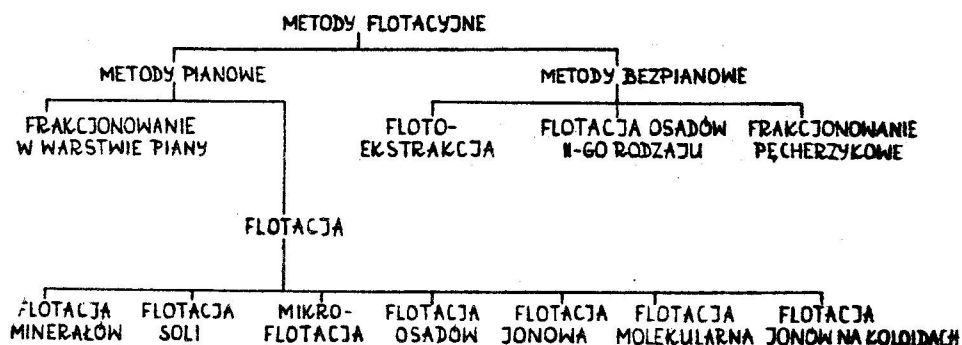


Witold Charewicz, Władysław Walkowiak
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

METODY FLOTACJI JONÓW

W p r o w a d z e n i e

Własności powierzchni międzyfazowej w układzie gaz/cieło stanowiły przedmiot zainteresowania szeregu badaczy, a zasadnicze rezultaty prac doświadczalnych i teoretycznych ujęto w obszernych monografiach (1 - 9). Na szczególną uwagę zasługują specyficzne własności adsorpcyjne i elektryczne tej powierzchni granicznej, bowiem w ostatnich latach zostały one praktycznie wykorzystane w procesach koncentrowania i rozdzielania substancji chemicznych (10-16), tj. flotacji jonów, koloidów i osadów. Rozwój flotacyjnych metod koncentrowania i rozdzielania substancji z roztworów wodnych spowodował wiele komplikacji nomenklaturowych. Zaproponowany na Kongresie IUPAC (17) podział tych metod przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Systematyka flotacyjnych metod koncentrowania i rozdzielania

W grupie metod pianowych obok klasycznej flotacji minerałów i soli wyróżnia się mikroflotację, dotyczącą wzbogacania mikroskopowych cząstek jak koloidy czy mikroorganizmy, flotację jonową, osadów, flotację molekularną i flotację jonów na koloidach.

Flotacja jonowa polega na wynoszeniu jonów z roztworu przez jonogenne powierzchniowo-aktywne związki organiczne zwane kolektorami z utworzeniem piany. W przypadku gdy do flotowanego roztworu wprowadzi się odpowiedni odczynnik wytrącający a powstający osad ulega flotacji przy użyciu zbie-

racza mamy do czynienia z flotacją osadów. Gdy otrzymamy osad na własności koloidalne proces nosi nazwę flotacji koloidów.

Flotacja molekularna dotyczy wydzielania elektrycznie obojętnych osadów, które oddziaływując z kolektorem tworzą nierozpuszczalny, powierzchniowo-aktywny produkt ulegający adsorpcji na powierzchni pęcherzyków gazu.

W przedstawionej systematyce oddzielne miejsce zajmują metody bezpieczne tj. flotoekstrakcja, flotacja osadów II rodzaju i frakcjonowanie pęcherzykowe. Flotoekstrakcja to modyfikacja flotacji jonowej, gdzie roztwór flotowanych jonów pokryty jest warstwą niemieszanego się z wodą rozpuszczalnika organicznego. W flotacji osadów II rodzaju odczynnikiem wytrącającym jest substancja organiczna przy czym wynoszony na powierzchnię roztworu produkt nie tworzy piany.

Definicja i podstawy fizyko-chemiczne metod koncentrowania i rozdzielania jonów

Adsorpcja substancji chemicznych na powierzchni międzyfazowej w układzie gaz-ciecz znalazła praktyczne zastosowanie do koncentrowania i rozdzielania nieaktywnych powierzchniowo jonów z rozcieńczonych roztworów wodnych. Procesy temu celowi służące zostały opisane po raz pierwszy w roku 1959 przez Sebbę (18) i są aktualnie przedmiotem licznych badań prowadzonych głównie w Stanach Zjednoczonych AP, Republice Południowej Afryki, w Związku Radzieckim, we Włoszech. W Polsce zagadnienia flotacji jonowej zostały podjęte po raz pierwszy w pracach Charewicza i Niemca (12, 19-22). Dla flotacji jonowej praktyczne znaczenie mają jonogenne związki powierzchniowo aktywne (kolektory), które oddziaływując z jonami w roztworze powodują zgromadzenie ich na powierzchni międzyfazowej. Konieczne dla flotacji jonowej rozwinięcie tej powierzchni uzyskuje się przez przepuszczenie drobnych pęcherzyków gazu przez warstwę roztworu zawierającego związek powierzchniowo-aktywny i flotowane (najczęściej nieaktywne powierzchniowo) jony. W rezultacie, na powierzchni roztworu powstaje piana gromadząca połączenie flotowanych jonów z kolektorem.

Miarą aktywności powierzchniowej substancji (G) jest zmiana napięcia powierzchniowego roztworu ($d\sigma$) wywołana zmianą jej aktywności w roztworze (da):

$$G = - \frac{d\sigma}{da} \quad (1)$$

Dużą aktywność powierzchniową wykazują związki organiczne, których łańcuchka zbudowana jest z odpowiednio długiego łańcucha węglowodorowego o-

raz grupy polarnej, np. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ itp. Aktywność ta rośnie wraz z ilością atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki zgodnie z regułą Traubego (23).

Ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni międzyfazowej (mol/cm^2) jest proporcjonalna do zmiany napięcia powierzchniowego $d\tau$ (dyn/cm) wywołanego zmianą aktywności substancji powierzchniowo aktywnej; według równania Gibbsa (3)

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\tau}{d \ln a} \quad (2)$$

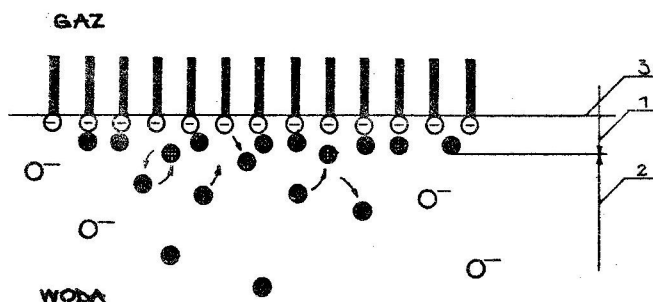
w którym dla bardzo rozcieńczonych roztworów aktywność substancji można zastąpić stężeniem.

Prosta adsorpcja powierzchniowo aktywnych związków chemicznych na powierzchni pęcherzyków gazu ma, w przypadku flotacji jonowej, raczej drugorzędne znaczenie, bowiem jony związków nieorganicznych nie gromadzą się na powierzchni granicznej unikając bliskości gazu (powietrza) jako ośrodka o małej przenikalności (24, 25). Natomiast w powiązaniu z dużymi jonami organicznymi substancji powierzchniowo aktywnych mogą ulec związaniu na powierzchni i wyniesieniu z pęcherzykami dzięki asymetrycznemu rozkładowi pola elektrycznego wewnątrz jonu mającego np. długi łańcuch węglowodorowy. Dla tego celu nadają się substancje powierzchniowo aktywne mające w cząsteczce przynajmniej jedną grupę polarną zdolną do dysocjacji elektrolitycznej zwane kolektorami lub zbieraczami. Ze względu na rodzaj ładunku elektrycznego niesionego przez jony kolektorów rozróżnia się dwie zasadnicze ich grupy (tabela 1).

Tabela 1

Typ związku	Postać jonowa
Kolektory anionowe:	
kwasy alkilomonokarboksylowe	$\text{R} - \text{COO}^-$
alkilosulfoniany	$\text{R} - \text{SO}_3^-$
alkilosiarozany	$\text{R} - \text{OSO}_3^-$
alkilobarylosulfoniany	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$
monbestry alkilowe kwasu fosforowego	$\text{R}-\text{OPO}_3^{2-}$
kwasy alkilosulfonowokarboksylowe	$\text{R}-\text{CHSO}_3^--\text{COO}^-$
Kolektory kationowe:	
sole I-rzędowe amin alifatycznych	$\text{R}-\text{NH}_3^+$
sole II-rzędowe amin alifatycznych	$\text{R}_1\text{R}_2-\text{NH}_3^+$
sole III-rzędowe amin alifatycznych	$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3-\text{NH}^+$
czwartorzędowe sole amoniowe	$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4-\text{N}^+$
czwartorzędowe sole N-alkilopirydyniowe	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{R}$

Opisanie mechanizmu wiązania jonu swobodnego przez jon kolektora wymaga m.in. uwzględnienia własności elektrycznych warstw powierzchniowych, którym to zagadnieniom poświęcono szereg prac, a duży wkład w tej dziedzinie wnoszą prace Kamińskiego (24,25). Monomolekularna warstwa powierzchniowa, zbudowana z jonów kolektora zgromadzonych na powierzchni granicznej gaz/roztwór, wytwarza pole elektrostatyczne, które w pewnej odległości od tej powierzchni można uznać za jednorodne. Obecność tego pola prowadzi do powstawania adsorpcyjnej warstwy przeciwjonów pochodzących z dysocjacji kolektora. W teorii Sterna (24) warstwa powierzchniowa została podzielona na dwie podwójne warstwy elektryczne. Pierwsza z nich to warstwa zwarta - czyli zaadsorbowana, druga to warstwa dyfuzyjna - czyli warstwa Guoya (26,27) (rys. 2). Szczegółowe rozważania na temat powierzchniowych warstw elektrycznych prowadzą do bardziej skomplikowanego ich modelu.



