są kilka razy wyższe niż dla drugiego odcinka flotacji.

4. Podsumowanie wyników

Na podstawie przeprowadzonych flotacji jonów Co^{2+} i $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, jak również analizy otrzymanych krzywych flotacyjnych za pomocą opracowanego programu "FLOTACJA" można stwierdzić, że kinetyka flotacji jonów jest zagadnieniem znacznie bardziej złożonym niż to sugerują autorzy wielu publikacji. Program "FLOTACJA" okazał się skutecznym narzędziem pozwalającym na szybkie określanie rzędowości flotacji jonów z jednoczesną możliwością obliczania stałej szybkości.

Studia kinetyczne wykazały, że zasadniczy wpływ na kinetykę flotacji posiada fakt wytrącania lub niewytrącania się sublatu w objętości roztworu. W warunkach niewytrącania się sublatu w objętości roztworu, jak ma to miejsce w przypadku flotacji kationów Co^{2+} kolektorem anionowym stwierdzono, że rząd flotacji zawarty jest w granicach 1.02-1.32. Natomiast w przypadku gdy w roztworze flotowanym nie znajdował się alkohol etylowy rząd szybkości flotacji wynosił 0.51. Bardziej złożona sytuacja jest w przypadku flotacji jonów w warunkach wytrącania sublatów w objętości roztworów. Miało to miejsce podczas

flotacji jonów $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ kolektorami kationowymi. Wówczas obserwuje się, że otrzymane krzywe flotacyjne nie posiadają jednolitego przebiegu i próba dopasowania uzyskanych wyników do równania kinetycznego n -tego rzędu zawodzi. W takim przypadku krzywa flotacyjna dzielona na dwie części, z których pierwsza część charakteryzuje się równaniem bliskim rzędu zerowego, a druga część rzędu 0.51-0.91. Szybkość pierwszego odcinka krzywej flotacyjnej była kilkakrotnie wyższa niż drugiego odcinka krzywej.

5. Literatura cytowana

- [1] Rubin A.J., J.Amer. Water Works Asociation, 1968, 60, 822-845.
- [2] Rubin A.J., Gaden E.L., Foam Sparation. [W]: New Chemical Engineering Separation Techniques, [Interscience, New York 1962.
- [3] Rubin A.J., Johnson I.D., Ind. Eng. Chem. Process Desing. Develop., 1966, 5, 368-375.
- [4] Shakir K., Samy S., Coll. Pol. Sci. 1979, 257, 420-426.
- [5] Sviridov W.W., Malcev G.I., Hohlow W.W., Skrylev L.D., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 1982, 3, 48-53.
- [6] Skrylev I.D., Amanov K.B., Z. Prikl. Chimii, 1973, 56, 819-824.
- [7] Skrylev I.D., Kostik W.W., Puricz A.N., Osmaczko G.F., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 1988, 1, 2-6.
- [8] Czerkasov A.E., Voronin N.N., Dobrohotov G.N., Tsvetn. Metall., 1987, 2, 1-8.
- [9] Stachurski J., Archiwum Hutnictwa, 1970, 15, 219-228.
- [10] Stachurski J., Szeglowski Z., Sep. Sci., 1974, 9, 313-324.
- [11] Goldman A.M., Vaprosy Teorii Ionnoj Flotacii [W]: Sovremennoe sostojenia i perspektivy rozvitiija teorii flotacii, Izd. Nauka, Moskwa, 1979, 4, 147-171.
- [12] Skrylev L.D., Legaczenko I.A., Menczuk W.W., Kondratieva S.S., Z. Prikl. Chimii, 1981, 54, 2137-2140
- [13] Skrylev L.D., Sazonova W.F., Skryleva T.L., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 1987, 1, 16-21.
- [14] Sviridov W.W., Kokovkina T.F., Skrylev L.D., Z. Prikl. Chimii, 1985, 3, 532-537.
- [15] Sviridov W.W., Gomzikov A.Z., Skrylev L.D., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chimija i Chemiczeskaja Technologija, 1986, 29, 62-66.
- [16] Sviridov W.W., Gomzikov A.Z., Skrylev L.D., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 1986, 2, 3-8.
- [17] Zivanov Z., Miskovic E., Torgi N., Karlovic E., Zb. Priv. Nauke, Matica Srp., 1976, 51, 217-226.
- [18] Charewicz A.W., Basak S., J. Chem. Tech. Biotechnol. 1986, 32, 407-411.
- [19] Basak S., Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, 1983, 74-78.
- [21] Tarjan G., Mineral Processing, Vol. 2. Concentration, Flotation, Separation, Backup Processes, Akademiai Kiado, Budapest 1986.

- [22] Suwansing P., Salman T., Can. Min. J. 1970, 12, 55-62.
- [23] Tomlinson H.S., Fleming M.G., IMPC, Cannes 1963, 563-573.
- [24] Prasser A.P., Min. Proc. z Extr. Met. 9 CMMC, London 1969, 59-79.
- [25] Charewicz A.W., Niemiec J., Nukleonika, 1969, 14, 17-27.
- [26] Walkowiak W., Bartecki A., Nukleonika, 1973, 18, 133-141.
- [27] Walkowiak W., Mechanizm selektywnej flotacji jonów metali pierwiastków d-elektronowych, Prace Naukowe IChNiMPRz Politechniki Wrocławskiej, 1985, nr 53, seria Monografie 25.

ABSTRACT

Walkowiak W., 1990, Ion flotation kinetics on the example of cobalt(II) and (III) ions. Physicochem. Probl. Miner. Process., 22; 43-54.

Literature review of ion precipitate, and mineral flotation have been presented. For kinnetic studies of flotation curves a Pascal program for IBM PC/AT microcomputer has been elaborated. Ion flotation kinetics studies of cobal (II) and (II) ions show the substantial influence of sublate precipitation in the bulk solution on kinetic relationships. In case of $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ flotation by cationic surfactants the flotation curves were not uniform since sublate precipitation occurred in the bulk solution. It was proved that dividing of flotation curves onto two parts leads to a better correlation of a theoretical model with real flotation data. The first part of the flotation curve followed approximately zero order kinetic equation while the order of the second one appeared to be in the range from 0.51 to 0.91.

СОДЕРЖАНИЕ

Валковяк В., Кинетика флотации ионов на примере ионов кобальта (II) и (III). Физикохимические вопросы обогащения, 22; 43-54.

Представлено литературные изучение кинетики флотации ионов, осадков и минералов. К изучению использовано оригинальную программу в Паскале для компьютера PC/AT. Сделано изучение кинетики флотации ионов кобальта (II) и (III) показывая, что главным фактором влияющим на кинетику флотации является факт возникновения или не возникновения осадка сублята в объеме раствора. Наблюдено что флотируа ионы $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ катионными флотореагентами возникает осадок сублята, из-за которого флотационные кривые неоднородные. Показано, что разделяя кривые на две части первая близка нулевому порядку а вторая характеризуется порядком от 0.51 к 0.91.