

Zygmunt SADOWSKI

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

SELEKTYWNA AGREGACJA DROBNYCH ZIARN W PROCESACH PRZERÓBczyCH

Wstęp

Wiele surowców mineralnych obecnie eksploatowanych na skalę przemysłową zawiera minerał lub minerały użyteczne w postaci drobnych ziarn rozproszonych w materiale stanowiącym skałę płonną. W celu uwolnienia drobnych ziarn składnika użytecznego zachodzi konieczność bardzo głębokiego mielenia kopalin przed wzbogaceniem. Wynikiem takiego mielenia jest uzyskanie dużej ilości ziarn o wymiarach poniżej $10\ \mu\text{m}$. Większość tych ziarn jest odrzucana jako zbyt drobna dla zastosowania do ich wzbogacania tradycyjnych metod przeróbczych. Z tego względu proces selektywnej agregacji może stanowić jedną z szans wzbogacania takiego surowca.

J. Laskowski w zaproponowanej klasyfikacji fizykochemicznych metod rozdziału ziarn mineralnych [1] wyróżnia oddzielną grupę metod, zwanych metodami koloidalnymi. Do grupy tej zalicza: elektroforezę, selektywną koagulację, selektywną flokulację i aglomerację olejową. Cechą wspólną tych metod jest możliwość rozdziału ziarn mineralnych o wymiarach zbliżonych do wielkości cząstek koloidalnych, to jest $0,1 - 10\ \mu\text{m}$. Z wyjątkiem elektroforezy metody te wykorzystują zjawisko selektywnej agregacji ziarn drobnych. Obok wyżej wymienionych metod koloidalnych do grupy tej można zaliczyć flotację nośnikową zwaną również ultraflotacją i flokulację (koagulację) magnetyczną. Nośnikowe metody wzbogacania zostały opisane przez J. Laskowskiego w oddzielnej pracy [2].

Celem pracy jest scharakteryzowanie poszczególnych metod selektywnej agregacji ziarn drobnych. Szczególną uwagę zwrócono na warunki fizykochemiczne determinujące realizację danego procesu rozdziału. Przytoczone przykłady procesów selektywnej agregacji obrazują potencjalne możliwości wykorzystania tych metod w praktyce przemysłowej.

1. Warunki fizykochemiczne określające agregację ziarna drobnych

Zgodnie z zaleceniem IUPAC [3] proces agregacji należy zdefiniować jako proces polegający na utworzeniu z pojedynczych elementów (ziarno, cząstka, jon, cząsteczka) grup, w których elementy składowe są wzajemnie ze sobą powiązane. Proces agregacji jest kształtowany przez szereg współzależnych czynników, do których należy zaliczyć;

1. Warunki hydrodynamiczne prowadzące do zderzeń cząstek koloidalnych,
2. Adhezja w czasie zderzenia,
3. Wpływ rozpuszczonych jonów pochodzących z rozpuszczenia się ziarn mineralnych w ośrodku dyspersyjnym oraz jonów celowo dodanych do tego ośrodka,
4. Wpływ makrocząsteczkowych odczynników flokulujących, dyspergujących, zaadsorbowanych na powierzchni ziarn mineralnych.

O zajściu procesu agregacji decyduje częstotliwość i efektywność zderzeń między cząstkami fazy rozproszonej. Do zderzeń między cząstkami koloidalnymi dochodzi w wyniku ruchów termicznych (ruchy Browna) lub w wyniku intensywnego mieszania. Porównanie intensywności zderzeń w obu tych przypadkach wskazuje wyraźnie na większą efektywność tego ostatniego, szczególnie w przypadku polidispersyjnych układów [4]. Powyższe stwierdzenie znalazło swoje praktyczne potwierdzenie w takich procesach jak flotacja nośnikowa i shear flocculation.

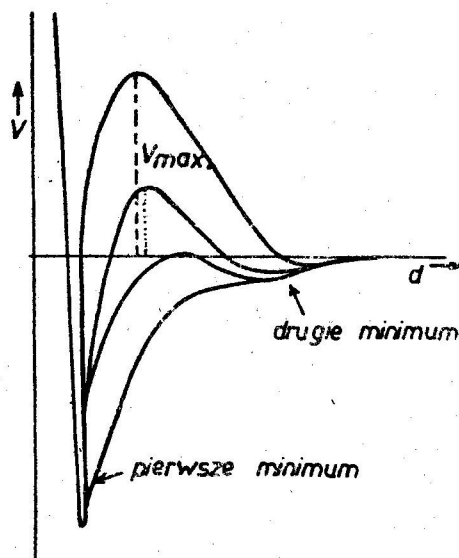
Obok czynnika kinetycznego na efektywność agregacji ma istotny wpływ czynnik energetyczny, związany z istnieniem sił oddziaływań międzycząsteczkowych. Podstawę do analizy trwałości lub nietrwałości układu koloidalnego stanowi teoria DLVO, opracowana przez Deriagina, Landaua, Verweya i Overbeeka [5, 6]. W swej klasycznej wersji przyjmuje ona, że całkowita energia układu dwóch oddziaływujących cząstek koloidalnych jest sumą energii przyciągania i odpychania wynikającej z istnienia siły Londona-Van der Waalsa i siły odpychania elektrostatycznego między podwójnymi warstwami elektrycznymi.

