

Jan DRZYMAŁA *

O HYDROFOBIZACJI POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH W WODNYCH ROZTWORACH OLEINIANOWYCH

W oparciu o literaturowe wyniki adsorpcji oleinianu na powierzchniach ciał stałych a także oleinianową flotowalność tych ciał omówiono wpływ różnych czynników na proces ich hydrofobizacji. Szczegółowa krytyczna analiza danych literaturowych pozwoliła przedstawić ogólną koncepcję mechanizmu sorpcji aktywacyjnej łączącą koncepcję aktywacyjnego działania jonów hydrolizujących kationów M.C. Fuerstenau'a i Palmera, hemimicel D.W. Fuerstenau'a, jono-molekularnych asocjatów Somasundarana, pierwotnych i wtórnych warstw adsorpcyjnych D.W. Fuerstenau'a i współ., oraz hydrofobowych centrów Abramova. Istota tej koncepcji leży w przyjęciu, że wszystkie kationy, w tym również jony Na^+ , K^+ i H^+ są aktywatorami w procesie hydrofobizacji ciał stałych formami oleinianowymi.

1. Wprowadzenie

Ostatnio obserwuje się w polskich ośrodkach naukowo-badawczych wzmożone zainteresowanie zagadnieniami hydrofobizacji powierzchni ciał stałych za pomocą kwasów tłuszczowych, a w szczególności kwasem oleinowym [1-5]. Badania takie prowadzone są również przez wiele ośrodków zagranicznych np. [6-8] a część prac publikowanych jest wynikiem współpracy ośrodków polskich z zagranicą [9-10]. Zainteresowanie to wynika zarówno z praktycznego znaczenia oleinianowej flotacji do wzbogacania rud i surowców a także z powodu bardzo interesujących właściwości wodnych roztworów i emulsji kwasu oleinowego. Wiadomo bowiem, że związek ten może występować w trzech formach tj. tworzyć r-r właściwy zawierający proste jony oleinianowe, tworzyć emulsję olejową oraz roztwory

* Politechnika Wrocławska

micelarne. Ponadto dane literaturowe wskazują, że oleinian może sorbować się na powierzchniach mineralnych zarówno fizycznie jak i tworzyć wiązania chemiczne z kationami metali tworzących powierzchnię ciała stałego.

Literatura światowa o adsorpcji oleinianów na powierzchniach a także o flotacji ciał stałych jest niezwykle bogata. W poszczególnych pracach zwykle szczegółowo opisuje się wybrany badany układ lub układy. W tej pracy, w oparciu o wyniki literaturowe, podjęto próbę usystematyzowania wiedzy o układzie kwas oleinowy-woda-ciało stałe a także znalezienia i opisanie ogólniejszych zasad dotyczących mechanizmu sorpcji oleinianu na ciałach stałych. W tej pracy dyskutowane będzie zachowanie się układów przy stężeniu 10^{-5} - 10^{-3} M NaOl i przy różnych pH roztworu tj. przy względnie dużym stężeniu oleinianu lecz poniżej stężenia jego micelizacji. Oznacza to, że wyjściowe roztwory używane do badań przed ich zakwaszeniem nie były zmicelizowane. Jednocześnie w roztworze najczęściej znajdowała się faza olejowa, tworząca emulsję, która powstawała w trakcie zakwaszania roztworów oleinianu, z powodu niskiej rozpuszczalności kwasu olejeowego w wodzie ($pL_{H_2O} = 12.5$ [6]). Kropelki emulsji o średnicy 0.2-0.3 μm [11] zawierające głównie kwas oleinowy ale i oleinian sodu [5] mogą sorbować się na powierzchni ciał stałych powodując ich hydrofobizację [12, 13].

Teoretycznie możliwe są trzy sposoby przytwierdzenia się fazy olejowej do powierzchni ciała stałego:

1. Adhezja heterokoagulacyjna (rys. 1a). Adhezja taka zachodzi jako wynik działania sił przyciągania Van der Waalsa-Londona i elektrostatycznych sił przyciągania lub odpychania między kroplami fazy olejowej a powierzchnią ciała stałego tak, jak to opisuje teoria DLVO. Mechanizm tej sorpcji jest podobny do mechanizmu 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 Dieragina i Duchina dla adhezji banieczek powietrza do powierzchni ciała stałego [14]. Adhezja taka zachodzi zawsze, gdy obydwa obiekty są przeciwnie naładowane. Jeżeli obiekty są jednoimienne naładowane zajście adhezji determinowane jest wielkością sił przyciągania Van der Waalsa-Londona.
2. Adhezja kontaktowa (rys. 1b). Polega na bezpośrednim przyleganiu kropeł fazy olejowej do powierzchni ciała stałego. Siłę adhezji determinuje bilans sił (opisywany równaniem Younga [15]) występujących na trzech granicach fazowych tj. woda-olej woda-ciało stałe, olej-ciało stałe, a na danej granicy fazowej udział różnych sił: dyspersyjnych, polarnych, wiązań chemicznych, wodorowych itd, zgodnie z koncepcją Fowkesa [16].

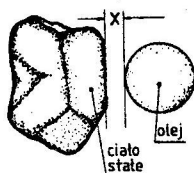
3. Adhezja półkontaktowa (rys. 1c). Jest to sposób adhezji kolektora do powierzchni ciała stałego polegający na adsorpcji na powierzchni jonów prostych z utworzeniem hemimicel (tak jak to przewiduje koncepcja D.W. Fuerstenaúa (np. [17]) na których występuje sorpcja kropelek emulsji w wyniku hydrofobowych oddziaływań między łańcuchami związku organicznego. Brak danych literaturowych nie pozwala na szczegółowe i jednoznaczne opisanie sorpcji nazwanej tutaj adhezją półkontaktową, ale w uproszczony sposób można sobie ją wyobrazić tak, jak to pokazano na rys. 1c.

a) Adhezja heterokoagulacyjna

Opis układu: (DLVO)

Energia adhezji (E_x):

$$E_x = E_A(x) + E_R(x) = -\frac{A}{12\pi x^2} + 2(F - F_\infty)$$



Oznaczenia:

$E_A(x)$ - energia przyciągania

$E_R(x)$ - energia oddziaływań elektrostatycznych

A - stała Hamakera

x - odległość

F, F_∞ - energia swobodna elektr. warstwy podwójnej przy danym x

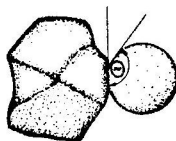
b) Adhezja kontaktowa

Opis układu:

Energia międzyfazowa ciało stałe - olej (γ_{SO}):

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SO}^d + \gamma_{SO}^p + \gamma_{SO}^{ch} + \dots \quad (\text{Fowkes})$$

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SW} - \gamma_{OW} \cos \Theta \quad (\text{Young})$$



Oznaczenia:

Θ - kąt zwilżania

d - składowa dyspersyjna

p - składowa polarna

ch - składowa wiązań chemicznych

S - ciało stałe

O - olej

W - woda

c) Adhezja półkontaktowa

Opis układu:

izotermy adsorpcji

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{spec}^0 + \Delta G_{elek}^0 + \dots$$

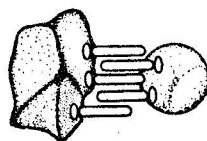
Oznaczenia

— - jon oleinianowy

ΔG - zmiana swobodnej energii układu w procesie adsorpcji

spec - składowa wiązań chemicznych

elek - składowa elektrostatyczna



Rys. 1. Schematyczna ilustracja możliwych sposobów przylegania fazy olejowej emulsji kwasu oleinowego do powierzchni ciał stałych

a) adhezja heterokoagulacyjna (bezkontaktowa), b) adhezja kontaktowa oraz c) adhezja półkontaktowa (aktywacyjna)

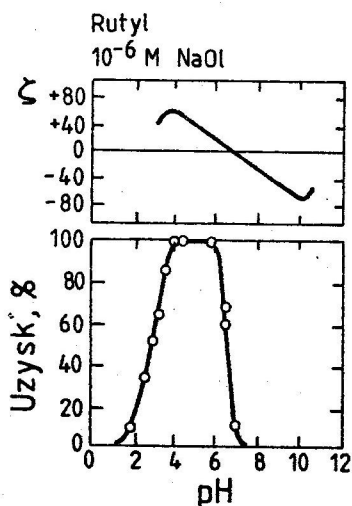
Fig. 1. Schematic representation of the possible adhesion of oleic acid droplets to a solid surface. a - contactless adhesion, b - contact adhesion, c - semicontact adhesion

Opisana w punktach 2 i 3 adhezja może prowadzić do chemicznej jak i fizycznej sorpcji kwasu olejowego do powierzchni ciała stałego. Jednakże oba rodzaje sorpcji nie zmieniają sposobu adhezji lecz wpływają prawdopodobnie jedynie na siłę adhezji oleinianu do powierzchni.