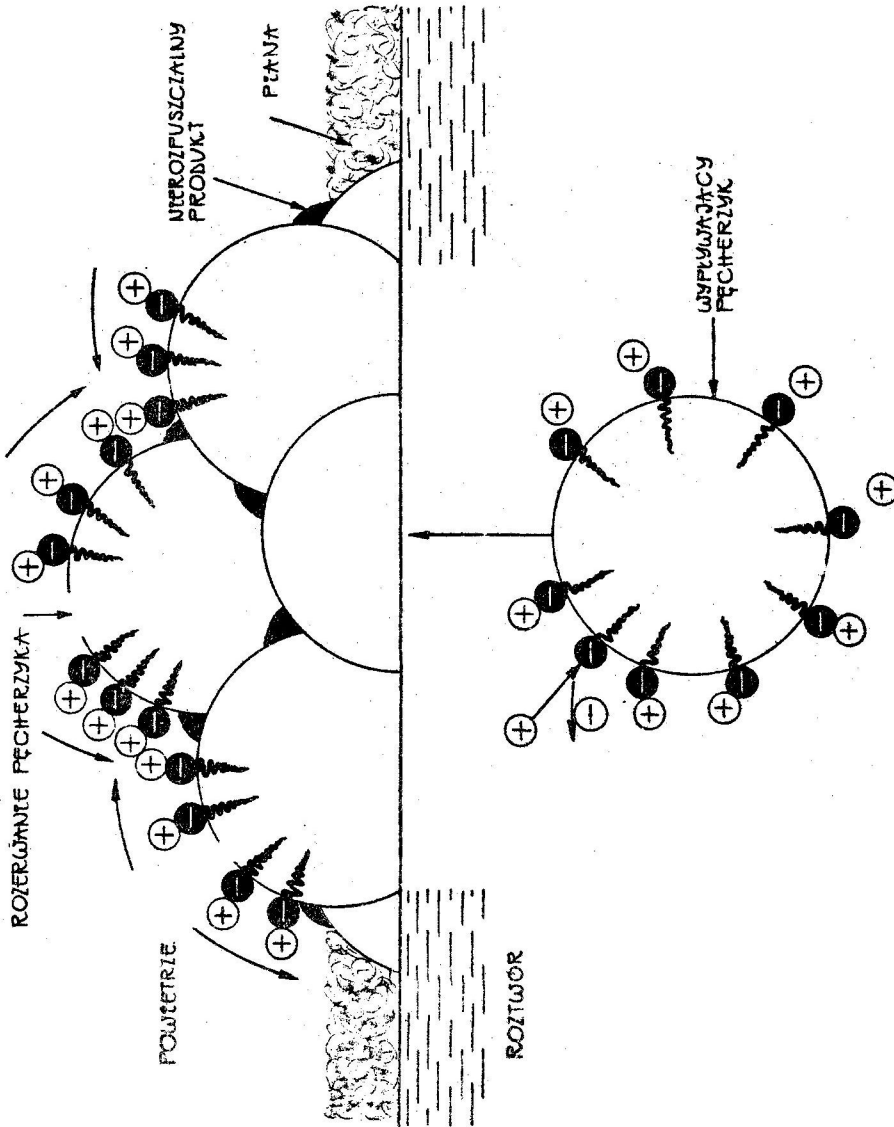
Rys. 2. Struktura adsorpcyjnej warstwy podwójnej:

1 - warstwa zwarta, 2 - warstwa dyfuzyjna, 3 - powierzchnia międzyfazowa

Istnieje możliwość, że pod wpływem oddziaływań natury elektrostatycznej poszczególne przeciwyjony obecne w roztworze mogą przeniknąć do warstwy zaadsorbowanej i zostać wyniesione z pęcherzykami gazu w procesie flotacji jonowej. Wiadomo również, że szereg związków organicznych, mających zastosowanie jako kolektory tworzy z jonami słabo rozpuszczalne połączenia o charakterze typowych soli, np. mydła metali ciężkich.

Niezależnie od sposobu wiązania jonów przez kolektory, w każdym przypadku mamy do czynienia z wiązaniem jonów na powierzchni pęcherzyków gazu, co prowadzi do skoncentrowania ich w powstające pianie (10) (rys. 3).

Flotacja osadów, która została opisana po raz pierwszy przez Baarsona i Raya w roku 1963 (28) polega na przepuszczeniu drobnych pęcherzyków gazu przez warstwę roztworu zawierającego wytrącony osad flotacyjnych jonów oraz zdysocjowany na jony organiczny związek powierzchniowo aktywny, zwany kolektorem lub zbieraczem. Oddziaływanie jonów kolektora z cząstkami osadu prowadzi do powiązania ich na powierzchni pęcherzyków gazu i wyniesienia do powstającej nad roztworem piany. Podobnie jak we flotacji jonowej, rodzaj ładunku elektrycznego niesionego przez jon kolektora określa

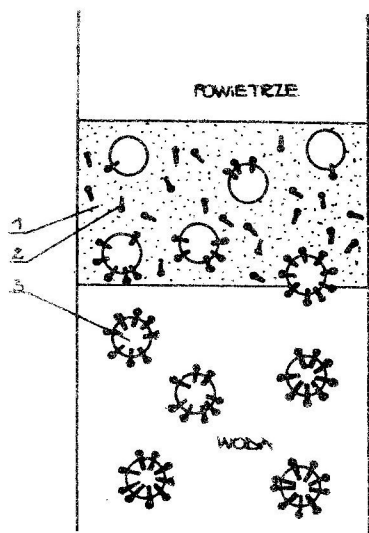


Rys. 3 Schemat flotacji jonowej (10)

jego skuteczność w odniesieniu do cząstek osadu obdarzonych ładunkiem przeciwnego znaku. Okazało się bowiem, że flotacja osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z roztworów kwaśnych zachodzi jedynie przy użyciu kolektorów anionowych, np. laurylosulfonianu sodowego (29), natomiast flotacja osadu SrCO_3 zachodzi w obecności nadmiaru jonów węglanowych wobec kolektorów kationowych, np. bromku decylopirydyniowego (30).

Adsorpcja jonów roztworu na powierzchni znajdujących się w nim cząstek koloidalnych stanowi podstawę metody koncentrowania i rozdzielania, znanej pod nazwą flotacja koloidów (31-47). W metodzie tej stosuje się, podobnie jak we flotacji jonowej i flotacji osadów, powierzchniowo aktywne i wydysocjowane na jony substancje organiczne, zwane kolektorami, które oddziałując z ładunkami cząstek koloidu powodują powiązanie ich na powierzchni pęcherzyków gazu i wyniesienie do powstającej piany. Ładunek niesiony przez powierzchniowo aktywne jony, a zarazem typ stosowanego kolektora, jest określony ładunkiem jonów zaadsorbowanych na cząstkach koloidów. Stwierdzono (32), że koloidalny osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ulega flotacji z kolektorami kationowymi w środowisku alkalicznym, podczas gdy w środowisku kwaśnym proces jest efektywny jedynie przy użyciu kolektorów anionowych.

Odmianą flotacji jonowej jest flotоекстракcja (40) w której flotowany roztwór jest pokryty warstwą nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, który dobrze rozpuszcza połączenia kolektora. Można do tego celu używać wyższych alkoholi w rodzaju alkoholu oktylowego. Flotоекстракcja to rodzaj екстракcji rozpuszczalnikowej, dla której wielkość powierzchni styku faz nie odgrywa zasadniczej roli, ponieważ substancja ekstrahowana jest unoszona do warstwy rozpuszczalnikowej na pęcherzykach gazu (rys. 4).



Rys.4. Schemat flotоекстракcji:

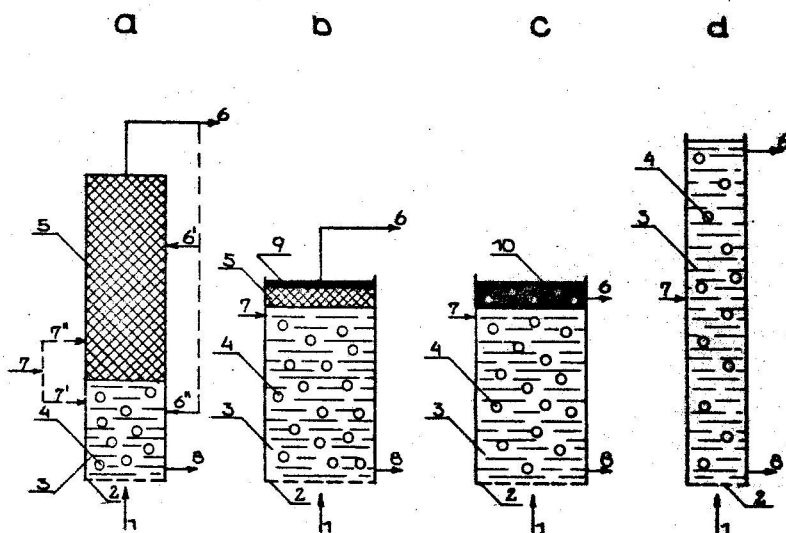
1 - warstwa rozpuszczalnikowa,
2 - pęcherzyk gazu, 3 - cząsteczka połączenia jon - kolektor

W odróżnieniu od flotacji jonowej, flotacji osadów i koloidów, w których istotne znaczenie ma powstawanie trwałej piany, we flotacji osadów II rodzaju zjawisko to nie występuje. Pinfold (48,49) stwierdził, że jeżeli kationy metali są wytrącane z roztworu za pomocą liofilowej substancji organicznej, zawierającej w cząsteczce ugrupowanie pierścieniowe, to cząstki powstałego osadu wykazują dostateczną aktywność powierzchniową, aby ulec wyniesieniu na powierzchnię roztworu wraz z unoszącymi się pęcherzykami gazu.

Przepuszczanie drobnych pęcherzyków gazu przez odpowiednio grubą warstwę roztworu powierzchniowo czynnych substancji chemicznych, np. fioletu krystalicznego, który nie ma zdolności tworzenia trwałej piany, prowadzi do wytworzenia w tej warstwie gradientu stężenia substancji rozpuszczonej.

Zjawisko to leży u podstaw kolejnej, niepianowej metody koncentrowania i rozdzielania substancji z rozcieńczonych roztworów wodnych, nazwanej frakcjonowaniem pęcherzykowym (bubble fractionation) (50,51).

Schematy flotacji jonowej, flotacji koloidów i osadów oraz flotoekstrakcji i frakcjonowania pęcherzykowego przedstawiono na rys. 5 (15).



Rys. 5. Schematy flotacji jonowej i flotacji koloidów (a), flotacji osadów (b), flotoekstrakcji (c) i frakcjonowania pęcherzykowego (d)

1 - gaz, 2 - barboter gazu, 3 - roztwór wodny, 4 - pęcherzyki gazu, 5 - warstwa piany, 6 - koncentrat, 7 - roztwór podawany do flotacji, 8 - roztwór poflotacyjny, 9 - pianka, 10 - ciecz organiczna

Rola zasadniczych czynników

Spśród szeregu parametrów istotne znaczenie dla przebiegu flotacji jonowej mają: rodzaj i stężenie kolektora, stężenie i postać jonowa flotowanych jonów, stężenie jonów wodorowych, ogólna ilość elektrolitów obecnych w roztworze, temperatura, natężenie przepływu pęcherzyków gazu oraz czynniki związane z powstawaniem i trwałością piany.

Badania nad przewodnictwem elektrolitycznym wodnych roztworów typowych detergentów jonowych dowiodły, że tylko częściowo spełniają one prawo Kohlrauscha. Stwierdzone odstępstwo wynika z koloidalnych właściwości powierzchniowo aktywnych elektrolitów i jest związane z powstawaniem miceli. Stężenie, przy którym następuje gwałtowna zmiana przewodnictwa równoważnikowego nazwano krytycznym (Critical Micelle Concentration - CMC). Stę-

zenie to zależy m.in. od długości łańcucha węglowodorowego, rodzaju, ilości i pozycji grup polarnych oraz obecności innych ugrupowań atomów w cząsteczce. Wartość CMC określana jest równaniem:

$$\log \text{CMC} = A - Bm \quad (3)$$

w którym (m) jest liczbą atomów węgla w łańcuchu, a (A) i (B) są wielkościami stałymi charakterystycznymi dla danego szeregu homologicznego. Powstawanie miceli wywiera znaczny wpływ na wielkość napięcia powierzchniowego roztworu, a tym samym i na adsorpcję. Powyżej krytycznego stężenia miceli mamy do czynienia z eliminacją części ogólnej ilości kolektora z procesu adsorpcji, co w efekcie prowadzi do obniżenia ilości powstającej piany i zdolności wiązania jonów przez kolektor. Efektywna flotacja jonów wymaga zatem unikania stężeń przekraczających CMC, aczkolwiek stosowanie zbyt niskich stężeń kolektora może doprowadzić do obniżenia ilości i trwałości powstającej piany. Obecność powierzchniowo nieaktywnych elektrolitów wywiera niekiedy wyraźny wpływ na zachowanie się cząstek kolektora. Na przykład, wobec kwasów, zasad i soli następuje podwyższenie stężenia kolektorów w warstwie powierzchniowej zwłaszcza, gdy oddysocjują one jony jednoimienne z jonami kolektora. Dysocjacja elektrolityczna i własności pianotwórcze kolektorów są również uzależnione od stężenia jonów wodorowych, np. kolektory typu R-NH_3^+ w środowisku alkalicznym przechodzą w wolne, nierozpuszczalne w wodzie aminy tworzące koloidalne osady. Natomiast kolektory typu R-COO^- w środowisku silnie kwaśnym występują w formie niezdysocjowanej i nie mają zdolności wiązania jonów. Dla szeregu związków powierzchniowo aktywnych zawierających w cząsteczce anionowe i kationowe ugrupowania polarne maksimum aktywności powierzchniowej występuje przy pH bliskim punktu izoelektrycznego.