$$V_T = V_a + V_r$$

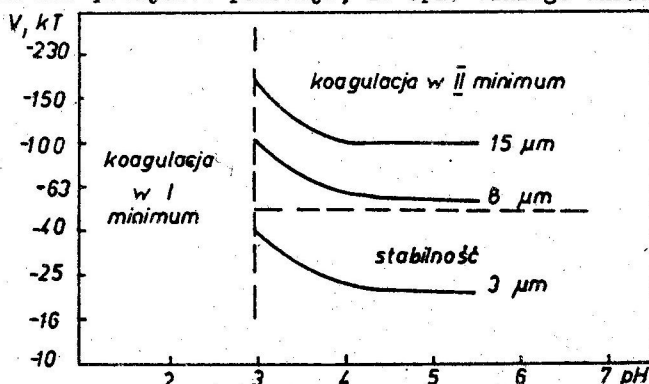
Teoria DLVO w zadawalający sposób tłumaczy proces destabilizacji liofobowych układów koloidalnych w wyniku działania elektrolitu inertnego. Tego typu proces agregacji nosi nazwę koagulacji elektrolitycznej. Zgodnie z powyższą teorią, o zajściu procesu koagulacji decyduje wysokość maksimum na krzywej obrazującej zmianę całkowitej energii oddziaływań V_T ze wzrostem odległości dzielącej obie cząstki (rys. 1.). Z pracy G.R. Wiese i T.H. Healy [7] wynika, że maksimum o wysokości

$V_{\max} > 25 \text{ kT}$ zabezpiecza stabilność układu koloidalnego. Wprowadzenie do układu inertywnego elektrolitu powodowało zmniejszenie wielkości $V_{\max}$ i koagulację. Dla przypadku układów grubodispersyjnych J.A. Kitchener i J.H. Schenkel [8] przewidzieli istnienie drugiego minimum energetycznego, co pozwoliło wytłumaczyć koagulację tego typu zawiesin, mimo istnienia wysokiej bariery energetycznej. Głębokość drugiego minimum energetycznego zależy od wielkości cząstek i ich potencjału. Rysunek 2. przedstawia zmianę głębokości drugiego minimum w zależności od pH dla zawiesin kwarcu o uziarnieniu 3, 8 i $15 \mu\text{m}$ [9]. Z przedstawionego wykresu widać, że głębokość drugiego minimum wzrasta ze wzrostem wielkości oddziaływujących ziarn, co ma istotne znaczenie w przypadku agregacji zawiesin grubodispersyjnych.

Teoria DLVO mimo, że daje zadawalające wyniki w tłumaczeniu procesów koagulacji wywołanych dodaniem elektrolitu, posiada ograniczone możliwości dla wytłumaczenia oddziaływań między cząstkami mającymi warstwę zaadsorbowanego polimeru. Wprowadzenie do układu koloidalnego makrocząstek lub polijonów powoduje, że opis takiego układu ulega kom-



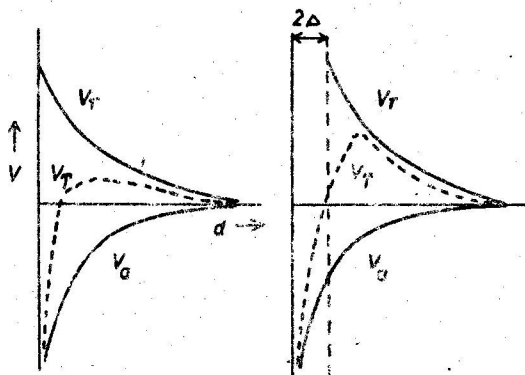
Rys. 1. Zmiana całkowitej energii oddziaływań międzycząsteczkowych jako funkcja odległości od powierzchni



Rys. 2. Zmiana głębokości drugiego minimum w zależności od pH zawiesiny dla różnych ziarn kwarcu (linią przerywaną zaznaczono granicę między obszarami koagulacji w I i II minimum oraz obszar stabilności)

plikacji. Zarówno obojętne cząstki polimeru jak też polielektrolity dodane do układu, mogą wywołać zmiany w stabilności, powodujące zwiększenie trwałości tzw. działanie ochronne albo zmniejszenie stabilności nioszące nazwę procesu flokulacji.

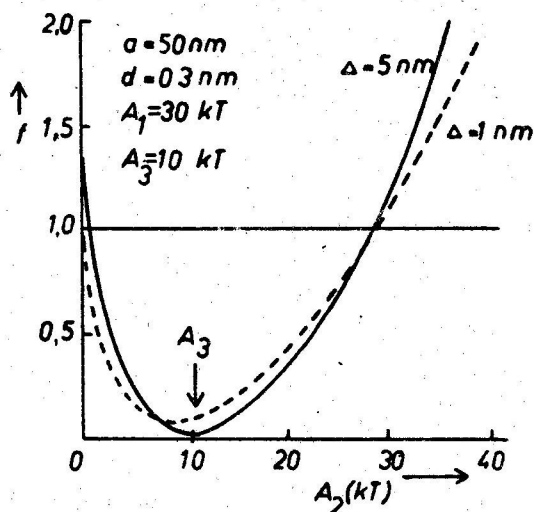
W przypadku adsorpcji polijonu mającego ten sam ładunek co cząstka koloidalna nastąpi wzrost siły elektrostatycznego odpychania i wzrost stabilności układu. Przykładem takiego działania polielektrolitu jest adsorpcja anionowych surfaktantów na ujemnie naładowanych cząstkach mineralnych [10]. Podobny efekt może wywołać adsorpcja niejonowego polimeru, co należy tłumaczyć zmianami w strukturze podwójnej warstwy elektrycznej. Jeśli przyjąć, że grubość zaadsorbowanej warstwy polimeru jest równa Δ , to w rozpatrywanym układzie dwóch oddziaływujących cząstek koloidalnych, nastąpi zmniejszenie dzielącej ich odległości o wielkość 2Δ . To pozorne przybliżenie do siebie cząstek koloidalnych jest powodem wzrostu siły odpychania elektrostatycznego co uwidacznia się w zmianie całkowitej energii układu i wzrostem wielkości bariery energetycznej (rys. 3).