2. Sorpcja fizyczna

Wiele pierwiastków chemicznych znajdujących się na określonym stopniu utleniania nie tworzy w roztworach wodnych połączeń chemicznych z jonami oleinianowymi z powodu silniejszego powinowactwa do grup wodorotlenowych. Przykładem może być Si (IV), który w środowisku wodnym dąży do utworzenia $\text{Si}(\text{OH})_4$, a także Ti(IV), który mimo tworzenia oleinianów tytanu w środowiskach bezwodnych, w roztworze wodnym ulega rozkładowi w wyniku reakcji hydrolizy [18]. Także pierwiastki na zerowym stopniu utleniania takie jak np. Hg, Ge mogą sorbować oleinian jedynie na drodze fizycznej. Analiza opublikowanych wyników badań sorpcji i flotacji w układzie oleinian-woda-fizycznie sorbujące ciało stałe sugeruje, że w zależności od właściwości ciała stałego i pH mogą wystąpić niezależnie lub w powiązaniu ze sobą wszystkie trzy pokazane na rys. 1 sposoby adhezji. Można również zaobserwować następujące prawidłowości:

a) Sorpcja fazy kwasu olejowego występuje zawsze gdy powierzchnia mineralna jest dodatnio naładowana. Ponieważ krople kwasu olejowego są ujemnie naładowane od pH 2 [4] sugeruje to heterokoagulacyjną bezkontaktową adhezję fazy kwasu do powierzchni ciała stałego. Na rys. 2 pokazano wyniki flotacji dla rutylu posiadającego $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.7$ [19].



Rys. 2. Ilustracja flotacji w wyniku hydrofobizacji dodatnio naładowanej powierzchni ziarna mineralnego (rutylu, TiO_2) ujemnie naładowanymi (od pH 2, [4]) formami oleinianowymi. Dane z pracy [19]

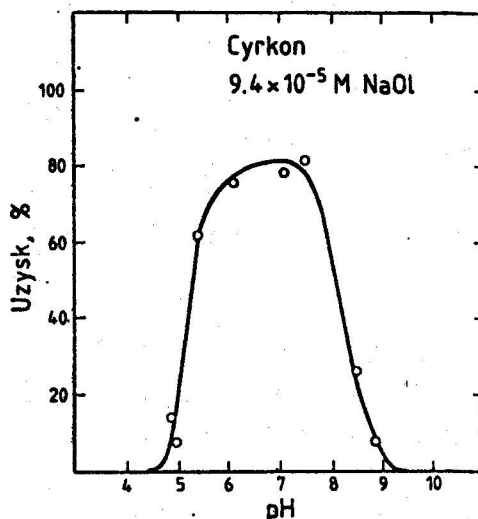
Fig. 2. Illustration of flotation as a result of hydrophobization of a positively charged solid surface (rutile, TiO_2) with negatively charged (from pH 2, [4]) oleate species. Data after [19]

Wyniki flotacji celowo pokazano przy bardzo niskim stężeniu oleinianu, gdyż przy wyższych stężeniach kolektora flotacja zachodzi poza punktem p.z.c., ale następuje to w wyniku innego mechanizmu sorpcji, co będzie opisane w dalszej części tej pracy.

b) Jeżeli powierzchnia ciała stałego do pH = 4.5-5 jest ujemnie naładowana i ciało jest naturalnie hydrofilne nie obserwuje się sorpcji kwasu olejowego z powodu powstawania bariery energetycznej w wyniku zbliżania się do siebie dwóch jednoimiennie naładowanych obiektów. Ma to miejsce dla kwarcu [20] lub cyrkonu ($ZrSiO_4$, rys. 3 [21]).

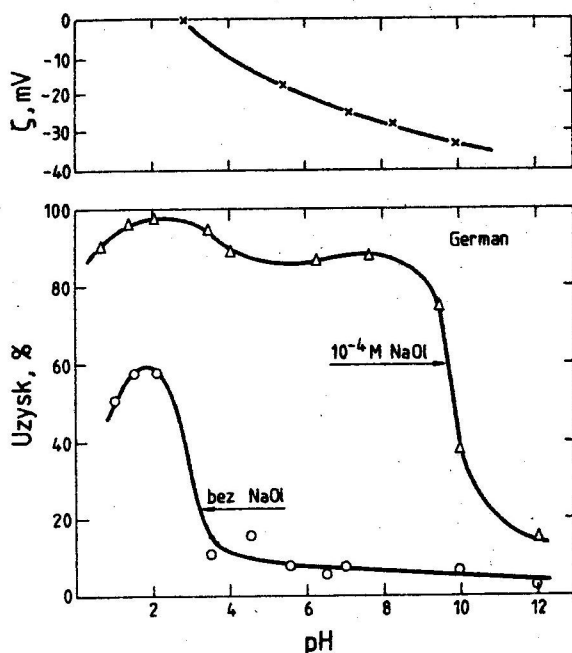
Rys. 3. Ilustracja braku flotacji do pH 4.5 hydrofilnych ciał stałych fizycznie sorbujących oleinian, jeżeli jego powierzchnia jest naładowana ujemnie, oraz ilustracja flotacji w zakresie pH 4.5-9 bez względu na wielkość i znak ładunku powierzchniowego, potencjał tego cyrkonu jest ujemny w zakresie pH 3-11. Dane wg [21]

Fig. 3. Illustration of lack of flotation up to pH 4.5 for hydrophilic solids which can only physically adsorb oleate species if the surface is negatively charged. The figure also illustrates flotation in the pH range from 4.5 to 9 regardless of magnitude and sign of the surface charge. The potential of zircon is negative from pH 3 to 11. Data after [21.]



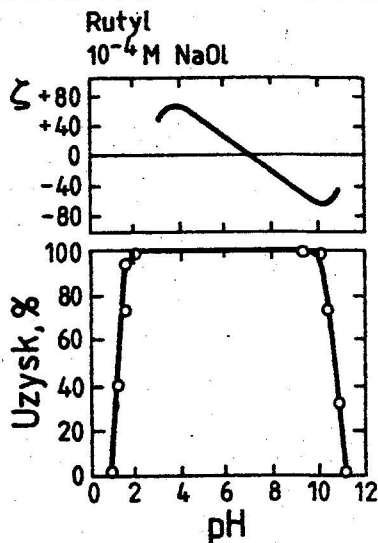
c) Jeżeli powierzchnia ciała stałego jest naładowana ujemnie a ciało jest hydrofobowe to do pH 4.5 - 5 obserwuje się sorpcję kwasu olejowego na jego powierzchni oraz zachodzi jego flotacja. Ma to miejsce np. dla germanu w formie pierwiastkowej [13] co pokazuje rys. 4. Zgodnie z rys. 4 naturalnie hydrofobowy Ge flotuje z oleinianem do pH 4.5 mimo, że od pH 2.5 zarówno H₂O₂ jak i Ge są powierzchniowo ujemnie naładowane. Analiza warstw adsorpcyjnych na Ge techniką IR - ATR [13] wykazała brak w nich obecności wody co sugeruje, że zachodzi kontaktowa adhezja kwasu olejowego z Ge. Wyniki te sugerują również, że w procesie adhezji kontaktowej uprzednio znajdujące się na powierzchni jony OH⁻ nadające tej powierzchni odpowiedni ładunek są desorbowane do roztworu.

d) Polkin i Najfonov [22] zauważyli, że w zakresie pH 5-10 większość minerałów ulega flotacji bez względu na właściwości powierzchniowe (tzn. znak ładunku powierzchniowego czy zdolność do chemisorpcji). Widać to



Rys. 4. Ilustracja flotacji naturalnie hydrofobowego elementarnego germanu w zakresie pH 0-4.5 i 4.5-10 mimo, że zarówno powierzchnia Ge jak i formy oleinianowe są ujemnie naładowane (według [13]).