Podczas gdy ładunek niesiony przez jon kolektora jest wielkością charakterystyczną dla danego typu związków, to w zależności np. od pH roztworu mamy do czynienia z szeregiem reakcji jonów obecnych w roztworze. Są to przede wszystkim procesy hydrolizy, kondensacji i polimeryzacji prostych jonów prowadzące do zmiany wartości, a niekiedy rodzaju ładunku tych jonów. Własności kompleksotwórcze niektórych prostych anionów, występujące już przy niewielkich stężeniach, mogą prowadzić do poważnych zmian postaci jonowej kationów metali. Na przykład w obecności jonów chlorkowych w roztworze soli miedzi występują obok zhydratyzowanych kationów $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ równoważne im ilości anionów CuCl_4^{2-} . Dość przejrzystą formę ilustracji zasadowo-kwasowych i kompleksowych równowag zachodzących w roztworach elektrolitów opisali Freiser i Fernando, jednak konieczność znajomości stałych równowagi ogranicza zastosowanie tej metody. Z przytoczonych danych wynika, że wybór optymalnych stężeń dla procesu flotacji jonowej wymaga analizy własności chemicznych i elektrochemicznych poszczególnych komponentów flotowanego roztworu ze szczególnych uwzględnieniem znajomości form ich występowania.

Z punktu widzenia kinetyki chemicznej wzrost temperatury ma korzystny wpływ na szybkość wiązania jonów na powierzchni pęcherzyków gazu. Okazuje się jednak, że temperaturowy przyrost ciśnienia gazu w pęcherzykach piany prowadzi do obniżenia jej trwałości. Natomiast temperaturowa obniżka lepkości roztworu zmniejsza ilość roztworu unoszonego do powstającej piany.

Natężenie przepływu pęcherzyków gazu decyduje o wielkości rozwijanej powierzchni międzyfazowej, jak również o ilości flotowanego roztworu porzwanego do piany. Stężenie flotowanych jonów w roztworze po opadnięciu piany (koncentracje) zależy również od wielkości pęcherzyków gazu, które w przypadku niezbyt trwałych pian winny być bardzo drobne. Zarówno natężenie przepływu pęcherzyków gazu jak ich rozmiary nie mają wpływu na powierzchniowy współczynnik rozdziału flotowanych jonów, który wyraża się stosunkiem stężenia powierzchniowego Γ (mol/cm²) do stężenia w roztworze c (mol/l): Γ/c . Ważną rolę odgrywa trwałość pian, która jest funkcją temperatury, pH, rodzaju kolektora itp., ponieważ proces "dociekania" pian decyduje o wielkości stopnia wzbogacenia jonów w procesie flotacji. Znaczenie technologiczne mają również takie czynniki jak wysokość słupa cieczy i piany, wymiary aparatury, sposób wprowadzania roztworów itp.

Rubin i współpracownicy (52), badając kinetykę flotacji jonów Cu²⁺ z laurylosulfonianem sodowym jako kolektorem, stwierdzili, że szybkość tego procesu można opisać równaniem

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{C_0 - C_m} k(C_m - C), \quad (4)$$

gdzie C_0 - początkowe stężenie flotowanych jonów, C_m - końcowe stężenie flotowanych jonów, C - stężenie jonów po czasie t , k - stała szybkości flotacji.

Rozwiązanie równania różniczkowego (4) i wprowadzenie następujących wielkości: $R = 1 - C/C_0$ (stopień wyflotowania), $M = 1 - C_m/C_0$ (końcowy stopień wyflotowania) oraz $k_r = 0,434 k/M$, ostatecznie prowadzi do zależności

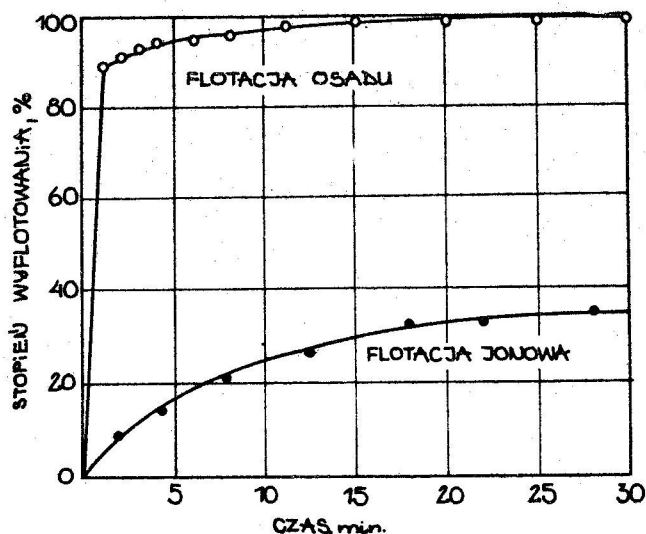
$$\log \frac{M - R}{M} = -k_r t \quad (5)$$

Studia kinetyczne flotacji osadów Cu(OH)₂ (53) pokazały, że ogólne stężenie miedzi we flotowanym roztworze zmienia się podczas flotacji według zależności o charakterze wykładniczym, która po rozwiązaniu przedstawia się następująco:

$$\log(M - R) = \log B - n \log t \quad (6)$$

gdzie $nB = k$ jest stałą szybkości flotacji.

Porównanie zależności (4) i (5) tłumaczy istotne różnice, jakie występują w przebiegu rozpatrywanych procesów, z których flotacja osadów przebiega szybciej (53) (rys. 6).

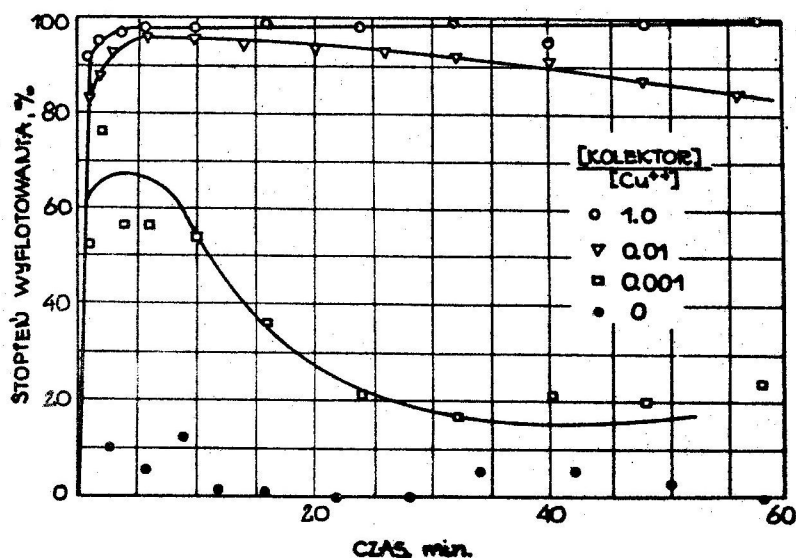


Rys. 6. Przebieg flotacji jonów i osadu z roztworu soli Fe^{+3} za pomocą siarczamu laurylosodowego $[\text{Fe}^{+3}] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, natężenie przepływu gazu = $11 \text{ cm}^3/\text{min}$, pH = 2,5 i 4,1

Krzywa dolna na rys. 6 odpowiada flotacji jonowej, gdyż przy pH = 2,5 w roztworze soli żelazowej nie powstaje osad wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Zależność stopnia wyflotowania od czasu (rys. 6) dla wartości pH = 4,1 odpowiada procesowi flotacji osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gdyż wytrącanie tego wodorotlenku zaczyna się już od pH = 2,67, a w warunkach omawianego doświadczenia 99,85% ogólnej ilości żelaza występuje pod postacią osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Jak wynika z rys. 6, dla flotacji osadów stopień wyflotowania osiąga wartości większe od 90% po upływie 2-5 min., a dochodzi do 100% - po upływie 15 min. W o wiele powolniejszym procesie flotacji jonowej stopień wyflotowania rzędu 90% osiąga się po upływie 60 min., a nawet po dłuższym okresie.

Charakter oddziaływania kolektora z cząstkami osadu uzasadnia fakt, że efektywną flotację osadów można uzyskać przy stężeniach kolektora znacznie niższych od całkowitego stężenia flotowanego pierwiastka, co nie występuje w wypadku flotacji jonowej (gdzie ilości moli substratów są stechiometryczne). Flotacja osadów może być efektywna przy stosunku stężenia kolektora do stężenia flotowanych jonów równym 0,1, a nawet 0,01, natomiast w przypadku flotacji jonowej ten stosunek musi być większy lub równy 1. Przy flotacji jonowej, im większa ilość kolektora, tym większy sto-

pień wyflotowania (rys. 8); dla flotacji osadów wpływ stężenia kolektora na stopień wyflotowania jest niewielki. Ilustrują to krzywe na rys. 7 i 8 które przedstawiają przebieg flotacji jonów Cu^{2+} i osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$, w zależności od wzajemnego stosunku stężeń kolektora (sulfonian laurylo-sodowy) i początkowego stężenia Cu^{2+} .



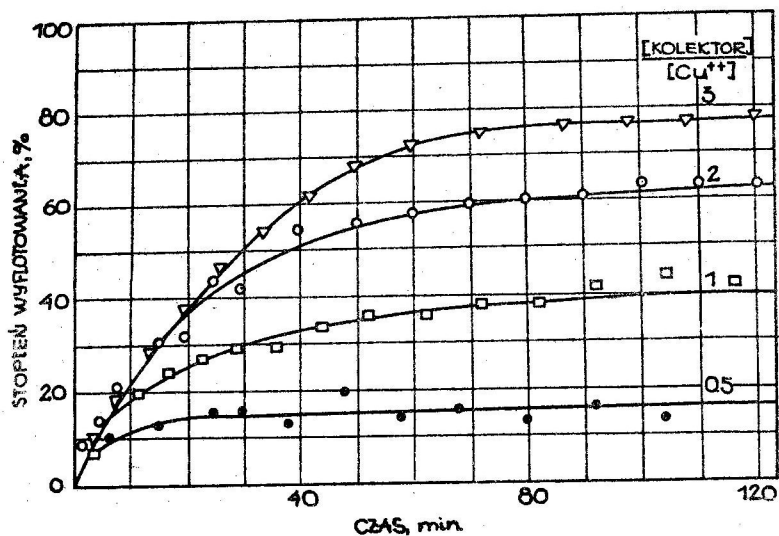
Rys. 7. Przebieg flotacji osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w zależności od stężenia siarczanu laurylosodowego $[\text{Cu}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, siła jonowa = 0,013, natężenie przepływu gazu = 10,8 cm³/min, pH = 9,5

Istotne różnice między flotacją jonową i flotacją osadów występują również w charakterze oddziaływania siły jonowej roztworu na przebieg i efekty tych procesów (rys. 9 i 10).