Rys. 3. Wpływ warstwy zaadsorbowanego polimeru na elektrostatyczne oddziaływanie cząstek koloidalnych

Warstwa zaadsorbowanego polimeru na powierzchni cząstki koloidalnej wpływa również na zmianę siły przyciągania Londona-Van der Waalsa. Jeśli przyjąć, że odległość między środkami oddziaływujących cząstek jest stała, to obecność warstw polimeru powoduje wzrost siły przyciągania [11]. Jednak dla celów praktycznych lepiej rozpatrywać model zakładający stałą odległość między zewnętrznymi granicami warstw zaadsorbowanego polimeru. W takim modelu warstwa polimeru spełnia rolę swobodnego ekranu (core spacing effect) powodując zmniejszenie siły przyciągania ponieważ oryginalne cząstki są rozdzielone na większą odległość i zaadsorbowany materiał ma często niższą stałą Hamakera. D.W.J. Osmond [12]

wprowadził w swych obliczeniach specjalny współczynnik f - określający odchylenie od stanu w którym brak jest adsorpcji polimeru ($f = 1$). Na rysunku 4 pokazano zależność wartości tego współczynnika od wartości stałej Hamakera ośrodka dyspersyjnego A_2 . Z wykresu wynika, że im większa jest różnica między wartością stałej Hamakera ośrodka dyspersyjnego a stałą Hamakera warstwy zaadsorbowanego polimeru, tym większa jest siła przyciągania ($f > 1$) i układ łatwiej ulega destabilizacji.



Rys. 4. Wpływ zaadsorbowanej warstwy polimeru na oddziaływanie Van der Waalsa, charakteryzowany przez współczynnik " f "

Niezależnie od wpływu warstwy polimeru na siłę elektrostatyczną i siłę przyciągania Londona-Van der Waalsa, obecność cząsteczek polimeru na granicy faz ciało stałe - roztwór, wywołuje specyficzny typ oddziaływań nazwanych oddziaływaniem sterycznym. To dodatkowe oddziaływanie sprawia, że całkowita energia potencjalna układu dwóch oddziaływujących na siebie cząstek koloidalnych wzbogaca się o dodatkowy składnik V_s .

$$V_T = V_a + V_r + V_s$$

Kiedy dwie cząstki koloidalne z warstwą zaadsorbowanego polimeru zbliżają się do siebie na określoną odległość to mogą zachodzić dwa zjawiska;

1. Kompresja zaadsorbowanej warstwy polimeru,
2. Wzajemne przenikanie się warstw polimeru.

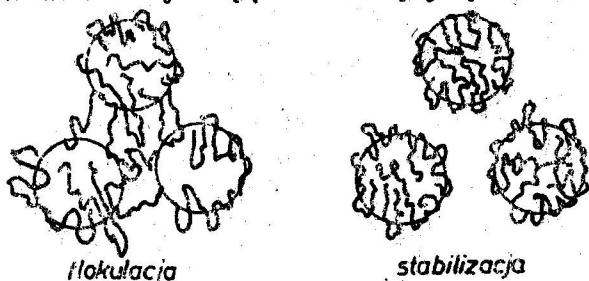
Jeśli odległość dzieląca warstwy polimeru (d) jest znacznie większa od grubości obu warstw (2Δ) to brak jest oddziaływań sterycznych. W przypadku gdy $\Delta < d < 2\Delta$, ocenić można jedynie wzajemne przenikanie się warstw polimeru. Zbliżenie na odległość $d < \Delta$ wywołuje zarówno efekt

kompensacji jak i efekt mieszania.

Ilościowe ujęcie teorii oddziaływań sterycznych zostało przedstawione w wielu pracach D.H. Napper [13], J. Gregory [14] oraz A. Monies, J. Szczypa [15]. Istota ilościowego ujęcia tego zagadnienia sprowadza się do stwierdzenia, że wielkość siły wynikającej z oddziaływań sterycznych można przedstawić w postaci iloczynu dwóch wielkości; członu termodynamicznego i członu geometrycznego [16]. Człon termodynamiczny uwzględnia naturę oddziaływań między łańcuchami polimeru oraz między polimerem a cząstkami ośrodka dyspersyjnego. Grubość i przestrzenną konfigurację zaadsorbowanego łańcucha polimeru uwzględnia człon geometryczny.

W większości przypadków ośrodek dyspersyjny jest dobrym rozpuszczalnikiem dla stabilizujących polimerów. Fakt ten sprawia, że wzajemne mieszanie się łańcuchów polimeru napotyka na opór ze strony cząsteczek ośrodka dyspersyjnego. Przejawia się to wzrostem energii swobodnej układu co wpływa na wzrost siły odpychania. Zmniejszenie rozpuszczalności polimeru w ośrodku dyspersyjnym, na przykład przez zmianę temperatury, prowadzi do stanu w którym segmenty polimerów mogą mieszać się swobodnie bez zmiany energii układu. Taki stan w nauce o polimerach określony jest nazwą stanu θ a rozpuszczalnik rozpuszczalnikiem θ . W tych warunkach na oddziaływanie steryczne wpływ ma jedynie czynnik uwzględniający kompresję zaadsorbowanych warstw polimeru. Gdy warunki w jakich znajduje się układ dyspersyjny odbiega od stanu θ (ośrodek dyspersyjny jest gorszy od rozpuszczalnika θ) mieszanie łańcuchów polimeru jest termodynamicznie korzystne co powoduje wystąpienie przyciągania między cząstkami koloidalnymi. Prowadzi to do destabilizacji układu - flokulacja.