Fig. 4. Illustration of the flotation of naturally hydrophobic elemental germanium in the pH range of 0-4.5, though both Ge and oleate species are negatively charged. Data after [13].



Rys. 5. Ilustracja flotacji w wyniku hydrofobizacji fizycznie sorbowanymi formami oleinianu w zakresie pH 6-10 mimo, że zarówno minerał (rutyl) jak i oleinianowe formy są ujemnie naładowane Dane z pracy [19].

Fig. Illustration of flotation as a result of hydrophobization with physically adsorbed oleate species, though both the mineral (rutile) and oleate species are negatively charged above pH 7.3. Data after [19].

również dla fizycznie sorbujących oleinian germanu (rys. 4) oraz cyrkonu (rys. 5). Sorpcję oleinianu stwierdzono nawet na silnie ujemnie naładowanej powierzchni kwarcu przy pH 9.4 [23]. Wskazuje to na podobny mechanizm sorpcji oleinianu na powierzchni ciał stałych w zakresie pH 4.5-10, różny jednak od sposobu sorpcji do pH 4.5.

Na odmienność mechanizmu sorpcji powyżej pH 4.5 decydujący wpływ wydają się mieć zmieniające się z pH właściwości roztworów oleinianu sodu tzn.:

- a - poniżej pH 4.95 oleinian sodu rozpuszczony w wodzie prawie całkowicie hydrolizuje do kwasu oleinowego tworzy emulsję typu olej w wodzie, której stabilność maleje ze spadkiem pH,
- b - powyżej pH 4,95 w roztworze istnieją, obok H₂O₂ w formie emulsji rosnące z pH ilości jonów oleinianowych, wynikające z wartości sta-

- kiej dysocjacji kwasu oleinowego wynoszącej 4,95 [6],
- c - powyżej pH 4,95 faza olejowa emulsji kwasu oleinowego zawiera nie tylko kwas ale również oleinian sodu rozpuszczony w kwasie oleinowym w ilości opisanej stałą $pK = \{ (H^+) / (Na^+) \} \{ X_{NaOl} / X_{HOl} \} = 10^{-6,38}$ [5] gdzie () oznacza aktywność jonów H^+ lub Na^+ w roztworze wodnym a X oznacza ułamek molowy kwasu oleinowego lub oleinianu sodu w fazie olejowej,
- d - ujemny ładunek powierzchniowy kropelek kwasu oleinowego emulsji staje się znaczny powyżej pH 4,6 co wynika z powierzchniowej stałej dysocjacji kwasu oleinowego wynoszącej 4,6 [24].

Przeprowadzone badania produktów sorpcji oleinianu na Ge [13] i SiO_2 [23] wskazują, że powyżej pH 4,5 sorbowane warstwy zawierają nie tylko kwas oleinowy ale także oleinian sodu. Identyczność widm w podczerwieni zarówno produktów sorpcji [13] jak i kropelek emulsji [5] wskazuje fizyczną sorpcję tych kropelek na powierzchni ciała stałego. Ponadto, obliczenia wielkości bariery energetycznej $V_{t,max}$ pomiędzy kropełkami kwasu oleinowego emulsji i ziarn Ge wykazały, że adhezja kropelek HOl do powierzchni Ge nie jest możliwa już powyżej pH 3,5, gdyż $V_{t,max}$ osiąga wartości rzędu setek KT [57]. Wskazuje to, że hydrofobizacja powierzchni Ge prawdopodobnie i innych minerałów powyżej pH 4,5 następuje w wyniku innego mechanizmu. Jednym z możliwych jest sorpcja kropelek emulsji na uprzednio zhydrofobizowanej powierzchni jonami oleinianowymi. Jony te, zakotwiczone na powierzchni ciała stałego wiązałyby się z kroplami fazy olejowej za pomocą wiązań hydrofobowych, tak, jak to pokazano schematycznie na rys. 1c nazywając taką sorpcję adhezją półkontaktową. Adhezja półkontaktowa może wytworzyć się po uprzedniej sorpcji prostych jonów oleinianowych, Ol^- , lub sugerowanych przez Somasundarana i współ. jonów $HOl \cdot Ol^-$ (np. [6]) lub też opisywanych przez Fuerstenau'a hemimicel np. [24], bądź w wyniku przegrupowania cząsteczek i jonów po sorpcji samej kropelki emulsji.

Fuerstenau i współ. [7] podają 5 różnych możliwych sposobów sorpcji kotwiczących jonów oleinianowych do powierzchni ciała stałego, głównie z udziałem powierzchniowych grup $\equiv OH_2^+$ i $-OH$. Nie można jednak wykluczyć, że sorpcja ujemnych jonów oleinianowych następuje z wymianą tego jonu z jonem OH^- , który jest dalej wydalany do roztworu jak to zaproponowali Dixit i Biswas [21].

Dowodem zachodzenia sorpcji kropelek fazy olejowej są izotermy adsorpcji pokazujące wzrost ilości sorbowanego oleinianu (przy danym pH) wraz ze wzrostem jego stężenia całkowitego, chociaż ilość jonów prostych (determinowana iloczynem rozpuszczalności) jest stała. Dowodem, że adsorpcja ta determinowana jest także obecnością i adsorpcją jonów prostych są wyniki flotacji dla cyrkonu [21], która kończy się przy pH 4,5 bez

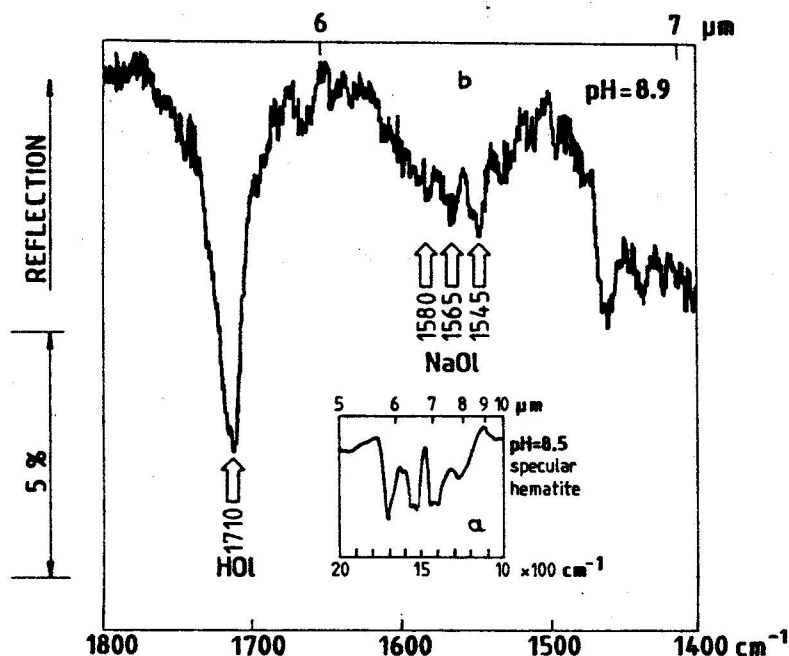
względem na całkowite stężenie oleinianu w stosowanym zakresie stężeń, gdyż stężenie jonów prostych w roztworze staje się bardzo małe. Sorpcja jonów prostych zachodzi również, gdy brak jest w roztworze fazy olejowej. Dla 10^{-4} M NaOl faza olejowa nie istnieje przy pH powyżej 8.5 (co wynika z iloczynu rozpuszczalności HOl, $pL = 12.5$ [6], chociaż flotacja Ge, rutylu lub cyrkonu zachodzi do pH = 10. Należy tutaj dodać, że produkty sorpcji przy pH powyżej istnienia fazy olejowej zawierają zarówno cząsteczki HOl jak i NaOl (lub jony Ol^{-}), [4].

Powyżej pH około 12 dla 10^{-4} M NaOl adsorpcja fizyczna i flotacja zwykle zanika w wyniku konkurencyjnego działania jonów OH^{-} zgodnie z prawem Barsky'ego [25].