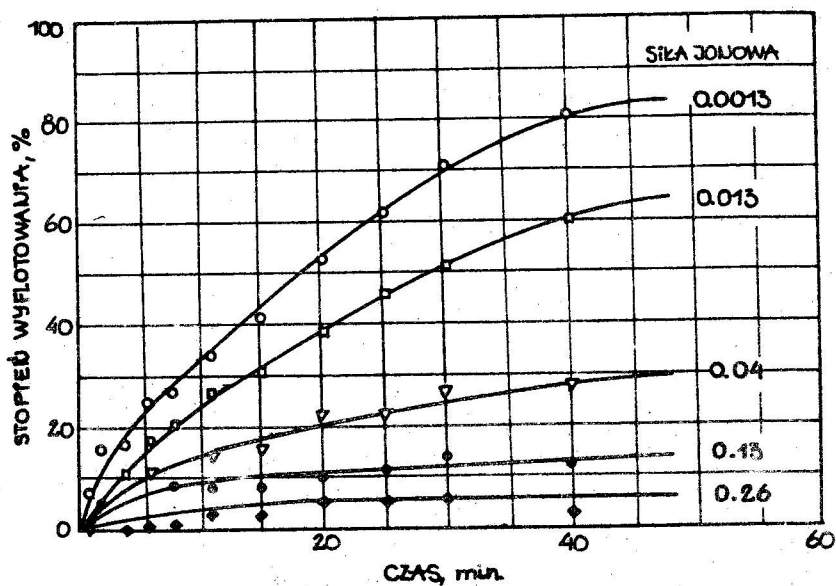
Wpływ siły jonowej na stopień wyflotowania jonów z roztworu jest wyraźny (rys. 9), im mniejsza siła jonowa, tym większy stopień wyflotowania. Stopień wyflotowania osadu (10) praktycznie nie zależy od wielkości siły jonowej.

Górna granica stężenia kolektora w procesie flotacji koloidów jest ograniczona, gdyż całkowite zobojętnienie ładunków miceli przez jony powierzchniowo aktywne prowadziłoby do koagulacji osadu. W przeciwieństwie do metod flotacji jonowej i flotacji osadów, w flotacji koloidów stosuje się znacznie większe przepływy flotującego gazu. Na przykładzie flotacji koloidalnych roztworów żelazocyjanek Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} wykazano (38, 39), że zmiany stężenia flotowanych koloidów w czasie flotacji można opisać równaniem

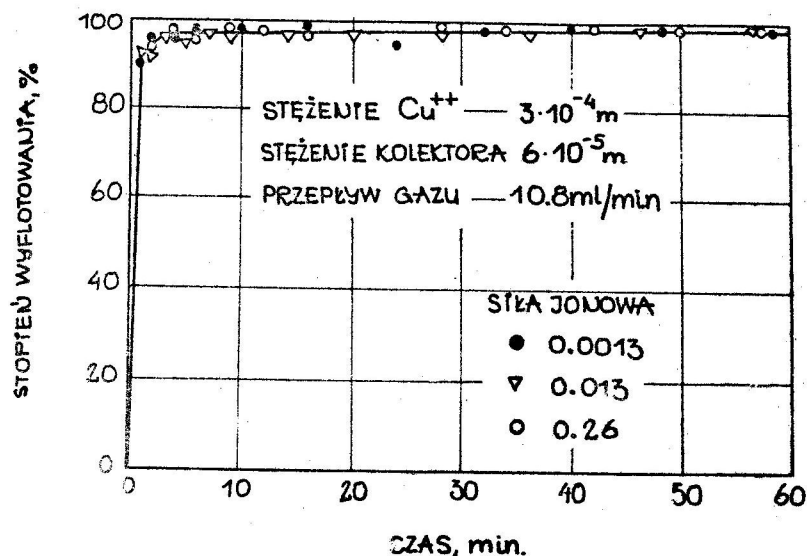
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (7)$$



Rys. 8. Przebieg flotacji jonów Cu^{+2} w zależności od stężenia siarczuanu laurylo-sodowego, $[\text{Cu}^{+2}] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, siła jonowa = 0,013, natężenie przepływu gazu = $10,8 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 6,3$



Rys. 9. Przebieg flotacji jonów Cu^{+2} za pomocą siarczuanu laurylo-sodowego w zależności od siły jonowej roztworu $[\text{Cu}^{+2}] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, natężenie przepływu gazu = $10,8 \text{ cm}^3/\text{min}$, stężenie kolektora = $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\text{pH} = 6,15$



Rys. 10. Przebieg flotacji osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w zależności od siły jonowej roztworu

gdzie x — ilość koloidu (%), która przeszła do piany w czasie t , a — ilość koloidu (%), która maksymalnie może przejść do piany, k — stała szybkości.

Na podstawie zależności (7) można wykazać, że kinetyczna charakterystyka flotacji koloidów jest odmienna niż flotacji osadów, równ. (6) a zbliżona do flotacji jonowej, równ. (4) i (5). W obu przypadkach stężenie flotowanych substancji zmienia się z czasem, analogicznie jak w reakcji chemicznej pierwszego rzędu.

Podobieństwo flotacji jonowej do flotacji koloidów występuje również w charakterze oddziaływania siły jonowej roztworu, której wpływ jest w obu wypadkach wyraźny, podczas gdy we flotacji osadów przebieg procesu nie zależy od wielkości siły jonowej. Obecność elektrolitów wywiera istotny wpływ na flotację koloidów (40). Wpływ ten można wyjaśnić liofobowym oddziaływaniem elektrolitu, które zwiększa prawdopodobieństwo powiązania miceli na pęcherzykach gazu.

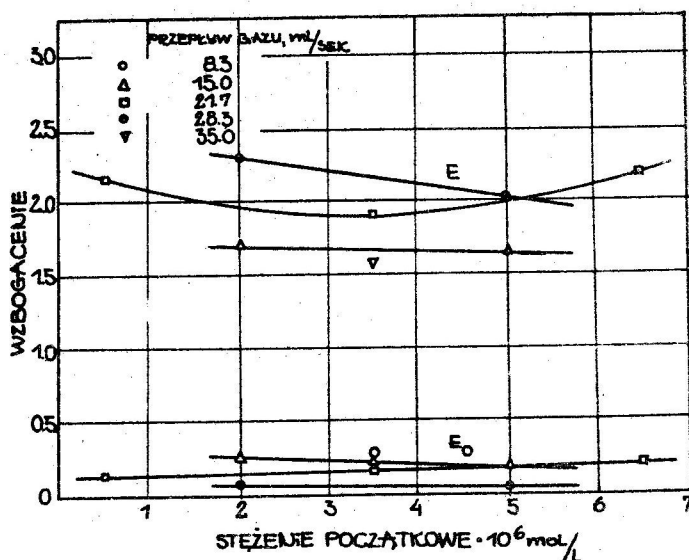
We flotacji osadów II rodzaju rolę odczynnika wytrącającego pełnią takie substancje jak dwuoksym aldehydu ftalowego, α -nitrozo- β -naftol, β -nitrozo- α -naftol itp. (54 - 56). Z badań nad flotacją jonów Ni^{+2} , Pd^{+2} , Ag^{+} i UO_2^{+2} wynika, że najlepsze rezultaty uzyskuje się przy około 10-krotnym nadmiarze odczynnika strącającego i stężenia wytrąconych jonów nie mniejszych od $1 \cdot 10^{-5}$ mola/l. Selektowność tego rodzaju flotacji zależy od pH roztworu i jest na tyle duża, że pozwala na wydzielenie danego kationu przy 10-krotnym a nawet 100-krotnym nadmiarze innych kationów.

Efekty frakcjonowania pęcherzykowego zależą od stężenia początkowego rozdzielanej substancji oraz niezależnie od natężenia przepływu gazu (50, 51, 57).

Stopień wzbogacenia flotowanego składnika da się określić wielkościami E i E_0 :

$$E = \frac{C_f}{C_1}, \quad E_0 = \frac{C_f}{C_0}$$

gdzie C_f - stężenie składnika w warstwie skoncentrowanej (górnej), C_1 - stężenie składnika w warstwie jałowej (dolnej), C_0 - początkowe stężenie składnika w roztworze.



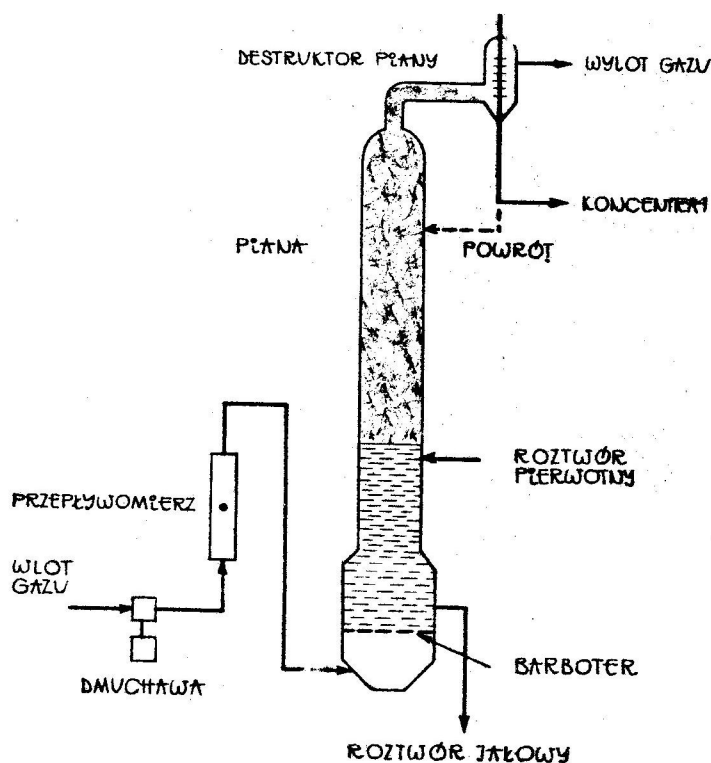
Rys. 11. Wpływ stężenia substancji rozpuszczonej (fioletu) i natężenia przepływu gazu na współczynniki wzbogacenia E i E_0 w procesie frakcjonowania pęcherzykowego

Opis urządzeń

Flotację jonową prowadzi się przeważnie w aparatach kolumnowych (rys. 12) (58), których zasadnicze elementy stanowią urządzenia do wytwarzania pęcherzyków gazu (barbotery) oraz urządzenia do odbioru i destrukcji piany. Urządzenia te są ponadto wyposażone w przepływomierze i zawory regulacyjne dla utrzymywania określonych natężeń przepływu roztworów i gazu. Roztwory kolektorów wprowadza się zwykle wprost do urządzenia flotacyjnego bądź też dozuje się do flotowanego roztworu przed aparatem. W konstruk-

ozi barboterów najczęściej stosuje się spieki szklane o dużej gęstości lub perforowane membrany metalowe. Grieves i Ettelt (59) uzyskiwali bardzo drobne pęcherzyki powietrza wykorzystując zależność jego rozpuszczalności w wodzie od ciśnienia w procesie flotacji rozpuszczonym powietrzem. Destrukcję piany prowadzi się metodami mechanicznymi, termicznymi i chemicznymi wykorzystując temperaturowy wzrost ciśnienia gazu w pęcherzykach ich trwałość mechaniczną lub antypianotwórcze własności niektórych substancji chemicznych, jak np. wyższe alkohole czy estry. Urządzenia do flotacji jonowej mogą pracować okresowo lub w sposób ciągły (jedno- i wielostopniowy) z zastosowaniem zawrotu koncentratu do roztworu podstawowego (10-12) (rys. 13 i 14). Zaproponowano również urządzenia o konstrukcji poziomej, których przepustowość może być bardzo duża (58, 60) (rys. 15).