Effekt sterycznej stabilizacji występuje w przypadku całkowitego pokrycia powierzchni polimerem. W przypadku niespełnienia warunku całkowitego pokrycia powierzchni cząstki koloidalnej polimerem, możliwa staje się adsorpcja łańcucha polimeru na powierzchni kilku cząstek koloidalnych co powoduje agregację. Tego rodzaju proces destabilizacji układu koloidalnego nosi nazwę flokulacji przez mostkowanie [17], [18]. Rysunek 5 przedstawia schematycznie efekty stabilizacji i flokulacji przez mostkowanie wynikające z adsorpcji polimeru.



Rys. 5. Flokulacja i stabilizacja w obecności polimeru

2. Agregacja wywołana działaniem nieorganicznych elektrolitów

Koloidalne cząstki są zwykle obdarzone ładunkiem elektrycznym i ładunek ten jest odpowiedzialny za stabilność układu koloidalnego. Dodanie inertelego elektrolitu do układu może wywołać agregację w wyniku zmniejszenia rozmiarów elektrycznej warstwy podwójnej. Agregacja może wynikać również z redukcji ładunku elektrycznego cząstki koloidalnej zachodzącego w wyniku specyficznej adsorpcji przeciwjonów.

W wielu przypadkach zachowanie zawiesin koloidalnych można powiązać z wartością potencjału dzeta cząstki. Maksymalna szybkość koagulacji osiąga zawiesina w punkcie izoelektrycznym ($\xi = 0$). Wynika z tego praktyczna wskazówka dla zrealizowania procesu selektywnej koagulacji. Proces selektywnej koagulacji, którego podstawy teoretyczne opracowali J.A. Kitchener i R.J. Pugh [19], polega na rozdzieleniu dwu- lub wieloskładnikowej zawiesiny mineralnej przez wykorzystanie różnic w prędkości koagulacji poszczególnych składników zawiesiny. Tak więc im wartości $pH_{i.e.p.}$ rozdzielanych minerałów będą bardziej różniły się od siebie, tym lepsze będą warunki przeprowadzenia rozdzału.

Tablica 1

Selektywna koagulacja dwuskładnikowych zawiesin mineralnych

Selektywna koagulacja minerału A z miesza- niny z minerałem B		$pH_{i.e.p.}$		Zakres sel. koagulacji pH	Lit.
A	B	A	B		
Hematyt	Kwarc	8	2	7,0-7,5	20
Rutyl	Kwarc	5	2	5,6	21
Kalcyt	Kwarc	9,5	2	9,5	22
Dolomit	Kwarc	9,5	2	9,5	22
Magnezyt	Kwarc	11,5	2	11,5	22,23
Zanieczyszczenia	Kaolin	6	9,5	7,0-10	24
Rutyl [*]	Tlenek glinu	6	9	9,5	25

^{*} - brak rozdzału

W tablicy 1. zestawiono wyniki prac eksperymentalnych w których z powodzeniem przeprowadzono proces selektywnej koagulacji, z wyjątkiem ostatniej pozycji.

Pomimo istnienia sprzyjających warunków dla przeprowadzenia selektywnej koagulacji w układzie rutyl-tlenek glinu, rozdzał nie następuje.

Powodem tego jest rozpuszczalność tlenku glinu i destabilizacyjne działanie produktów rozpuszczenia na zawiesinę rutyłu. G.R. Wiese i T.W. Healy [24] stwierdzili, że przy stężeniu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ równym $2,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ potencjał dzeta TiO_2 osiąga taką samą wartość jak Al_2O_3 , co w myśl przytoczonej zasady uniemożliwia zrealizowanie selektywnej koagulacji.

Proces selektywnej koagulacji znalazł jedynie zastosowanie do usuwania barwnych zanieczyszczeń z mułu koalinowego [25].

3. Agregacja wywołana adsorpcją polimeru

Adsorpcja polimeru na powierzchni ziarna mineralnego jest uzależniona z jednej strony od własności polimeru takich jak długość łańcucha, rodzaj i rozkład grup funkcyjnych oraz własności powierzchniowych minerałów takich jak ładunek powierzchni, stan utlenienia, ilość centrów aktywnych, z drugiej strony. Istotny wpływ na adsorpcję polimeru ma rodzaj użytego rozpuszczalnika, siła jonowa roztworu i temperatura.

Siły odpowiedzialne za adsorpcję polimeru wynikają z czterech możliwych rodzajów wiązań istniejących między polimerem a minerałem. Są to

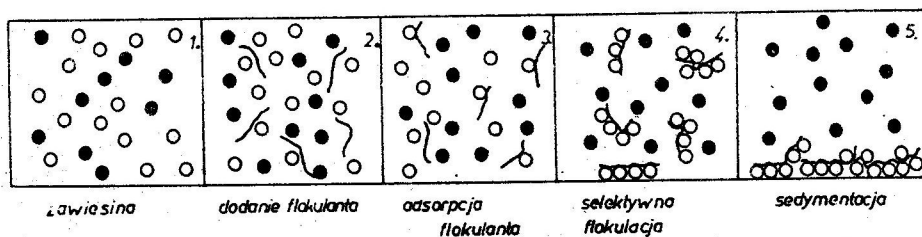
1. wiązania elektrostatyczne,
2. wiązania kowalencyjne i wiązania akceptorowo-donorowe,
3. wiązania wodorowe,
4. wiązania hydrofobowe.

Istota procesu selektywnej flokulacji leży w selektywnej adsorpcji polimeru (flokulanta) na jednym lub kilku minerałach, utworzenie mostków łączących te ziarna mineralne i ich szybszej sedymentacji.

Rysunek 6. przedstawia schematycznie proces selektywnej flokulacji.