3. Chemisorpcja

W oparciu o analizę widm spektroskopowych w podczerwieni chemisorpcję oleinianów stwierdzone na fluorycie [26] barycie [27], kalcycie [28], hematycie [29] i innych minerałach. Jednakże bliższa analiza tych wyników, a także prace innych autorów często zaprzeczają istnieniu chemisorpcji. Przykładem może być hematyt. Peck et al. [29] w oparciu o istnienie na widmach IR piku grupy oleinianowej przy ok. 1545 cm^{-1} stwierdzili chemisorpcję (rys. 6a). Jednakże pełne podobieństwo tych widm z widmami fizycznie sorbowanych form oleinianowych na Ge (rys. 6a) oraz widmami koloidalnych form roztworów oleinianowych (rys. 7) wskazuje, że mogła nastąpić fizyczna sorpcja koloidalnych kropelek fazy olejowej zawierających zarówno HOl jak i NaOl. Na brak jednoznacznych dowodów chemisorpcji zwrócił uwagę już wcześniej Akhtar [30] twierdząc, że nie jest możliwe stwierdzenie za pomocą widm w podczerwieni czy grupy karbonylowe związane są bezpośrednio z jonem metalu na powierzchni czy poprzez powierzchniową grupę OH. Ponadto wielu autorów sądzi, że proces sorpcji oleinianów ma charakter fizyczny z powodu odwracalności adsorpcji [31,32]. Badania wpływu temperatury na wielkość sorpcji w zakresie temperatur 3° - 23° C sugeruje chemisorpcję oleinianu na hematycie, ale w zakresie temp. 23 - 60° C temperatura nie wpływa już na adsorpcję [7]. Wreszcie Somasundaran et al. [33] sugerują, że ani chemiczny ani elektrostatyczny model nie opisują dobrze właściwości hematytu w roztworach wodnych oleinianu, które zależą istotnie od właściwości roztworu oleinianu, głównie jego zdolności do tworzenia jono-molekularnego kompleksu $HOl \cdot Ol^{-}$.

Podobnie jest z barytem. Peck [28] stwierdził chemisorpcję oleinianu na barycie (pik przy 1555 cm^{-1}) podczas gdy Plitt i Kim [34] obserwowali tylko oleinian sorbowany w formie kwasu oleinowego i oleinianu sodu, a



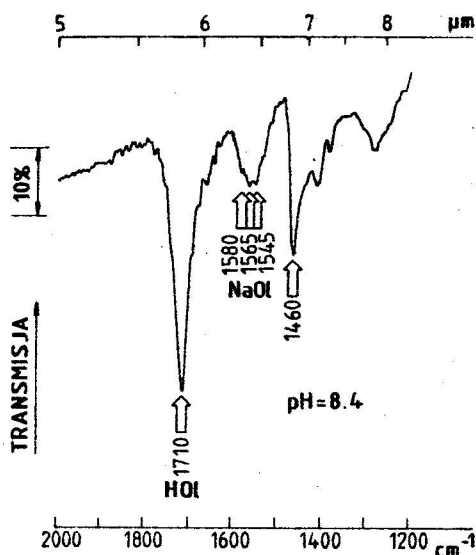
Rys. 6a. Widmo IR (w KBr) Pecka i współ. [29] produktów sorpcji z 10^{-3} M roztworu NaOl na błyszczu żelaza (Fe_2O_3). Według autorów dowód chemisorpcji, zaś w świetle rysunków 6b i 7 dowód fizycznej sorpcji koloidalnych części roztworów oleinianowych.

Rys. 6b. Widmo IR (ATR) bez suszenia produktów sorpcji z roztworu 10^{-3} M NaOl na powierzchni pierwiastkowego germanu [13]. Podobieństwo z widm pokazanym na rys. 7 sugeruje fizyczną sorpcję koloidalnych form oleinianowych.

Fig. 6a: IR-spectrum (in KBr) of specular hematite after equilibration with 10^{-3} M NaOl [29]. According to Peck et al. [29] the evidence of chemisorption, but facts from Figs. 6b and 7 indicate physical sorption of colloidal forms of oleate solution.

Fig. 6b. IR-ATR spectrum (without drying) of Ge surface after equilibration with 10^{-3} M NaOl. Features of the spectrum similar to those in Fig. 7. suggest physical sorption of colloidal oleate species onto Ge surface.

nie stwierdzili pików dla oleinianu baru przy 1543 cm^{-1} . Według Giesekke'a [35] z powodu faktu, że różnice pomiędzy częstością drgań rozciągających grupy karboksylowej dla fizycznie lub chemicznie sorbowanego oleinianu na minerałach, wapnia, baru i innych są bardzo małe, nie można z całą pewnością rozstrzygnąć czy zachodzi sorpcja chemiczna czy fizyczna. Ponadto, zgodnie z wynikami Deacona i Philippsa [36] pewne przesunięcia częstości drgań powodowane są kontaktem próbek z KBr przy wykonywaniu dysków pomiarowych. Autor niniejszej pracy stwierdził ponadto, że położenie drgań grupy $-\text{COONa}$ zależy od ilości NaOl w próbce fazy olejowej [5] zawierającej zarówno HOI jak i NaOl. W niektórych przypadkach pik



Rys. 7. Widmo IR (wKBr) koloidalnej części zakwaszanych roztworów 10^{-3}M oleinianu sodu. Faza olejowa zawiera kwas oleinowy i oleinian sodu, którego pik w obecności HOI jest zwykle potrójnie rozszczepiony [5].

Fig. 7. IR-spectrum of colloidal species of acidified 10^{-3}M NaOl. aqueous solutions [5]. Oil phase contains HOI and NaOl. Adsorption band of NaOl is usually consists of three peaks [5].

ten ulega rozszczepieniu, a przy podwyższonej zawartości NaOl rozszczepia się nawet na 3 piki (rys. 6) [5].

Wiele komplikacji przy interpretacji widm sprawia obecność na powierzchni fizycznie sorbowanej fazy olejowej. Jej obecność przesłania ewentualną chemicznie sorbowaną warstwę, zaś suszenie próbek pokrytych fizycznie sorbowanymi formami oleinianu może prowadzić do utworzenia oleinianów metali. Dopiero odmywanie fizycznie zasorbowanych warstw może pozwolić na odsłonięcie warstw bezpośrednio przylegających do powierzchni ciała stałego. Lowell et al. [37] usuwał te warstwy z fluorytu przez gotowanie w wodzie, zaś Peck alkoholem etylowym [38]. Usuwanie fizycznie sorbowanych warstw z fluorytu pozwoliło Polkinowi i Bergerowi [27] dojść do wniosku, że pod spodem znajduje się oleinian wapnia.

Chemiczną sorpcję można wykazać przez mieszanie czystego kwasu olejowego z ciałem stałym (bez wody) i następnie spektrofotometryczną analizę w podczerwieni. Za pomocą tej metody Peck et al. [29] stwierdzili, że hematyt tworzy na swej powierzchni oleinian żelaza. Nie jest jednak to metoda jednoznaczna, gdyż utworzone oleiniany mogą w środowisku wodnym hydrolizować do wodorotlenków metali jak to ma miejsce z Ti (IV) . Pewniejszą próbą wydaje się być agitowanie wodnej zawiesiny ciała stałego z oleinianem przy pH poniżej 7, ponieważ tworzona w wyniku hydrolizy jonu Ol^- faza olejowa poniżej $\text{pH} \approx 7$ zawiera tylko znikomą ilość oleinianu sodu (niewidzialną na widmach IR), zatem obecność pików oleinianowych na widmie świadczy o istnieniu mydeł na powierzchni. Test taki wykonany dla hercynitu przy pH 3.0 lub 5.8 wykazał obok HOI istnienie na jego powierzchni oleinianów żelaza i/lub oleinianów glinu

[4]. Jednakże otrzymane widmo niewiele różni się od widma oleinianu żelaza, co może również świadczyć o sorpcji objętościowej fazy oleinianu żelaza, a nie jego tworzenia się na powierzchni.

Chemisorpcję oleinianu wykazać również można poprzez pomiar ciepła adsorpcji. Jeżeli wzrost temperatury powoduje wzrost adsorpcji to świadczy to o chemisorpcji i wyklucza sorpcję fizyczną. Wzrost sorpcji wraz z temperaturą w zakresie 3° - 23° C na hematycie sugerującą chemisorpcję opisano w pracy [7].