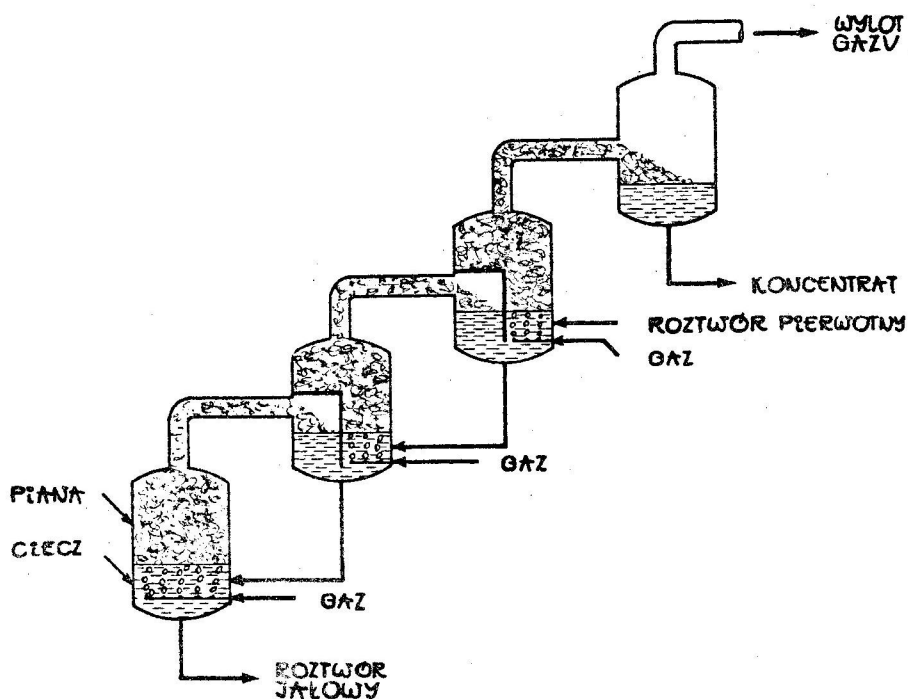
Flotację osadów prowadzi się w urządzeniach kolumnowych, które są znacznie niższe niż dla flotacji jonowej; natężenia przepływu gazu są w obu przypadkach tego samego rzędu. Flotację koloidów prowadzi się w podobnych urządzeniach. W przeciwieństwie do metod flotacji jonowej i flotacji osadów stosuje się znacznie większe przepływy flotującego gazu. Flotację osadów



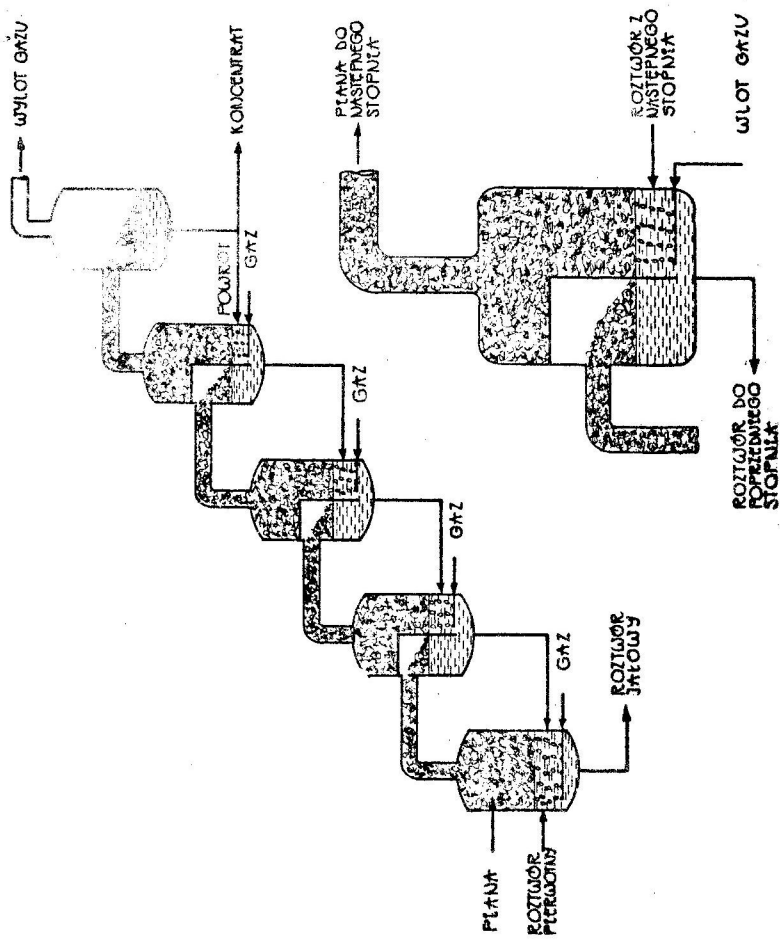
rys. 12. Kolumna do flotacji jonowej (58)

dów II rodzaju prowadzi się w urządzeniach kolumnowych (rys. 16), które w zasadzie nie zawierają pianowodów i destruktorów piany.

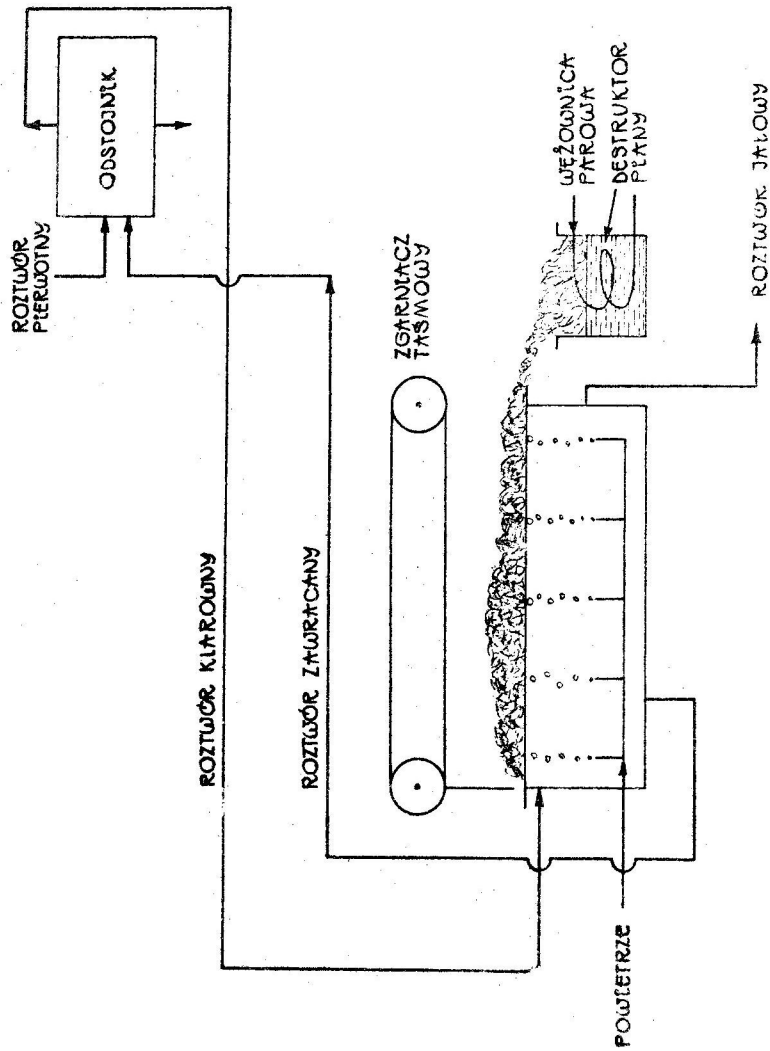
Odbiór wyflotowanego osadu można zrealizować za pomocą urządzeń pneumatycznych (ssanie), bądź przez wprowadzenie do roztworu niejonowych związków powierzchniowo-o czynnych dla wytworzenia piany, która unosi wyflotowany osad (54). Zaproponowano również sposób odprowadzania koncentratu, polegający na wprowadzeniu na powierzchnię flotowanego roztworu warstwy nie mieszającego się z wodą odczynnika organicznego (oktanol, benzen), który rozpuszcza wyflotowany osad.



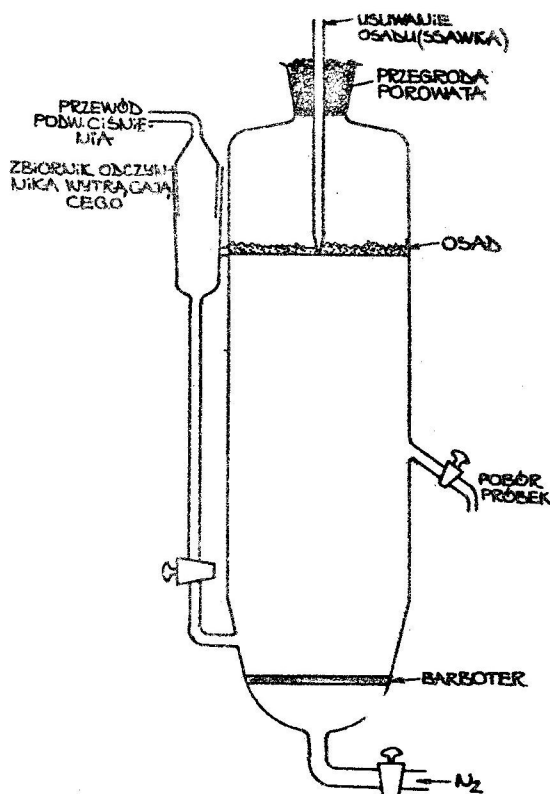
Rys. 13. Przeciwprądowy układ kolumn do flotacji jonowej



Rys. 14. Układ kolumny do flotacji jonowej pracującej z zastosowaniem powietrza



Rys. 15. Poziome urządzenie do flotacji jonowej (58, 60)



Rys. 16. Schemat urządzenia do flotacji osadów II rodzaju

Dotychczasowe badania nad zastosowaniem flotacji jonów

Badania dotyczące praktycznego wykorzystania procesu flotacji jonowej obejmują:

- koncentrowanie i rozdzielanie jonów zawartych w rozcieńczonych roztworach wodnych,
- oczyszczania ścieków ze szkodliwych substancji organicznych, nieorganicznych i radioaktywnych,
- zastosowania analityczne.