Selektywność działania flokulanta może być osiągnięta przez;

1. Dopasowanie warunków chemicznych zawiesiny tak aby jonowy polimer selektywnie adsorbował się na naładowanej powierzchni minerału. (potencjał cząstki powinien być rzędu $\pm 20 \text{ mV}$),
2. Wbudowanie w łańcuch polimeru aktywnych grup funkcyjnych,



Rys. 6. Schemat procesu selektywnej flokulacji

które będą tworzyć selektywnie sole lub związki kompleksowe z jonami lub atomami określonego minerału,

3. użycie odczynników modyfikujących, które adsorbując się na wybranych minerałach uniemożliwiają lub poprawiają adsorpcję flokulanta.

S.K. Kuzkin i V.P. Nebera [26] stwierdzili, że adsorpcja jonowych flokulantów nie zachodzi na podobnie naładowanej powierzchni minerału, jeśli potencjał powierzchniowy jest odpowiednio duży do wywołania elektrostatycznego odpychania. Zgodnie z tą zasadą anionowy polimer nie adsorbuje się na ujemnie naładowanych ziarnach kwarcu. Powyższy fakt został wykorzystany do rozdzielenia kwarcu od hematytu przy użyciu anionowego poliakryloamidu [27].

Dużą selektywność działania zapewnia użycie polimeru zawierającego grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań chemicznych lub akceptorowo-donorowych. Y.A. Attia i J.A. Kitchener [28] zaproponowali szereg flokulantów zawierających grupy funkcyjne zdolne do tworzenia chelatów z jonami miedzi.

Rola odczynników modyfikujących w procesie selektywnej flokulacji jest bardzo szeroka. Ogólnie dotyczy ona;

1. kontroli wielkości potencjału powierzchniowego cząstek mineralnych,
2. aktywacji wybranych ziarn mineralnych,
3. stabilizacji ziarn mineralnych nie ulegających flokulacji.

Badania prowadzone nad procesem selektywnej flokulacji koncentrują się obecnie na rozdziale zawiesin dwuskładnikowych. W tablicy 2. podano większość przebadanych układów.

Metoda selektywnej flokulacji znalazła zastosowanie przemysłowe w procesie wzbogacania niemagnetycznej takonitowej rudy żelaza [37].

Modyfikacją procesu selektywnej flokulacji jest proces zaproponowany przez J.A. Kitchenera i J. Rubio [38] dla wydzielania siarczkowych minerałów miedzi i ich form utlenionych, o nazwie flokulacja hydrofobowa. Do rozdzielenia wykorzystano własność niejonowego flokulanta typu Polyox (tlenek polietylenu), który adsorbuje się na zhydrofobizowanej powierzchni minerałów siarczkowych. Cały proces podzielono na dwa etapy. Etap pierwszy to selektywna hydrofobizacja minerału siarczkowego za pomocą typowego odczynnika flotacyjnego (amyloksantogenian potasu) i drugi etap - selektywna flokulacja z użyciem flokulanta niejonowego. Po sprawdzeniu tej metody rozdzielenia na syntetycznych zawiesinach, uzyskano zadowalające wyniki z drobno zmieloną rudą miedzi.

Tablica 2

Selektywna flokulacja dwuskładnikowych zawiesin mineralnych

Selektywna flokulacja minerału A z mieszaniną z minerałem B		Flokulant	Odczynniki pomocnicze	Lit.
A	B			
Piryt Sfaleryt Smitsonit	Kwarc Kwarc Kwarc	Poliakryloamid Poliakrylonitryl		29
Galena Galena Kalcyt	Kwarc Kalcyt Kwarc	Silnie zhydrolizowany poliakryloamid	Na ₂ S	22, 30
Kalcyt Tlenek glinu	Rutyl Kwarc	Zhydrolizowany poliakryloamid	Polifosforan sodu	31
Węgiel	Skaleń	Poliakryloamid	Polifosforan sodu	32
Węgiel	Popiół	"Gigtar" modyfikowany poliakryloamid	Karboksymetylo celuloza	33
Baryt Baryt	Fluoryt Kwarc	Zmodyfikowana skrobia	Krzemian sodu	34
Tlenki i siarczki miedzi	Dolomit Kalcyt Kwarc	P.A.M.G. zmodyfikowany poliakryloamid	Sześciometa fosforan sodu	28
Hematyt Hematyt	Kwarc Kwarc	Poliakryloamid Kwas poliakrylowy	EDTA Fluorek potasu	35 36
Magnezyt	Kwarc	Poliakryloamid	Cataflot	22, 23

4. Agregacja wywołana adsorpcją kolektora

Mechanizm adsorpcji kolektorów na powierzchnię cząstek koloidalnych i ziarn mineralnych można porównać do adsorpcji flokulantów. Obok oddziaływań między grupą polarną kolektora a powierzchnią ciała stałego istnieją oddziaływania między węglowodorowymi łańcuchami cząsteczek kolektora. To oddziaływanie prowadzi do tworzenia hemimicel i również agregacji. Tworzeniem się hemimicel tłumaczy się fakt, że stężenie sur-

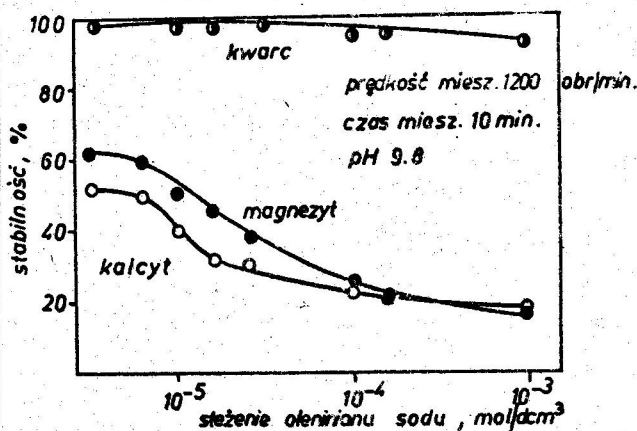
faktanta potrzebne do wywołania agregacji jest rzędu 10^{-6} do 10^{-4} M i jest o kilka rzędów mniejsze niż stężenia prostych elektrolitów mających ten sam jon co grupa funkcyjna kolektora.