Dotąd nie istnieje jeszcze jednolita teoria opisująca mechanizm sorpcji oleinianu na powierzchniach mineralnych. Jednakże dla interpretacji tych zjawisk najczęściej korzysta się z modelu zaproponowanego przez M.C. Fuerstenau'a i Palmera [39] dla układów ciało stałe-anionowy kolektor, gdzie zachodzi chemisorpcja. Teoria ta przewiduje następujący mechanizm [39]:

1. Kontakt minerału z wodą prowadzi do uwolnienia pewnej ilości jonów metalu tworzącego minerał, po czym następuje hydroliza jonów metalu do hydroxykompleksów.
2. Adsorpcja mono-hydroksykompleksów na powierzchni mineralnej poprzez wiązanie wodorowe (lub z wytworzeniem cząsteczki wody uwalnianej do roztworu).
3. Adsorpcja kolektora na powstałych centrach powierzchniowych zawierających hydroksykompleksy metalu.

W myśl tej teorii do chemisorpcji zdolne są kationy tworzące mono-hydroksykompleksy, a zakres oleinianowej flotacji jest determinowany obecnością tych jonów w roztworze. Porównanie zakresów istnienia odpowiednich kompleksów z flotacją różnych minerałów dokonane przez M.C. Fuerstenau'a i Palmera [39] wskazało na dużą zgodność modelu z wynikami eksperymentalnymi. W oparciu o ich pracę w tabeli 1 pokazano zakresy pH istnienia mono-hydroksykompleksów w ilości większej niż 10^{-7} kmol/m³, pH ich maksymalnego stężenia oraz pH flotacji różnych minerałów. Tabela ta wskazuje na dużą zgodność zakresów istnienia mono-hydroksykompleksu danego metalu a flotacją ciała stałego zawierającego w swej siatce krystalicznej ten metal. Jednakże zakres pH flotacji minerałów żelaza III np. hematytu nie pokrywa się z zakresem pH istnienia FeOH^{++} . Fakt ten może sugerować, że na hematycie zachodzi tylko sorpcja fizyczna, lub że proponowany model jest nieprawdziwy, bądź niepełny. Sami autorzy [39] sugerują, że obok jonów Fe^{+3} w roztworze istnieją również jony Fe^{+2} (dzięki równowadze redox) i one właśnie decydują o flotowalności hematytu i innych minerałów żelaza w obszarze pH 5-10.

Proponowany przez Fuerstenau'a i Palmera mechanizm hydrofobizacji przewiduje, że nie jest ważne czy hydrolizujący kation pochodzi z minerału (autoaktywacja) czy też flotacja zachodzi po aktywacji kationem

Tabela 1

Ilustracja modelu M.C. Fuerstenau'a i Palmera [39]. Porównanie olejano-
wej flotacji minerałów i aktywowanego kwarcu z zakresami pH istnienia
monohydroksykompleksów metali

Mono- hydroksy- kompleks	Zakres pH istnienia (o stężeniu $> 10^{-7} M$)	pH maksymalnego stężenia	Flotacja (wg [39])		Flotacja wg [41]
			minerał	pH maks. flotacji	aktywowanego kwarcu (zakres pH)
$FeOH^{++}$	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 (MnO)	9	
$MgOH^{+}$	8.4-12.5	10.5	chromit	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 ($FeCr_2O_4$) i inne minerały żelaza	8.7-8	

celowo wprowadzonym. Dlatego należy spodziewać się identycznej flotowalności różnych minerałów aktywowanych tym samym kationem. Potwierdzają to np. wyniki oleinianowej flotacji kalcytu [40] oraz kwarcu aktywowanego jonami wapniowymi [41].

Konsekwencją przyjęcia omawianego modelu (że obecność mono-hydroksykompleksów decyduje o aktywacji i flotacji) jest fakt, że jednowartościowe kationy (takie jak Na^{+} i K^{+} a nawet H^{+}) nie mogą aktywować powierzchni mineralnych dla ich oleinianowych flotacji, gdyż zakresy istnienia ich "mono-hydroksykompleksów" tj. $NaOH$ i KOH znajdują się przy bardzo wysokim pH zaś "mono-hydroksykompleks H^{+} ", tzn. woda istnieje przy powierzchni ciała stałego w dużym nadmiarze (55 kmol/m^3) w bardzo szerokim zakresie pH.

W oparciu o model M.C. Fuerstenau'a i Palmera można łatwo przewidzieć zakresy pH flotacji różnych minerałów. Dany minerał będzie flotował w zakresie pH tworzenia odpowiednich mono-hydroksekomplesów, tak jak to podano w tabeli 1. Zakres ten będzie poszerzony o wartości pH, w których minerał posiada dodatni ładunek powierzchniowy umożliwiając fizyczną, elektrostatyczną sorpcję ujemnych form oleinianowych. Należy przy tym pamiętać, że minerały żelaza będą flotowały w zakresie istnie-

Tabela 2
Zakresy pH istnienia różnych mydeł oleinianowych (przy stężeniu 10^{-5}M Ol^- i 10^{-5}M kationu^{***})

Kation	Reakcja limitująca	pH (limit dolny)	Reakcja limitująca	pH (limit górny)
Fe(III)	$\text{FeOl}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{HOl}$ $\text{pH} = 0.90 - 0.333 \log \text{Fe}^{3+}$	2.57	$\text{FeOl}_3 + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Ol}^-$ $\text{pH} = 13.01 + \log \text{Ol}^-$	8.01
Al(III)	$\text{AlOl}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{HOl}$ $\text{pH} = 2.31 - 0.333 \log \text{Al}^{3+}$	3.98	$\text{AlOl}_3 + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Ol}^-$ $\text{pH} = 13.22 + \log \text{Ol}^-$	8.22
Mg(III)	$\text{MgOl}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{HOl}$ $\text{pH} = 5.42 - 0.5 \log \text{Mg}^{2+}$	7.92	$\text{MgOl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Ol}^-$ $\text{pH} = 15.37 + \log \text{Ol}^-$	10.37
Na(I)	$\text{NaOl} + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{HOl}$ $\text{pH} = 6.38 - \log \text{Na}^+ - \log \frac{1-\chi_{\text{NaOl, oil}}}{\chi_{\text{NaOl, oil}}}$	10.4 ^{***}	$\text{NaOl} + \text{OH}^- = \text{NaOH} + \text{Ol}^-$ $\text{pH} = 27.3 + \log \text{Ol}^-$	hipotetycz- nie, bardzo wysokie pH
H(I)	$\text{HOl} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{Ol}^+$ (reakcja hipotetyczna)	hipotety- cznie, bardzo niskie pH	$\text{HOl} = \text{H}^+ + \text{Ol}^-$ $\text{pH} = 12.3 - \log \text{Ol}^-$	7.3

^{*} Dane termodynamiczne według du Rietza [54] oraz Garrelsa i Christa [55].

^{**} Obliczono na podstawie $\text{pH}_{\text{NaOl}} = 5.92$ [5].

^{***} Obliczono dla ułamka molowego $\chi_{\text{NaOl}} = 0.1$.

nia zarówno jonów Fe(III) jak i Fe(II) .