Zasadniczą grupę stanowią prace nad koncentrowaniem i rozdzielaniem następujących nieaktywnych powierzchniowo jonów nieorganicznych: Ag^+ (61,62), $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (19,20), Be^{+2} (63), Ce^{+3} (64-66), $\text{CeX}^{-1}(\text{x})$ (66), Cr_2O_7 (59, 67,68), Cs^+ (64), Co^{+2} (63), Cu^{+2} (62,69), Fe^{+2} (63,70), Fe^{+3} (61), Mn^{+2} (70), MnO_4^{2-} (19,21,22), Na^+ (62), Nd^{+3} (66), $\text{NdX}^{-1}(\text{x})$ (66), H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (22,67,68,71,72), PtCl_6^{2-} (73), PdCl_4^{2-} (73), Pb^{+2} (74), Ra^{+2} (63),

Ru^{+5} (75), ReO_4^- (19,21,22), SO_4^{2-} (72), Sc^{+3} (76), Sm^{+3} (63), SmX^{-1} (66), Sr^{+2} (63,64,77), UO_2^{+2} (78), Y^{+3} (79), Zn^{+2} (69), ZrF_6^{2-} (80).

Zbadano m.in. zależność efektywności flotacji jonowej od takich czynników jak stężenie kolektora, stężenie flotowanych jonów, natężenie przepływu gazu, pH, wysokość warstwy cieczy i piany, obecność jonów obcych.

Zdolność wielu kationów metali do tworzenia połączeń kompleksowych z prostymi ligandami w rodzaju Cl^- , CN^- , CNS^- czy $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ stanowić może podstawę selektywnego rozdzielu tych metali metodą flotacji jonowej. Jacobelli i współpracownicy (81), wykorzystując fakt, że Th(IV) w odróżnieniu od U(VI) nie tworzy kompleksów chlorkowych dokonali rozdzielania wymienionych metali w procesie flotacji jonowej kolektorem kationowym typu R_4N^+ w środowisku stężonego kwasu solnego. Zastosowanie tego samego kolektora do flotacji węglanowych roztworów V(V) i U(VI) pozwoliło na rozdzielanie powyższych metali w oparciu o fakt, że w przeciwieństwie do wanadu uran w tych warunkach tworzy z łatwością aniony kompleksowe $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (82). Karger i wsp. (83, 84) wykorzystując różnice trwałości chlorkowych kompleksów Fe(III) i Hg(II) określili warunki selektywnej flotacji roztworów mieszaniny wyjściowych metali za pomocą kolektora kationowego typu R_4N^+ w obecności kwasu solnego. Kompleks HgCl_4^{2-} powstaje bowiem już przy stężeniu HCl 0,5 mola /l, podczas gdy w tych warunkach Fe(III) występuje w formie kationu. Natomiast potrzebne, dla utworzenia anionu FeCl_4^- stężenie kwasu solnego wynosi ok. 8 moli/l. Podobnie Lusher i Sebba (85) dokonali rozdzielu Al(III) od Be(II) w procesie flotacji jonowej kompleksów szczawianowych. Jacobelli i wsp. (69) w oparciu o fakt, że kompleks chelatowy Zn^{+2} z kwasem dodecyloaminodwupropionowym jest nietrwały przy pH większym od 12, podczas gdy analogiczne połączenie Cu^{+2} jest w tych warunkach trwałe, opracowali warunki selektywnej flotacji jonowej miedzi i cynku.

Charakterystyczne dla szeregu amfoterycznych metali przejściowych przemiany jonowe zachodzące w wodnych roztworach ich połączeń tlenkowych stanowić mogą podstawę selektywnej flotacji jonowej. Zastosowanie kolektora kationowego do flotacji odpowiednio rozcieńczonych i zakwaszonych roztworów zawierających tlenowe połączenia metalu amfoterycznego i kwasotwórczego prowadzić może do selektywnego wyflotowania tego drugiego, podczas gdy pierwszy pozostanie w roztworze. Flotowano (22,86) mieszaninę nadrenianów i molibdenianów z roztworu H_2SO_4 kolektorami typu R_3NH^+ i R_4N^+ . W tych warunkach ren ulegał wynoszeniu z roztworu podczas gdy molibden występujący w formie MoO_2^{+2} i H_2MoO_4 nie ulegał flotacji. Wyniki badań modelowych nad rozdziałem renu i molibdenu z rozcieńczonych roztworów wodnych stanowią podstawę zastosowań praktycznych (86).

Ren, koncentrujący się w lotnych pyłach szybowych i konwertorowych oraz w roztworach obiegowych zraszających urządzenia odpylające w Fabryce

(X) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{X}$ -wersanian dwusodowy

Kwasu Siarkowego Huty Miedzi, może być praktycznie całkowicie wyflotowany przy zastosowaniu kolektora kationowego typu $(R)_4 N^+$ do flotacji odpowiednio rozcieńczonego roztworu obiegowego, przy czym następuje oddzielenie molibdenu, który w tych warunkach nie ulega flotacji.

Innym przykładem możliwości zastosowania flotacji jonowej do wydzielania cennych składników z roztworów przemysłowych są badania Rabrenovicia (87) nad wydzieleniem uranu z roztworów po ługowaniu rud uranowych kwasem siarkowym. Flotowano uran występujący w formie $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ z roztworów o zawartości 0,0163 - 0,400 gU/l używając kolektorów kationowych RNH_3^+ i R_3NH^+ .

W pracach dotyczących problematyki ściekowej badano usuwanie takich substancji organicznych jak: alkilobenzenosulfoniary (58, 88-92), detergenity kationowe (93,94), alkilosulfoniary (88), fenol i fenolany (58,95) barwniki (58) oraz substancji nieorganicznych jak chlorki (90), żelazo (93,95), aluminium (96,97), chrom (95), fosfor (97), w tym także radioaktywnych Cs-137 (98-101), Sr-89 (99,101), Ce-144 (98), Ra-226 (100). W badaniach dotyczących substancji radioaktywnych zastosowano szereg handlowych detergentów uzyskując wysoki stopień dekantaminacji przy stopniu redukcji objętości ścieków rzędu 1000 (99).

Badania nad analitycznymi zastosowaniami flotacji jonowej dotyczyły koncentrowania: 1-naftyloaminy, oranżu metylowego, siarczanu laurylo-sodowego i lecytyny za pomocą kolektorów R_4-N^+ i $R-OSO_3^-$ (102,103), fioletu krystalicznego i błękitu bromo-fenolowego przy użyciu kolektorów typu $R-COO^-$, $R-NH_3^+$, R_4-N^+ i $C_5H_5N^+-R$ (103,104), oleinianu sodowego i pochodnych naftenu drugorzędowymi aminami oraz takich detergentów jak Tergitol NPX i Duponal (103,105,106).

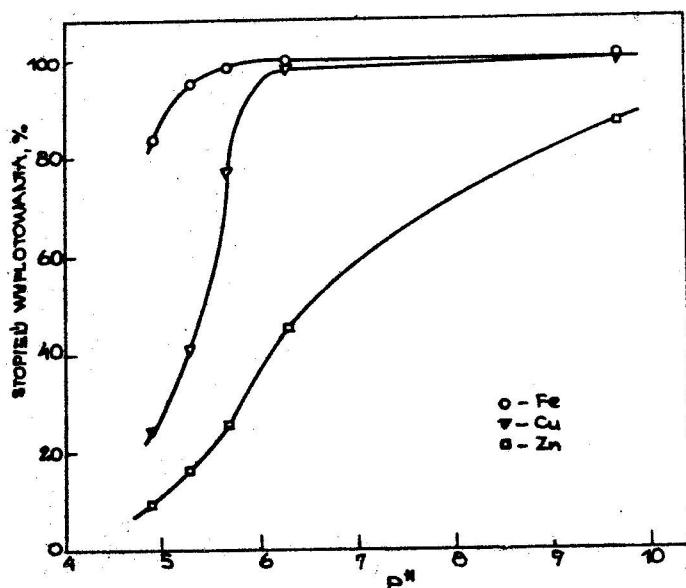
Badania nad flotacją koloidów dotyczyły możliwości wydzielania koloidalnych cyjanocyjanianów metali ciężkich oraz wodorotlenku żelazawego. Wykazano (40,41), że w wodnych roztworach soli Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Te^{3+} i UO_2^{2+} zawierających kilkudziesięcioprocentowy nadmiar jonów $Fe(CN)_6^{4-}$, powstają koloidalne roztwory odpowiednich soli cyjanocyjanianowych, ulegających flotacji za pomocą żelatyny, która oddziałując na cząstki koloidów jako sensybilizator nadaje im własności substancji powierzchniowo czynnych. Żelatyna, koloid liofilny, ma w cząsteczce grupę kationową $-NH_3^+$ oraz anionową $-COO^-$ i w zależności od kwasowości może spełnić rolę kolektora kationowego lub anionowego, przy czym największą skuteczność działania uzyskuje się przy pH około 4, tj. w pobliżu punktu izoelektrycznego (37). Flotacja koloidów umożliwia np. rozdzielenie Nb i Ti (43). W kwaśnym roztworze soli niobu zachodzi hydroliza prowadząca do utworzenia koloidalnego Nb_2O_5 , który daje się skutecznie wyflotować przy użyciu żelatyny jako kolektora.

Zastosowanie koloidalnych osadów $Fe(OH)_3$ oraz żelazocyjaników metali ciężkich (44,45,47) w charakterze nośników pozwala na selektywne wydzielenie śladowych ilości substancji radioaktywnych z rozcieńczonych roztwo-

rów wodnych. I tak, przy stężeniu 50 mg/l nośnika $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wyflotowano skutecznie radioizotopy Sr-90, Zr-95, Ce-144, Cs-137 i Ru-106 o stężeniach rzędu 10 $\mu\text{Ci/l}$, wobec żelatyny jako kolektora, uzyskując najwyższe wydajności w środowisku alkalicznym (46).

Możliwość rozdzielania metali metodą flotacji osadów została potwierdzona badaniami Baarsona i Raya (28).

Proces wytrącania osadów, zawierających flotowane kationy metali, może być regulowany stężeniem jonów wodorowych. Wiadomo bowiem, że przy określonym stężeniu jonów metali wytrącanie ich wodorotlenków następuje przy ściśle określonym pH. Okazało się, że selektywność flotacji osadów $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zależy w sposób zasadniczy od pH (rys. 17), a optymalny zakres stężenia tych metali wynosi 0,01-5 g/l.