Do procesów agregacji w których adsorpcja kolektora gra istotną rolę należy zaliczyć:

1. flokulacja przez ścinanie - shear flocculation,
2. proces flotacji nośnikowej,
3. proces aglomeracji sferycznej.

Badania procesu shear flocculation przeprowadzone przez L.J. Warrena [39] wykazały, że w trakcie turbulentnej agitacji zawiesiny zawierającej hydrofobowe ziarna mineralne, energia kinetyczna ziarn może być tak duża, że dochodzi do zderzeń między tymi ziarnami. W trakcie zderzenia następuje oddziaływanie między węglowodorowymi łańcuchami kolektora. Oddziaływanie to umożliwia hydrofobową agregację ziarn mineralnych. Obecność kolektora na powierzchni ziarn mineralnych sprzyja również usunięciu warstwy wody w trakcie zderzenia się tych ziarn, co także poprawia efektywność hydrofobowej agregacji. Proces shear flocculation został z powodzeniem zastosowany przy wzbogacaniu rudy szelitowej [40].

Zastosowanie selektywnie adsorbującego się kolektora sprawia, że proces flokulacji przez ścinanie nabiera cech selektywności. Rysunek 7. przedstawia stabilność zawiesin kalcytu, magnezytu i kwarcu po przeprowadzeniu procesu shear flocculation w obecności olefinianu sodu jako kolektora [41].



Rys. 7. Stabilność zawiesin kalcytu, magnezytu i kwarcu poddanych procesowi shear flocculation

Proces flotacji nośnikowej lub ultraflotacji jak sama nazwa wskazuje wymaga dla realizacji użycie dodatkowych ziarn (o dużych wymiarach) stanowiących nośnik właściwych ziarn drobnych. W zależności od tego czy nośnikiem będą ziarna dodatkowego minerału, czy też ziarna o dużych wymiarach minerału analogicznego jak ziarna (drobne), o możliwości wzbogaca-

nia decydować będzie proces heterokoagulacji, lub koagulacji. Odczynnikami, które z jednej strony mogą determinować proces koagulacji lub heterokoagulacji, a z drugiej strony umożliwiają wyflotowanie ziarn nośnika są kolektory. Istotną rolę w procesie flotacji nośnikowej odgrywa wielkość ziarn nośnika, gęstość zawiesiny i intensywność mieszania. W pracy 42 stwierdzono, że wzrost wymiarów ziarn nośnika powyżej 53 μm powodował pogorszenie agregacji drobnych ziarn, natomiast kiedy ziarna nośnika miały wielkość 38 - 53 μm nastąpiła poprawa agregacji i wzrost wyniesienia ziarn mikronowych.

Proces flotacji nośnikowej z powodzeniem stosowano do usunięcia barwnych zanieczyszczeń (anataz) z zawiesiny kaolinu, stosując jako nośnik kalcytu [43]. Wstępne próby nad zastosowaniem powyższej metody do odzysku drobnych ziarn minerałów cynku przeprowadzono w UMCS w Lublinie [44]. Podobne próby nad flotacją nośnikową drobnych ziarn chalkozynu, przy użyciu jako nośnika grubych klas ziarnowych tego samego minerału wykonano w Politechnice Wrocławskiej [45].

Kolejną metodą agregacji drobnych ziarn mineralnych jest metoda sferycznej aglomeracji, nazwana również metodą Puddingtona. Polega ona na gromadzeniu się lub przejściu drobnych cząstek koloidalnych lub ziarn mineralnych z wodnej zawiesiny do fazy olejowej, przeważnie w postaci sferycznych aglomeratów. Rolę czynnika mostkującego drobne ziarna spełnia w tym przypadku kropelka cieczy apolarnej. W przypadku minerałów naturalnie hydrofobowych takich jak molibdenit, grafit, talk proces wymaga jedynie intensywnego mieszania wodnej zawiesiny z fazą olejową. W pozostałych przypadkach wymagane jest wcześniejsze zastosowanie kolektora w celu hydrofobizacji ziarn mineralnych. Użycie selektywnie działających kolektorów pozwala wzbogacać fazę olejową w wybrany składnik mineralny.

W powyższy sposób I.E. Puddington i współpracownicy [46] prowadzili aglomerację węgla, talku, barytu, rud żelaza oraz rud cyny. Prace laboratoryjne zostały zakończone budową instalacji przemysłowej z zastosowaniem specjalnego separatora (Schell Pelletizing Separator) do odzysku ziarn z rozcieńczonych zawiesin oraz do oddzielenia popiołu od węgla.

S. Sobieraj [47] zastosował metodę sferycznej aglomeracji do oddzielenia barytu od fluorytu z frakcji mufowej pochodzącej z klasyfikacji nadawy flotacyjnej. Zastosowano jako zbieracz dla barytu dodecylofenylosiarczany sodu oraz kwas cytrynowy jako depresor fluorytu.

Koncepcja sferycznej aglomeracji została wykorzystana przez J. Szczepę i współpracowników [48] do opracowania nowego procesu, nazwanego metodą sferycznej aglomeracji sflokulowanych osadów. W metodzie tej zastąpiono tzw. ciecz mostkującą przez flokulant. Zastosowanie flo-

kulanta w ilości 0,5 kg/t, to jest 2 - 5 razy więcej niż wymagane jest dla flokulacji, nie wymaga intensywnego mieszania zawiesiny. Próby z zastosowaniem sferycznej aglomeracji sflokulowanych osadów wykonano na odpadach pochodzących z flotacji siarki [48], rudzie cynkowo-olowiowej [49] oraz zawieszinie węgla 50. Pomyślne wyniki prób laboratoryjnych pozwoliły na opatentowanie tej nowej metody [51] i przeprowadzenie dalszych prób w większej skali.