Inne podejście do opisu chemicznej sorpcji oleinianów na powierzchniach mineralnych polega na korelowaniu zakresów pH istnienia odpowiednich oleinianów metali z zakresami flotacji [40, 42]. W pracach tych przyjmuje się, że te kationy, które zdolne są do tworzenia mydeł oleinianowych mają szanse utworzyć wiązania chemiczne z oleinianem na powierzchni ciała stałego [42] lub utworzyć oleiniany metali w głębi roztworu a następnie ulec sorpcji na powierzchni ciała stałego [40]. Można również przewidzieć, że zanik hydrofobizacji powierzchni będzie obserwować się w środowisku alkalicznym, gdy mydło to ulegnie rozpuszczeniu lub kwaśnym gdy mydło ulegnie hydrolizie do kwasu oleinowego. Jednakże nie można dokonać dokładnych obliczeń zakresów pH istnienia mydeł powierzchniowych z powodu braku odpowiednich danych. Nie wyklucza to jednak możliwości porównania zakresów pH tworzenia fazowych oleinianów metali i flotacji tak jak to dokonał Lekki [42]. Dla zobrazowania takiego podejścia w tabeli 2 przedstawiono krytyczne pH rozpuszczania i hydrolizy mydeł, wyliczone na podstawie ich iloczynów rozpuszczalności. Do tabeli włączono również obliczenia dla HOL i NaOl . Porównanie zakresów pH istnienia mydeł z zakresami pH flotacji odpowiednich minerałów (tabela 3) wskazuje zadziwiającą zgodność obu zakresów, chociaż wiadomo, że żadne z tych mydeł w formie jakiej zapisano je w tabelach 2 i 3 nie występują w roztworze wodnym. Przykładowo oleinian tworzy z jonami Fe(III) połączenia typu $\text{Fe(Ol)}_x(\text{OH})_y \cdot m \text{HOL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, których skład zależy od pH roz-

Tabela 3

Porównanie hipotetycznych zakresów pH istnienia różnych mydeł z zakresami pH flotacji różnych minerałów.

Mydło	Zakres pH istnienia (wg tabeli 2)	Minerał	Zakres pH flotacji z 10^{-5}M NaOl	Źródło
FeOl_3	2.57-8.01	Magnetyt	3.0-8.0	[56]
		Ilmenit	3.7-8.0	[42]
		Hercynit	3.9-8.0	[42]
		Pleonast [*]	3.6-7.9	[42]
AlOl_3	3.98-8.22	Pleonast [*]	3.6-7.9	[42]
MgOl_2	7.92-10.37	Pleonast [*]	8.7-10.4	[42]

^{*} Według [42] pleonast o wzorze $(\text{Mg}_{0.5} \text{Fe}_{0.5}) \text{Al}_2\text{O}_4$ posiada dwa zakresy pH flotacji tj. 3.6-7.9 i 8.7-10.4

tworu a przy pH 7.5 wynosi $\text{Fe(Ol)}_2(\text{OH})_2 \cdot m \text{HOL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [43]. Kwas oleinowy zaś występuje zawsze z oleinianem sodu a ich ilość determinowana jest podanym wcześniej odpowiednim równaniem.

Możliwość tworzenia się wiązań chemicznych z oleinianem zależy od minerału, składu chemicznego roztworu w tym i jego pH. Najczęściej zdarza się, że obok chemicznej sorpcji w określonym zakresie pH zachodzi w innym zakresie pH sorpcja fizyczna. Dobrym przykładem jest pirolusyt, który w zakresie pH 2-5 flotuje dzięki fizycznej (elektrostatycznej) sorpcji kwasu oleinowego (pH_{pzc} piroluzytu wynosiło 7.4), zaś w zakresie pH 7-10 dzięki autoaktywacyjnemu działaniu jonów MnOH^+ [39].

4. Inne czynniki wpływające na olejanową hydrofobizację i flotację ciał stałych

4.1. Depresja flotacji hydrolizującymi kationami

Z opisanym poprzednio zagadnieniem aktywacji w procesie oleinianowej flotacji wiąże się ściśle zjawisko odwrotne tj. zjawisko depresji flotacji hydrolizującymi kationami. Stwierdzono bowiem, że wprowadzenie do roztworu nadmiaru kationu prowadzi zwykle do zaniku flotacji [44]. Podobne zjawisko obserwowano podczas zbyt długiego mieszania niektórych minerałów, np. rodonitu, z wodą [39]. M.C. Fuerstanau i Palmer [39] uważają, że nadmiar kationu prawdopodobnie powoduje całkowite wytrącanie się mydeł w głębi roztworu a nie na powierzchni minerału. Z drugiej strony dla słabiorozpuszczalnych minerałów dłuższe ich mieszanie z roztworem wodnym bez kolektora podwyższa uzyski flotacyjne. Stwierdzono to dla hematytu [33, 45]. Jest prawdopodobne, że jest to czas potrzebny do zajścia autoaktywacji hematytu własnymi jonami żelaza.

4.2. Kondycjonowanie

Na wyniki flotacji ma również wpływ czas mieszania zawiesiny już po wprowadzeniu oleinianu. Według Kulkarniego i Somasundarana [33] zależność uzysków flotacji od czasu kondycjonowania jest charakterystyczna dla olejanowej flotacji wszystkich minerałów. Stwierdzono to dla skaleń, wolframitu, hematytu [33], ilmenitu [46, 47]. Zarówno Lapidot i Mellgren [46] jak i Shergold i Parkins [47] stwierdzili, że flotacja ilmenitu zachodzi dopiero po ok. 8 minutach mieszania ilmenitu z oleinianem i zanika po ok. 30 minutach mieszania. Jak dotąd nie ma jednoznacznego wyjaśnienia tego zjawiska. Lapidot i Mellgren przypisują to czasowi potrzebnemu do utworzenia odpowiednio grubego filmu kolektora, a koniec flotacji zanikowi filmu w wyniku ocierania się ziarn, zaś Shergold i Parkins [46] procesowi utleniania kwasu oleinowego, choć jest również możliwe, że po dłuższym czasie mydła tworzące się na po-

wierzchni ilmenitu przestają mieć charakter powierzchniowy i stają się produktem objętościowym, który łatwo przechodzi, jako odrębna faza, do roztworu [4].

5. Nierozwiązane problemy

W poprzednich rozdziałach opisano czynniki decydujące o hydrofobizacji i flotacji ciał stałych w obecności oleinianu. Biorąc je pod uwagę można w przybliżeniu zinterpretować zachowanie flotacyjne większości ciał stałych lub przewidzieć ich właściwości flotacyjne. Jednakże nie znaleziono odpowiedzi na kilka bardzo istotnych pytań: dlaczego stosując $10^{-4}M$ NaOl większość minerałów, niezależnie czy zdolne do sorpcji fizycznej flotuje w zakresie pH 3.5-10. Dlaczego nie flotują w tych warunkach kwarc oraz wiele krzemianów. Wreszcie, czy obecność na widmach w podczerwieni pików oleinianowych (obok pików kwasu oleinowego) rys. 6-8) jest dowodem chemisorpcji czy też fizycznej sorpcji kropelek emulsji kwasu oleinowego zawierającego NaOl. Zauważone już wcześniej przez Polkina i współz. [22] podobieństwo zakresów pH (4.5-10) flotacji różnych minerałów w obecności $10^{-4}M$ NaOl sugeruje, że prawdopodobnie istnieje jeden wspólny mechanizm procesu hydrofobizacji powierzchni oleinianami. Jest to możliwe jeżeli założyć się, że jony sodu (lub potasu) wprowadzane do roztworu razem z oleinianem grają istotną rolę w procesie hydrofobizacji oraz flotacji ciał stałych. Koncepcję mechanizmu sorpcji oleinianu z uwzględnieniem roli jonu sodowego opisano w następnym paragrafie.

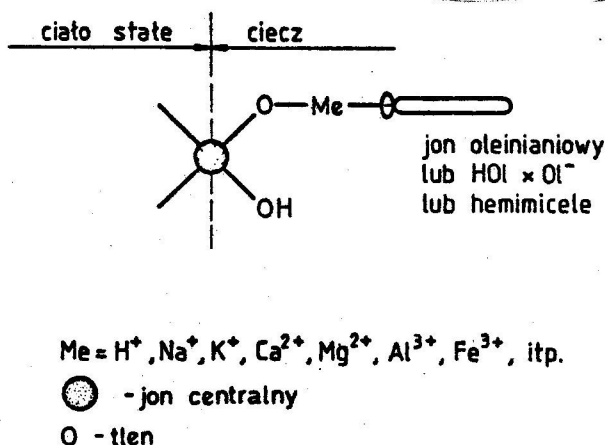
6. Koncepcja mechanizmu sorpcji form oleinianowych z roztworów wodnych na powierzchniach ciał stałych

W proponowanej koncepcji wyróżnia się trzy sposoby wiązania form oleinianowych z powierzchnią:

- a) heterokoagulacyjną
- b) adhezyjną
- c) aktywacyjną.