Rys. 17. Wpływ pH roztworu na wydajność flotacji osadów $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kolektorem anionowym $[\text{Fe}] = 0,25 \text{ g/l}$, $[\text{Cu}] = 0,32 \text{ g/l}$, $[\text{Zn}] = 0,29 \text{ g/l}$

Stwierdzono przy tym, że szybkość flotacji wymienionych wodorotlenków rośnie ze wzrostem początkowego stężenia metali w flotowanych roztworach. Zależność przebiegu flotacji osadów wodorotlenków od kwasowości roztworu może być praktycznie wykorzystana do selektywnego wydzielenia np. Fe, Cu i Zn z wodnych roztworów ich soli. Wartości pH roztworu, pozwalające na selektywną flotację osadu wodorotlenków metali, są uzależnione od stężeń jonów wodorowych, przy których rozpoczyna się proces wytrącania poszczególnych wodorotlenków. Można wykazać, że dla 0,01 M roztworów soli Fe, Cu i Zn wytrącanie ich wodorotlenków zachodzi przy pH odpowiednio równych 2,5, 5,0 i 6,8. Dlatego też podczas flotacji roztworu mieszaniny soli moż-

na oddzielić $\text{Fe}(\text{OH})_3$ od $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ przy $\text{pH} = 5$, a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ od $\text{Zn}(\text{OH})_2$ przy $\text{pH} = 6-7$, natomiast wydzielenia $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nastąpi podczas flotacji osadu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prowadzone przy $\text{pH} = 10$. Dalsze możliwości rozdzielania metali metodą flotacji osadów polegają na wyzyskiwaniu różnic w trwałości i rozpuszczalności połączeń kompleksowych. Stwierdzono (107), że z roztworu zawierającego fluorogliniany i fluoroberyłany potasowe można selektywnie wytrącić fluoroglinian sodowy przez wprowadzenie do roztworu chlorku sodowego w środowisku kwaśnym. Wytrącony osad Na_3AlF_6 daje się łatwo wyflotować za pomocą kolektorów kationowych typu $\text{R-NH}_2\cdot\text{HCl}$, gdzie R oznacza łańcuch węglowodorowy zawierający od 12 do 18 atomów węgla, a dobry rozdzielał Al od Be uzyskuje się przy znacznym nadmiarze jonów fluorkowych. Baarson i Ray (28) badali ponadto wpływ dodatku glinki kaolinowej na flotację osadu wodorotlenku miedzi i stwierdzili, że zarówno wobec kolektorów kationowych (sole amin) jak i anionowych (kwasy tłuszczowe) osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i glinka flotowały się jednocześnie nawet w obecności typowych dla flotacji minerałów-depresorów, jak krzemiany czy kwasy alkiloarylosulfonowe.

Badania Koyanaki i wsp. (108, 111) dotyczyły możliwości usuwania długożyciowych produktów rozszczepienia Sr-90, Zr-95, Ru-106, Cs-137 i Cs-144 ze ścieków metodą flotacji na nośnikach. Określono optymalne warunki wydzielenia tych izotopów z roztworów wodnych (tabela 2).

Tabela 2

Optymalne warunki flotacji długożyciowych produktów rozszczepienia

Izotop	Nośnik	Kolektor	pH
Cs-137	$\text{Cu}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$	ODAA	3,0 - 5,5
Ce-144	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	NaOl	6,0 - 8,0
Ru-106 Zr-95	$\text{Co}(\text{OH})_2$	NaOl	10,5 - 11,5
Sr-90	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	ODAA	9,5 - 10,5

ODAA - octan okta-decyloaminy

NaOl - oleinian sodowy

Uzyskane wyniki (tabela 2) wskazują na możliwość wydzielenia Cs-137, Ce-144, Ru-106, Zr-95 i Sr-90 w trójstopniowym procesie flotacji przy zastosowaniu odpowiednich nośników. Podobnie Ogłaza i Siemaszko (112) wykorzystując w charakterze nośnika $\text{Cu}_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$ usuwali z roztworów wodnych izotopy Sr-90 i Cs-137.

Dotychczasowe badania nad flotacją osadów II rodzaju zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Dotychczasowe badania nad flotacją osadów II rodzaju

Flotowany kation	Stężenie flotowanego kationu mol/l	Odczynnik wytrącający	Optymalny zakres pH	Dopuszczalne stężenie innych kationów mol/l	Pięmiennotwo
Ni^{+2}	$1,5 \cdot 10^{-5}$	dwuosym aldehydu ftalowego	8-11	$\text{Co}^{+2} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	(54)
Pd^{+2}	$5,0 \cdot 10^{-3}$	dwuosym aldehydu ftalowego	1-2	$\text{Ni}^{+2} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ $\text{Au}^{+3} - 5,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Pt}^{+4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ $\text{Co}^{+2} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ $\text{Fe}^{+3} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	(55)
Ag^{+}	$5,0 \cdot 10^{-5}$	α -nitroso- β -naftol, β -nitroso- α -naftol	7-9	$\text{Cu}^{+2} - 5,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Zn}^{+2} - 5,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Pb}^{+2} - 5,0 \cdot 10^{-4}$	(56)
UO_2^{+2}	$1,9 \cdot 10^{-10} - 9,3 \cdot 10^{-9}$	dwumetyloaminobenzylidenorodamina	0-1	$\text{Cu}^{+2} - 7,9 \cdot 10^{-5}$	(113)
UO_2^{+2}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	α -nitroso- β -naftol, benzoilaoeton	6-9	$\text{Au}^{+3} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ $\text{Fe}^{+3} - 1,0 \cdot 10^{-3}$	(56)
Au^{+3}	$3,0 \cdot 10^{-4}$	osym fenylo- α -pirydylo ketonu	3-5	$\text{UO}_2^{+2} - 3,0 \cdot 10^{-3}$	(56)

Badania nad flotоекстраcją dotyczyły głównie wydzielania z roztworów wodnych barwników organicznych w rodzaju metylooranżu i rodaniny B (114, 115). W Polsce zagadnienie flotоекстраkcji zostało po raz pierwszy podjęte w pracy Britner, Mikulskiego i Szeglowskiego (116). Badania te dotyczyły wydzielania z rozcieńczonych roztworów wodnych soli Fe(II), Co(II), Ni(II), Th(IV), Pa(V), U(VI) przy zastosowaniu kolektorów anionowych.

Prace nad frakcjonowaniem pęcherzykowym prowadzone przez Lemplicha i wsp. dotyczyły wydzielania barwników organicznych (50, 51, 57). Rozwój badań nad flotacyjnymi metodami koncentrowania jonów zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Rozwój badań nad flotacyjnymi metodami koncentrowania
i rozdzielenia jonów

K r a j	Ilość publikacji w latach						
	do 1962	62-63	64-65	66-67	68-69	70-71	Łącznie
USA	15	13	21	36	23	8	116
RPA	2	3	4	10	8	1	28
ZSRR	5	3	1	4	7	7	27
Japonia	-	-	-	6	8	3	17
Polska	-	-	2	2	6	4	14
Włochy	-	-	1	5	-	-	6
W. Brytania	-	-	1	3	1	-	5
Rumunia	-	-	-	2	-	-	2
Kanada	-	-	-	1	-	1	2
Francja	-	-	-	1	-	-	1
NRF	-	-	-	-	1	1	2
NRD	-	-	-	-	1	-	1
CSRS	-	-	-	-	1	-	1
India	-	-	-	-	1	-	1
Jugosławia	-	-	-	-	-	1	1
Ł ą c z n i e	22	19	30	70	57	26	224

P o d s u m o w a n i e

Rosnące zainteresowanie flotacyjnymi metodami koncentrowania i rozdzielania jonów zawartych w rozcieńczonych roztworach wodnych, wyrażające się wzrostem ilości prac badawczych (tabela 4) jest związane z poszukiwaniem nowych, efektywnych metod umożliwiających wyodrębnianie śladowych ilości określonych składników z dużych objętości ubogich surowców. Poszukiwania te wynikają przede wszystkim z wyczerpania się łatwo dostępnych, bogatych złóż jak również z rosnącego zapotrzebowania na rzadkie i rozproszone

pierwiastki chemiczne, które znajdują szereg zastosowań w nowoczesnej technice.

Aktualny stan wiedzy o flotacyjnych metodach wzbogacania jonów nie daje wyjaśnienia wszystkich zjawisk je warunkujących. Nie określono bowiem w sposób jednoznaczny mechanizmu poszczególnych procesów jak również czynników determinujących flotowalność jonów. Wyniki prac eksperymentalnych potwierdzają znaczną efektywność i selektywność powyższych metod. Można przyjąć, że fizyko-chemiczne metody koncentrowania i rozdzielania składników roztworów wodnych w rodzaju ekstrakcji czy wymiany jonowej zostały uzupełnione o grupę metod flotacyjnych, które stanowią ich uzupełnienie szczególnie w obszarach wysokich rozcieńczeń i rokuje uzasadnioną nadzieję szeregu zastosowań praktycznych.

Podstawowe zalety metod flotacji jonów to skuteczność w stosunku do roztworów wysoce rozcieńczonych, duża redukcja objętości, znaczna szybkość oraz prostota urządzeń, mogących pracować z olbrzymią przepustowością.

Wyniki dotychczasowych badań, jak również istota flotacyjnych metod wzbogacania jonów skłaniają do wniosku, że poważnym, potencjalnym obszarem ich praktycznego wykorzystania jest problematyka ochrony środowiska naturalnego człowieka a głównie oczyszczanie wód. Na szczególną uwagę zasługują możliwości skutecznej i prostej dekontaminacji wód i ścieków skażonych substancjami promieniotwórczymi.

Drugim potencjalnym obszarem zastosowań metod flotacji jonów jest metalurgia chemiczna a szczególnie hydrometalurgia rzadkich i cennych pierwiastków, które najczęściej towarzyszą w nieznacznych ilościach złożom pospolitych minerałów i w trakcie ich hutniczej przeróbki gromadzą się w poszczególnych półproduktach czy odpadach przemysłowych.

Otrzymywanie metali wysokiej czystości a szczególnie metali do celów specjalnych stwarza kolejne szerokie możliwości zastosowań flotacyjnych metod koncentrowania jonów, które w szeregu przypadków są wystarczająco selektywne dla wydzielania śladowych zanieczyszczeń.

W świetle dotychczasowych danych wydaje się być oczywistym, że głównym źródłem nakładów w procesach flotacyjnego koncentrowania jonów są kolektory. Stąd perspektywy rozwoju zastosowań tych metod w praktyce przemysłowej będą uzależnione od rozwoju technologii specyficznych, tanich jonogennych substancji powierzchniowo-czynnych.

Nie ulega wątpliwości, że podstawowym czynnikiem warunkującym perspektywy rozwojowe flotacji jonów jest dalszy postęp prac badawczych, które mają przede wszystkim doprowadzić do jednoznacznego określenia czynników decydujących o flotowalności poszczególnych jonów w danym układzie, jak również opracowanie skutecznej regeneracji stosowanych kolektorów. Można wówczas z dużym prawdopodobieństwem prognozować efektywność zamierzonego zastosowania wybranej metody w stosunku do zdefiniowanego układu.