5. Agregacja wywołana działaniem pola magnetycznego

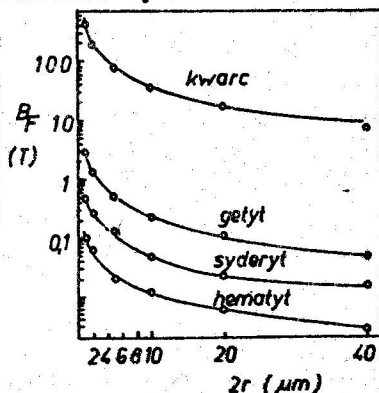
Kiedy zawieszina cząstek koloidalnych zostanie umieszczona w polu magnetycznym, wystąpi dodatkowe oddziaływanie między cząstkami, związane z istnieniem sił magnetycznych. Jest to powodem zmniejszenia stabilności układu koloidalnego. Jak wynika z pracy J. Svobody [52] przyciąganie magnetyczne między dwoma cząstkami oddalonymi na odległość a , w zewnętrznym polu magnetycznym jest równe;

$$V_M = \frac{32 \pi^2 r^6 \kappa^2 B_0^2}{9 \mu_0 a^3}$$

gdzie; κ jest to podatność magnetyczna cząstki a B_0 indukcją magnetyczną

Jak wynika z przytoczonego równania agregacja w zewnętrznym polu magnetycznym zależy między innymi od podatności magnetycznej cząstek. Stąd zrodziła się koncepcja selektywnej agregacji ziarn mineralnych w oparciu o tę cechę minerału.

Zastosowanie teorii DLVO do powyższego układu pozwoliło określić wartość całkowitej energii oddziaływań między cząstkami a zewnętrznym polu magnetycznym. A ta energia pozwala wyliczyć wielkość zewnętrznego pola magnetycznego wywołującego agregację. Wielkość tę J. Svoboda nazwał progowym polem magnetycznej flokulacji (threshold flocculating magnetic field), co zgodnie z przyjętą nomenklaturą trafniej jest nazwać agregacją magnetyczną. Na rysunku 8. przedstawiono zmianę wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego (B_F) wywołującą agre-



Rys. 8. Zależność natężenia zewnętrznego pola magnetycznego wywołującego magnetyczną agregację od średnicy ziarna

gację dla trzech paramagnetycznych minerałów (getyt, syderyt, hematyt) oraz diamagnetycznego kwarcu. Wyraźne różnice między minerałami paramagnetycznymi a diamagnetycznymi wskazują na możliwość selektywnego rozdzielania.

Wstępne próby przeprowadzone z rudą syderytową [63] potwierdzają tę możliwość.

Zakończenie

Przedstawiony przegląd metod opartych na selektywnej agregacji ziarn drobnych przekonuje o dużych potencjalnych możliwościach tkwiących w zastosowaniu tych metod w praktyce przemysłowej. Jest to zagadnienie szczególnie ważne ze względu na utylizację opadów produkcyjnych, w których materiał użyteczny występuje w postaci drobnych ziarn. Metody selektywnej agregacji stwarzają również możliwość przerobu surowców mineralnych, które obecnie nie stanowią przedmiotu zainteresowań Zakładów Przerobowych, głównie ze względu na zbytne rozproszenie składnika użytecznego.

Szersze zastosowanie powyższych metod wymaga jednak rozpracowania szeregu podstawowych zagadnień, takich jak:

1. Model heterokoagulacji, w której biorą udział cząstki mineralne pokryte warstwą zaadsorbowanego polimeru.
2. Wyjaśnienie wpływu jonów znajdujących się w zawiesinie oraz roli jaką spełniają odczynniki dyspergujące.
3. Określenie roli jaką odgrywa konfiguracja zaadsorbowanego polimeru oraz kinetyczny aspekt adsorpcji.
4. Zbadanie wpływu agitacji na efektywność procesu shear flocculation i flotacji nośnikowej.
5. Ustalenie współzależności między poszczególnymi zmiennymi w procesie aglomeracji sferycznej.

Obok zagadnień podstawowych, dużym mankamentem jest brak prac technologicznych, które umożliwiłyby wyjaśnienie jaki wpływ ma zastosowanie procesu selektywnej agregacji na dalsze etapy procesu technologicznego, takie jak: filtracja, suszenie czy transport.

LITERATURA

- [1] J. Laskowski, Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin, Zeszyt Nr 8, 1974.
- [2] J. Laskowski, Mechanizm powstawania pokryw mułowych i ich rola w