Sorpcji heterokoagulacyjnej należy spodziewać się przy niskich pH w układach gdzie ujemnie naładowane krople kwasu olejowego ulegają heterokoagulacji z dodatnio naładowaną powierzchnią mineralną. Przykładem takiego układu może być np. flotacja, poniżej pH 4.5 rutylu [19] lub piroluzytu [39]. Sorpcja adhezyjna może wystąpić na ciałach hydrofobowych (np. na germanie [13]) szczególnie przy niskich pH roztworu. Sorpcja taka prowadzi do bezpośredniego kontaktu kwasu olejowego z powierz-

chnią ciała stałego. Sorpcja aktywacyjna nastąpić może na wszystkich ciałach stałych bez względu na ich skład i budowę. Warunkiem zajścia sorpcji aktywacyjnej jest obecność w układzie odpowiednich kationów, które mogą pojawiać się w roztworze w wyniku rozpuszczania się ciała stałego, być celowo wprowadzone do roztworu lub wprowadzone do układu razem z kolektorem. Sposób wiązania się jonów oleinianowych z powierzchnią ciała stałego pokazuje rys. 8. Zgodnie z proponowanym modelem, który oparto na koncepcji M.C. Fuerstenau'a i Palmera [39] jony oleinianowe nie sorbują się bezpośrednio na atomie metalu w siatce krystalicznej lecz są sorbo-



Rys. 8. Model aktywacyjnego mechanizmu sorpcji oleinianu na powierzchniach ciał stałych (Model M.C. Fuerstenau'a i Palmera [39] poszerzony o aktywacyjne działanie jonów H^+ , Na^+ , K^+)

Fig. 8. Model of the activating mechanism of oleate sorption onto solid surfaces. The model is based on the concept of M.C. Fuerstenau and Palmer [39]. The model allows monovalent cations to be the activating ions

wane na powierzchniowej grupie $-OMe$. Kation ten może pojawić się na powierzchni w wyniku celowego wprowadzenia jego do roztworu (aktywacja) lub w wyniku przegrupowania kationów z siatki krystalicznej ciała stałego (autoaktywacja). Utworzony oleinian ma bardziej charakter fazowego oleinianu metalu niż związku powierzchniowego. Stąd brak jest istotnych przesunięć pików oleinianowych na spektroskopowych widmach w podczerwieni. Potwierdza to fakt, że dla trudno rozpuszczalnych ciał stałych sorpcja i flotacja zachodzą dopiero po przegrupowaniu się kationów z siatki krystalicznej na pozycję kationu sorbowanego, co opisano już wcześniej. Zakres pH hydrofobizacji związany jest z zakresem pH aktywacji. Dla hydrolizujących kationów, tak jak to podał M.C. Fuerstenau i Palmer [39] początek sorpcji i flotacji można w przybliżeniu określić wartościami pH tworzeniu się mono-hydroksykompleksów metalu w roztworze, zaś koniec

sorpcji i flotacji związany jest z rozpuszczaniem się mydła z powodu nadmiaru w roztworze jonów OH^- . W proponowanym modelu przyjmuje się, że aktywującymi kationami są nie tylko hydrolizujące kationy metali, (Fe, Al, Ca, Mg itp.) lecz również takie kationy jak: Na^+ , K^+ i H^+ . Oparto się na fakcie, że jony oleinianowe łatwo tworzą w roztworach wodnych połączenie chemiczne z jonami Na^+ oraz H^+ , a kationy te, z kolei sorbują się na granicy faz ciało stałe-roztwór [49]. Przykładowo faza olejowa zawsze towarzyszy roztworom oleinianu a zawiera ona zarówno HOL jak i NaOL [5], zaś w roztworze obecne są jony $\text{HOL}\cdot\text{OL}^-$ i HOL_{aq} [6].

Analiza wyników dla układów niezdolnych do tworzenia w roztworach wodnych oleinianów (mydeł) sugeruje, że aktywacyjne działanie jonów Na^+ i H^+ przy stężeniu 10^{-4}M NaOL prowadzi do flotacji ciał stałych w zakresie pH 4.5-10. Już wcześniej w tabeli 1 podano zakresy pH aktywującego działania innych kationów. Takie ujęcie zagadnienia wyjaśnia, że omawiane poprzednio minerały jako niezdolne do chemisorpcji w istocie chemisorbują oleinian w wyniku aktywacji jonami Na^+ i H^+ . Jeżeli w układzie znajdują się obok jonów Na^+ inne kationy obserwowane fakty eksperymentalne mogą wynikać zarówno z aktywującego działania samych jonów sodu, samego drugiego kationu jak również mieszanego działania obu kationów. Takie działanie obserwuje się prawdopodobnie w procesie hydrofobizacji większości minerałów, szczególnie hematytu, fluorytu i barytu.

Zaproponowany model nie wyjaśnia jednak braku dostatecznej hydrofobizacji powierzchni kwarcu i niektórych krzemianów. Przeciwnie sobie wyniki sorpcji oleinianu na kwarcu, a także zgodność co do braku flotacji kwarcu w obecności oleinianów wskazuje na odmienną tego układu. Wynika ona zapewne ze szczególnych właściwości jonów kwasu krzemowego co można wykorzystać np. w procesie selektywnej flotacji [48]. Prawdopodobnie odpowiednie oddziaływanie jonów krzemianowych z jonami sodu powoduje zanik aktywującego działania jonu sodu nawet przy niewielkich stężeniach jonów krzemowych.

W wyniku procesu aktywacji do kationu metalu przyłączać się mogą nie tylko pojedyncze jony oleinianowe, lecz również sugerowane przez Somasundarana jony $\text{HOL}\cdot\text{OL}^-$ [6, 22, 52, 53], a nawet mogą tworzyć się hemimicelle opisywane przez D.W. Fuerstana'a (np. [50]). Do tak utworzonej pierwotnej warstwy adsorpcyjnej [7] tworzącej centra hydrofobowe [51] mogą przyłączać się, dzięki oddziaływaniom hydrofobowym, dalsze formy oleinianowe tworząc wtórną warstwę adsorpcyjną [7]. Ponieważ oleinian sodu i cząsteczki kwasu oleinowego mogą znajdować się zarówno w pierwszej jak i we wtórnej warstwie adsorpcyjnej, związki te z reguły obecne są na widmach spektroskopowych w podczerwieni. Zaproponowana koncepcja nie odrzuca więc żadnych z dotychczas funkcjonujących teorii, lecz łączy je w całość i uzupełnia o aktywujące działanie jonów H^+ , Na^+ , K^+ .

Przedstawiona koncepcja ma charakter hipotezy roboczej i wymaga eksperymentalnej weryfikacji.

Powyższy artykuł został napisany w ramach Centralnego Programu Badań Podstawowych 03.08.

Literatura

1. Kiełkowska M., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 16 (1984), 131-137.
2. Łuszczkiewicz A., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 16 (1984), 63-70.
3. Barańska A., Radzikowska W., Zesz. Naukowe Polit. Częst. Seria Nauk Podst., 22 (1982), 61-80.
4. Lekki J., Kiełkowska M., Łuszczkiewicz A., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 17 (1985), 77-88.
5. Drzymała J., J.Colloid and Interface Sci., 108(1), 1985, 257-263.
6. Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P., w; Interfacial phenomena in mineral processing, B. Yarar and D.J. Spottiswood Ed., 1982, 207-227.
7. Yap S.N., Mishra R.K., Raghavan S., Fuerstenau D.W., w; Adsorption from Aqueous Solutions, P.H. Tewari Ed., Plenum Press, 1981, 119-142.
8. Healy T.W., Oil agglomeration; Fundamental Studies, Appendix IV, The surface tension behaviour of aqueous solutions of oleic acid, Grant report No. 85. Commonwealth of Australia, University of Melbourne, 1982.
9. Volke K., Para G., Pawlikowska-Czubak J., Neubert H., Colloids and Polymer Science, 262 (1984), 245-251.
10. Sadowski Z., Smith R., Stabilność zawiesin mineralnych kalcytu, barytu i fluorytu w obecności surfaktantów, wysłane do druku.
11. Drzymała J., J.Colloid Interface Sci., 107 (2), 1985, 442-445.
12. Kuzkin S.F., Khan G.A., Parszenkov S.A., Cvetnaja Metallurgia, 1963, No. 5, p. 52.
13. Drzymała J., Kiełkowska M., Lekki J., A study of the germanium-sodium oleate flotation system, Inter. Miner. Proc. J., (wysłane do druku).
14. Za; J. Leja, Surface chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York, 1982.
15. Adamson A.W., Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publ., New York, 1967.