L i t e r a t u r a o c y t o w a n a

1. Adam N.K.: The Physics Chemistry of Surface, Oxford University Press London 1941.
2. Bikerman J.J.: Surface Chemistry for Industrial Research, Academic Press, New York 1947.
3. Gibbs J.W.: The Collected Works of J.W. Gibbs, Longmans, New York 1931.
4. Harkins W.D.: The Physical Chemistry of Surface Films, Reinhold, New York 1952.
5. Reis T.: Introduction à la chimie physique des surfaces, Dunod, Paris 1952.
6. Bikerman J.J.: Surface Chemistry, Academic Press, New York 1958.
7. Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surface, Interscience Publishers New York 1960.
8. Davies J.I., Rideal E.K.: Internacial Phenomena Academic Press, New York 1963.
9. Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.: Surface Tension and Adsorption, Longmans 1966.
10. Sebba F.: Ion Flotation, Elsevier, Amsterdam 1962.
11. Rubin E., Raden E.L.: New Chemical Engineering Separation Techniques, Interscience Publishers, New York 1962.
12. Kobe K.A., McKetta J.J.: Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. 7, Interscience Publishers, New York 1963.
13. Charewicz W., Niemiec J.: Wiad. Chem., 20, 693 (1966).
14. Puzskarjew W.W., Egorow J.W., Hrustaljew B.N.: Oswietlenie i dzia-
ktywacja stocznych wod piennoj flotacji, Awtomizdat, Moskwa 1969.
15. Kuzkin S.T., Golman A.M.: Flotacja jonów i molekuł, Nedra 1971.
16. Kuzkin S.F., Golman A.M., Klassen W.I., Czernow W.K.: 9 Congress in-
ternational de la Preparation de Minerals, Praha 1970.
17. Karger B.L., Grives R.B., Lemlich R., Rubin A.J., Sebba F.: Separa-
tion Sci., 2(3), 401 (1967).
18. Sebba F.: Nature, 184, 4692 (1959).
19. Charewicz W., Niemiec J.: III Krajowe Sympozjum Zastosowań Izotopów
w Technice, Raport Nr 48, Szczecin 1966.
20. Charewicz W., Niemiec J.: Heiße Hütte, 12(8), 401 (1968).
21. Charewicz W., Niemiec J.: Nukleonika, 14, 17 (1969); 14, 607 (1969);
14, 799 (1969).

22. Charewicz W.: Praca doktorska, Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Pol. Wrocł., Wrocław 1969.
23. Traube I.: Ann., 265, 17 (1891).
24. Kamiński B.: Wiadom. Chem., 10, 160 (1960).
25. Kamiński B.: Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. Polskiej Akademii Umiejętności (Kraków), 74, 1 (1951). Z. phys. Chem., 147, 288 (1930).
26. Stern O.: Z. Elektrochemie, 30, 508 (1928).
27. Guoy C.: Ann. Phys., 7, 129 (1917).
28. Baarson R.E., Ray C.L.: Precipitate Flotation, A New Metal Extraction and Petroleum Engineers Symposium, Dallas, Tex., 1963.
29. Rubin A.J., Johnson J.D.: Anal. Chem., 39, 298 (1967).
30. Sheiham I., Pinfold T.A.: J. Appl. chem., 18, 217 (1968).
31. Grieves R.B., Bhattacharyya D., Crandell C.J.: J. Appl. Chem., 17, 163 (1967).
32. Grieves R.B., Bhattacharyya D.: ibid., 18, 149 (1968).
33. Grieves R.B., Bhattacharyya D.: Can. J. Chem. Eng., 43, 286 (1965).
34. Grieves R.B., Bhattacharyya D.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 498 (1967).
35. Puszkariw E.W., Skrylew L.D., Bagniecow W.F.: Żurn. Prikl. Chim., 33, 59 (1960).
36. Skrylew L.S., Mokruszin S.C.: Kolloidnyj Żurnał, 22, 344 (1960).
37. Krasnowa C.S., Skrylew L.D., Mokruszin S.C.: Żurn. Prikl. Chim., 42, 210 (1969).
38. Skrylew L.D., Mokruszin S.C.: ibid., 37, 211 (1964).
39. Skrylew L.B., Kalitina L.N.: Kolloidnyj Żurnał, 29, 396 (1967).
40. Mokruszin S.C., Skrylew L.D.: Chimija i Chimičeskaja Tieschnologija, 4, 70 (1961).
41. Skrylew L.D., Mokruszin S.C.: Żurn. Prikl. Chim., 36, 454 (1963).
42. Skrylew L.D., Mokruszin S.C.: ibid., 34, 2403 (1961).
43. Sawieljew W.N., Skrylew L.D., Mokruszin S.C.: ibid., 40, 1741 (1967).
44. Skrylew L.D., Puszkariw W.W.: Kolloidnyj Żurnał, 24, 738 (1962).
45. Puszkariw W.W., Skrylew L.D., Bagniecow W.F.: Żurn. Prikl. Chim., 33, 81 (1960).
46. Puszkariw W.W.: Radiochimija, 8, 431 (1966).
47. Davies D.M., Sebba F.: J. Appl. Chem., 17, 40 (1967).

48. Mahne E.J., Pinfold T.A.: Chemistry and Industry, 1299 (1966).
49. Pinfold T.A., Mahne E.J.: *ibid.*, 1917 (1967).
50. Harper D.O., Lemlich R.: A.I.Ch.E.J., 12, 1220 (1966).
51. Lemlich R.: *ibid.*, 12, 802 (1966).
52. Rubin A.J., Johnson J.D., Lamb J.C.: Process Design and Development, 2, 368 (1966).
53. Rubin A.J.: J.A.W.A., 60, 832 (1968).
54. Mahne E.J., Pinfold T.A.: J. Appl. Chem., 18, 52 (1968).
55. Mahne E.J., Pinfold T.A.: *ibid.*, 18, 140 (1968).
56. Mahne E.J., Pinfold T.A.: *ibid.*, 19, 57 (1969).
57. Shah C.N., Lemlich R.: Ind. Eng. Chem., 2, 350 (1970).
58. Eldib I.A.: J.W.P.C.F., 33, 914 (1961).
59. Grives R.B., Ettelt C.A.: A.I.Ch.E.J., 12, 1167 (1967).
60. Annon., PHS Publ., No 999-WP-24, 27 (1965).
61. Aoki N., Sasaki I.: Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 939 (1966).
62. Walling C., Ruff E.: J. Phys. Chem., 61, 486 (1957).
63. Schoen H.M., Mazella: Ind. Wat. Wastes., May-June, 71 (1961).
64. Banfield D.L., Newson I.H., Alder P.J.: A.I.Ch.E.J., Chem.E., Symposium Series, 1, 3, London 1965.
65. Puzskarjew W.W., Bierieziuk W.C.: Radiochimija, 9 - 438 (1967); 10, 319 (1968); 10, 497 (1968).
66. Robertson G.H., Vermeulen T.: U.S.At.Energy Comm., VCRL-19525 (1969).
67. Grives R.B., Bhattacharyya D.: J.Am.Oil Soc., 43, 529 (1966).
68. Grives R.B.: Separation Sci., 1, 395 (1966).
69. Jacobelli-Turi C., Palmera M., Margani A.: Ricerca Sci. 36, 1198 (1966).
70. Birkman J.J.: Research and Development Progress Report Nr 517, January 1970.
71. Grives R.B., Bhattacharyya D.: Separation Sci., 1, 81 (1966).
72. Puzskarjew W.W., Bierieziuk W.C.: Radiochimija, 10, 433 (1968).
73. Walkowiak W.: praca nieopublikowana.
74. Rubin A.J., Lapp W.L.: Anal. Chem., 41, 1133 (1969).
75. Kepak P., Kriva J.: Separation Sci., 5, 385 (1970).
76. Bauer D.J.: U.S. Bur. Mines Rept. Invest., No 5942 (1962).

77. Davies B.M., Sebba F.: J. Appl. Chem., 16, 293 (1966); 16, 297 (1966)
78. Yamabe T., Takai H.: Seisan-Kenkyu, 21, 530 (1969).
79. Ross M.W., Sebba F.: J. Appl. Chem., 19, 185 (1969).
80. Rice N.W., Sebba F.: J. Appl. Chem., 15, 105 (1965).
81. Jacobelli-Turi C., Baracas A., Terenzi S.: Ind. Eng. Chem., 6, 163 (1967).
82. Jacobelli-Turi C., Terenzi S., Palmera M.: Ind. Eng. Chem., 6, 161 (1967).
83. Karger B.L., Poncha R.P., Miller M.M.: Analytical Letters, 1, 437 (1968).
84. Karger B.L., Miller M.M.: Anal. Chim. Acta, 48, 273 (1969).
85. Lusher J.A., Sebba F.: J. Appl. Chem., 15, 577 (1965). 16, 129 (1966)
86. Charewicz W.: Prace Naukowe Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Pol. Wrocl., 4, 71 (1971).
87. Rabrenoric R.: Rudy, 18, 138 (1970).
88. Brunner C.A., Stephan D.C.: Ind. Eng. Chem., 57, 41 (1965).
89. Rubin E., Everett R.: Ind. Eng. Chem., 55, 44 (1963).
90. Rubin E., Everett R., Weinstock J.J., Schoen H.M.: PHS Publ., Nr 999-WP-5 (1963).
91. Zwierzykowski W., Mędrzycka K.: Chemia Stosowana, 14, 4A, 463 (1971)
92. Zwierzykowski W., Krupnik T., Borowski H., Mędrzycka K.: Przem.Chem. 50, 40 (1971).
93. Hansen A.H., Gotoas H.B.: Sewage Works J., 15, 242 (1942).
94. Grives R.B., Wood R.K.: Chemistry in Canada, 15, (5), 13 (1963).
95. Grives R.B.: Ind. Water Eng., 2, 11 (1965).
96. Grives R.B., Schwartz S.M.: J.A.W.W.A., 58, 1129 (1966).
97. Grives R.B.: J. Sanit. Eng., Div. Am. Soc. Civil. Engrs, 92, 41 (1966)
98. Schnepf R.W., Gaden E.L., Mirocznik Y., Schonfield E.: Chem. Eng. Progr., 55, 42 (1959).
99. Schonfield E., Sanford R., Mazella C., Ghosch D., Mook S.; USAEC Rep., NYO-9577, July 1960.
100. Haas P.A.: USAEC Rep., ORNL - 3527, June 1965.
101. Schoen H.M.: Ann. N.Y., Acad. Sci., 137, 148 (1966).
102. Schoen H.M., Rubin E., Ghosch D.: J.W.P.C.F., 34, 1026 (1962).
103. Karger B.L., Poncha R.P., Miller M.M.: Anal. Chem., 38, 764 (1966).

104. Karger B.L., Rogers L.B.: Anal. Chem., 33, 1165 (1961).
105. Lovell V.M., Sebba F.: Anal. Chem., 38, 1926 (1966).
106. Tomilson H.S., Sebba F.: Anal. Chim. Acta, 27, 596 (1962).
107. Lusher J.A., Sebba F.: J. Appl. Chem., 16, 129 (1966).
108. Mukai S., Tsutsui T., Koyanaka Y.: Nippon: Genshoryoku Gakkaishi, 11, 198 (1968).
109. Koyanaka Y.: J. Energy Soc. Japan, 11, 198 (1969).
110. Koyanaka Y.: Japan Energy Res. Inst., Rep. 1967, NSJ-TR-90.
111. Koyanaka Y.: KURRI-TR-19, 6,20 (1966).
KURRI-TR-21, 6,20 (1966)
KURRI-TR-24, 6,20 (1966).
112. Ogłaza J., Siemaszko A.: Nukleonika, 11, 421 (1966).
113. Fukuda K., Mizuike A.: Bunseki Kagaku, 17, 319 (1968).
114. Caragay A.B., Karger B.L.: Anal. Chem., 38, 652 (1966).
115. Karger B.L., Caragay A.B., Lee S.B.: Separation Sci., 2, 39 (1967).
116. Bitner M., Mikulski J., Szeglowski Z.: Nukleonika, 12, 599 (1967).