- flotacji, Seminarium, Baranów Sandomierski, 1978.
- [3] Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure and Applied Chemistry, 31, 1972, 609.
 - [4] K.J. Ives, Rate theories, The Scientific Basis of Flocculation, The Netherlands, 1978.
 - [5] B.V. Deriagin, Kółk. Żurnal, 16, 1954, 452.
 - [6] B.V. Deriagin, L. Landau, Acta Physicochim USSR, 14, 1941, 633.
E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
 - [7] G.R. Wiese, T.W. Healy, Trans. Faraday Soc., 66, 1970, 490.
 - [8] J.H. Schenkel, J.A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 56, 1961, 161.
 - [9] J. Mager, J. Laskowski, J. Colloid Polymer Sci., 257, 1979, 328.
 - [10] N. Moriyama, J. Colloid Inter. Sci., 52, 1975, 303.
 - [11] M.J. Vold, J. Colloid Inter. Sci., 16, 1961, 1.
 - [12] D.W.J. Osmond, B. Vincent, F.A. Walle, J. Colloid Inter. Sci., 42, 1973, 262.
 - [13] D.H. Napper, J. Colloid Inter. Sci., 58, 1977, 390.
 - [14] J. Gregory, Effects of Polymers on Colloid Stability, The Scientific Basis of Flocculation, Ed. K.J. Ives, The Netherlands, 1978.
 - [15] A. Monies, J. Szczypa, Fizykochemia układów silnie rozdrobionych, Seminarium, Baranów Sandomierski, 1978.
 - [16] R.H. Ottewill, J. Colloid Inter. Sci., 58, 1977, 374.
 - [17] V.K. LaMer, Th.W. Healy, Rev. Pure Appl. Chem. 13, 1963, 112.
 - [18] J.A. Kitchener, Br. Polym. J., 4, 1972, 217.
 - [19] R.J. Pugh, J.A. Kitchener, J. Colloid Inter. Sci., 35, 1971, 656.
 - [20] R.J. Pugh, Colloid Polymer Sci. 252, 1974, 400.
 - [21] R.J. Pugh, J.A. Kitchener, J. Colloid Inter. Sci., 38, 1972, 656.
 - [22] Z. Sadowski, J. Laskowski, International Symposium on Fine Particle Processing, AIIME, Ed. P. Somasundaran, Las Vegas, 1980, 1083.
 - [23] B. Yazar, T. Ozgur, Filtration and Separation, 17, 1976, 443.
 - [24] G.R. Wiese, T.H. Healy, J. Colloid Inter. Sci., 51, 1975, 427.
 - [25] R.N. Maynard, B.R. Skipper, N. Millman, Patent USA, 3, 371, 988, 1968.
 - [26] K.S. Kuzkin, V.P. Nebera, Synthetic Flocculants in Dewatering Process, Boston, Spa., NLL, 1966.
 - [27] A.D. Read, Trans. Min. Metall., Sec. C., 89, 1971, C-24.
 - [28] Y.A. Attia, J.A. Kitchener, Proceeding 11th International Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975.
Y.A. Attia, International J. Mineral Process., 4, 1977, 191.
Y.A. Attia, International J. Mineral Process., 4, 1977, 209.
 - [29] L. Usani, G. Rinelli, A. Marabini, G. Gigzi, Proceedings 8th

- International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968, D-13.
- [30] B. Yarar, J.A. Kitchener, Trans. Instn. Min. Metall., Sec. C. 79, 1970, C-23.
- [31] J.P. Friend, J.A. Kitchener, Chem. Engng. Sci., 28, 1973, 1071.
- [32] I.S. Blagov, Proceedings 9th International Mineral Processing Congress, Praga, 1970.
- [33] Z. Blaschke, Beneficatin of Coal Fines by Selective Flocculation, 7th International Coal Preparation Congress, Sydney, 1976.
- [34] M. Carta, Proceedings 11th International Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975.
- [35] A. Read, C.T. Hollick, Minerals Sci. Engng., 8, 1976, 202.
- [36] J. Drzymała, D.W. Fuerstenau, International J. Mineral Processing, 8, 1981, 265.
- [37] A.F. Colombo, Proceedings International Symposium Fine Particles Processing, Las Vegas, 1980, 1054.
- [38] J. Rubio, J.A. Kitchener, Trans. Instn. Min. Metall., Sec. C, 1977, C-97.
- [39] L.J. Warren, J. Colloid Inter. Sci., 50, 307, 1975.
- [40] P.T.L. Koh, L.J. Warren, Proceedings, 13th International Mineral Processing Congress, Warszawa 1978.
- [41] Z. Sadowski, Proceedings, 13th International Mineral Processing Congress, Warszawa 1978, Dyskusja nad referatem P.T.L. Koh, L.J. Warren.
- [42] Yee-Ho C. Wang, P. Samasundaran, Proceedings International Symposium on Fine Particle Processing, Ed. P. Somasundaran, Las Vegas 1980.
- [43] E.W. Greene, J.B. Duke, Min. Eng., 10, 1961, 782.
- [44] J. Szczypa, Flotacja nośnikowa utlenionych minerałów cynku, Praca wykonana na zlecenie IMN, Lublin 1980.
- [45] Z. Sadowski, Flotacja drobnych ziarn siarczkowych minerałów miedzi z zastosowaniem nośnika, Etap I, Sprawozdanie Nr 22/81, Wrocław 1981.
- [46] I.E. Paddington, B.D. Sparks, Minerals Sci., Engineering, 7, 1975, 282.
- [47] S. Sobieraj, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt Nr 10, 1976.
- [48] J. Szczypa, J. Neczaj-Hruzewicz, A. Monies, W. Janusz, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt Nr 9, 1975.
- [49] J. Neczaj-Hruzewicz, R. Sprycha, W. Janusz, J. Szczypa, A. Monies, Proceedings, 13th International Mineral Processing Congress, Warszawa 1978, 2018.
- [50] J. Szczypa, J. Neczaj-Hruzewicz, W. Janusz, R. Sprycha, Proceedings

International Symposium on Fine Particle Processing, Ed. P. Somasundaran, Las Vegas 1980.

- [51] J. Szczypa, Patent PRL 87 479, 1975.
- [52] J. Svoboda, International J. Mineral Processing, 8, 1981, 377.
- [53] V. Hencel, J. Svoboda, Proceedings, 13th International Mineral Processing Congress, Warszawa 1978, 472.

SELECTIVE AGGREGATION OF FINE PARTICLES IN MINERAL PROCESSING

In this paper principles that are known to govern selective aggregation of fine particles are discussed. The role of relevant parameters such as pH, ionic strength, size particles and kind of organic flocculants in selective coagulation and selective flocculation is examined. The discussion includes such new method as spherical agglomeration and carrier flotation. On the basis of this review research needs for full understanding of selective aggregation process are traced.