16. Fowkes F.M., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1964, t. 56, nr 12, s. 40.
17. Chander S., Fuerstenau D.W., Stigter D., w; *Adsorption from solution*, R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith Eds., Academic Press, 1983, 197-210.
18. Klucznikova A.M., Najfonov T.B., Polkin S.T., w; *Fizyko-chimiczne osnowy obogaszczania pólznych iskopajemych*, Iz. Nauka, Leningrad, 1972, 15-25.
19. Purcell G., Sun S.C., *Trans AIME* vol. 226, 1963, 6-16.
20. Manser R.M. *Handbook of silicate flotation*, Warren Spring Laboratory, 1975, p.175.
21. Dixit S.G., Biswas A.K., *Trans. IMM, Sec. C*, 82 (1973), c200-206.
22. Polkin, S.I., and Najfonov, T.V., 1965. *Min. Proc. Congr. Vol 1.*, N. Arbiter Ed., Gordon and Breach Sci., New York, 307-318.
23. Vainshenker I.A., Khaiman V.Ya., w; *Investigations of action of flotation reagents*, Leningrad pp 182. (w j. ros.).
24. Drzymała J., *Estimation of Surface Ionization Constant and Parameters of e.d.l. for H₂O-NaCl-H₂O system*, wysłano do *Colloid and Polymer Sci.*, 1986.
25. Barsky G., *Dyskusja, Trans. A IMM*, 112, 1934, 236-7.
26. French R.O., et. al., *J.Phys. Chem.*, vol. 58, 805-810 (1954).
27. Polkin, S.I., Berger G.S., 8th Int. Min. Proc. Congress, V2, Leningrad. *Mekhanobr*, 280-299 (1969).
28. Peck A.S., Wadsworth M.E., *Proc. 7th Int'l Mineral Processing Congress* (N. Arbiter, Ed.) pp. 259-267. Gordon and Breach, 1965.
29. Peck A.S., Raby L.H., Wadsworth M.E., *Trans SME/AIME* 235,301 (1966).
30. Akhtar S., V.S.N.T.I.S. No 235015/66A, PB Rep. 33(1973); in C.A. 82; (160670g/1975).
31. Gutierrez C., Iskra I., *International I. Miner. Proc.* 4; 163 (1977).
32. Parkins E.I., and Shergold H.L., *Flotation, V. 1. A.M. Gaudin Memorial Volume*, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, 561 (1976).
33. Kulkarni R.D. and Somasundaran, P., 1980. *Colloids and Surfaces*, 1; 387-405.
34. Plitt L.R., Kim M.K., *Trans SME/AIME*, 256; 188-193.
35. Glesekke E.W., *Int. J.Min. Process.* 11 (1983), 19-56.
36. Deacon G.B., Philips R.I., *Coord. Chem. Rev.*, 33; 277-250, 1980.
37. Lovell V.M., Goold L.A., Finkelstein N.P., *Int J.Min. Process.*, 1; 183-192, 1974.
38. Peck A.S., Washington U.S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, *Report of Invest. R.I.6202*, p. 16.
39. Fuerstenau M.C., Palmer B.R., w; *Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume, V.1, Ch. 7*, M.C. Fuerstenau Ed., 1976, AIME, New York,

- 148-195.
40. Marinakis K.I., Shergold H.L., Int. J. Miner. Proc., 14, (1985) 161-176.
41. Daellenbach C.B., Tiemann T.D., Trans AIME 229; 59-64, 1964.
42. Lekki J., Korelacja oleinianowej flotacji tlenkowych minerałów Fe(II), Al(III) oraz Mg(II) z fazami układu tlenek-oleinian- H_2O . Materiały Semin. Baranów Sand., Czerwiec 1984, 243-259.
43. Vainshenker I.A., Kriveleva E.D., Obogashch-Rud. 15;4, 64(1970); C.A. 74;132608s (1971).
44. Sobieraj S., Laskowski J., Trans IMM, Sec.C., 82, C207-C213, 1973.
45. Fuerstenau M.C., Harper R.W., Miller I.D., Trans. AIME, 247, p. 69, 1970.
46. Shergold H.L., Parkins E.I., Trans IMM, Sec. C., 86, C41-C43, 1977.
47. Lapidot M., Mellgren O., Trans IMM, Sec C, c149-c165, 1968.
48. Markinakis K.I., Shergold H.L., Int. J. Miner. Proc. 14, 177-193. 1985.
49. Sprycha R., J. Colloid Interface Sci., 102, 1984, 173-185.
50. Han K.N., Healy T.W., Fuerstenau D.W., J. Colloid Interface Sci., 44, 1973, 407-414.
51. Abramov A.A., Discussion, Proc. VIIth Int. Min. Proc. Congress, V. 2, Leningrad 1969, Mechanochr, p. 510-511.
52. Ananthapadmanabhan, K., Somasundaran, P., and Healy T.W., Trans. AIME, 266; 2003-2009 (1979).
53. Somasundaran, P., and Ananthapadmanabhan, K.P., 1979. Solution chemistry of surfactants, Mittal, K.L. Ed., Plenum Press, New York, 2; 777-800.
54. du Rietz, C., XIth Inter. Miner. Proces. Congr., Cagliari 1975, 1975, Inst. di Arte Mineraria, Roma, 1975, 357-403.
55. Garrels, R.M., Christ. Ch.L., Solutions, Minerals and Equilibria, Harper Row, New York, 1965.
56. Łuszczkiewicz A., Lekki J., Laskowski J., XIIIth Inter. Min. Proc. Congr, Warszawa 1979, Round table seminar, 2, 163-184.
57. Mager J., Lekki J., and Drzymała J., Correlation between Transportation of Oleic Acid Droplets onto Germanium Surface and Floatability, IXth European Conference on "Chemistry of Interfaces", Zakopane, Poland, May 1986.

ABSTRACT

Drzymała J., 1986. On the hydrophobization of solid surfaces in aqueous oleate solutions. Physicochem. Probl. Miner. Process. 18; 63-84, (polish text).

On the basis of literature data on the adsorption of oleate species at a solid-aqueous solution interface and oleate flotation of solids, the influence of various factors on the hydrophobization of solids has been discussed. The general mechanism of the hydrophobization of solids by oleate species has been described, including the concept of the activating action of the hydrolyzing cations of M.C. Fuerstenau and Palmer, the hemimicelles of D.W. Fuerstenau, the ion-molecule associates of Somasundaran, the primary and secondary adsorption layers of D.W. Fuerstenau and co-workers, and the hydrophobic centers of Abramov. The new element of the proposed concept is that all cations, including such cations as Na^+ , K^+ , H^+ , etc., can serve as the activating species. Following the process of activation, oleate species undergo sorption onto the activated solid surface and render it hydrophobic. The deactivating properties of silicate ions against the activating action of cations is also briefly discussed. The proposed model calls for experimental testing.

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Джымала, 1986. Гидрофобизация твердых тел в водных растворах олеатов. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 63-84.

Используя литературные данные об адсорбции олеатов на границе распределения фаз твердое тело - водный раствор, а также данные о флотации твердых тел олеатом, изучалось влияние разных факторов на гидрофобизацию. Был разработан общий механизм гидрофобизации твердых тел олеатовыми формами, который соединял в себе идеи активационного действия гидролизующих катионов М.С.Фирстенау и Палмера гемимицел Д.В.Фирстенау ион-молекула ассоциатов Сомасундарана, первого и второго адсорбционного слоя Д.В.Фирстенау и сотрудников, а также гидрофобных центров Абрамова.

Новый элемент предлагаемой идеи состоит в том, что все катионы, включая также катионы как Na^+ , K^+ , H^+ , могут быть активирующими формами. После процесса активации, олеатовые формы сорбируются на активированной поверхности твердого тела и делают их гидрофобными. Дезактивационные действия силикатовых ионов тоже проанализированы в статье. Предлагаемая идея должна быть проверена экспериментально.