

Tadeusz Hepel, Andrzej Pomianowski

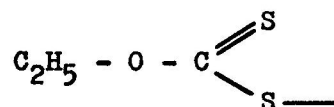
TERMODYNAMIKA UKŁADÓW WYSTĘPUJĄCYCH W PROCESIE FLOTACJI

Cz. II: Diagramy potencjał - pH dla układu $\text{Cu-KETX-H}_2\text{O}$ (fazy objętościowe)

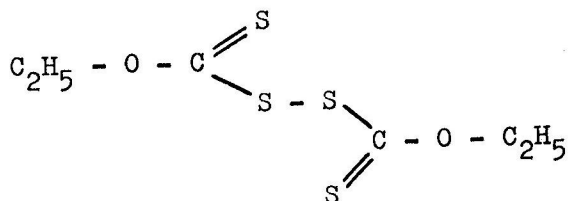
Wynikająca z charakterystyki procesu flotacyjnego potrzeba automatycznego dozowania i regulowania stężeń odczynników flotacyjnych dla polepszenia jakości koncentratów i zwiększenia uzysku, skłoniła badaczy do podjęcia prób zmierzających w kierunku wyznaczenia związków między czynnikami, determinującymi dobrą selektywność i wysoką wydajność procesu. Pierwsze prace eksperymentalne, stawiające sobie za cel określenie optymalnych warunków flotacji minerałów siarczkowych w obecności depresora (badano wpływ H_2S , HS^- i S^{2-}), wykonano już w latach 30 [1, 2]. Nieco później empiryczną zależność między stężeniem jonów wodorosiarczkowych i ksantogenianowych w szerokim zakresie wartości pH podał Last [3]. Jakkolwiek badania [4-7] przeprowadzone do czasu ukazania się cyklu prac Abramowa [8-11] wykazały, że możliwość trwałego przyłączenia się pęcherzyka powietrza do minerałów siarczkowych uzależniona jest od stężenia siarczku sodowego i ksantogenianu w roztworze, a także od pH środowiska, to jednak dane doświadczalne nie zostały rozwinięte do ścisłych relacji ilościowych i nie otrzymały teoretycznej interpretacji. Dopiero wspomniane wyżej prace Abramowa [8-11] stworzyły zarys teoretycznych podstaw obserwowanych doświadczalnie zależności. Bliższa analiza Abramowskiego

termodynamicznego ujęcia procesu flotacji prowadzi jednakże do szeregu wątpliwości. Często bowiem autor przy swoich wyprowadzeniach czyni założenia bez ich zasygnalizowania lub uzasadnienia. Równocześnie wybór substancji (ich postaci) biorących udział w reakcjach jest zwykle przypadkowy. W pierwszej części niniejszej publikacji [12] przedstawiono nieco szerzej te zagadnienia. Podejście Abramowa - jak się wydaje - nie rokuje nadziei na szczegółowe rozwiązanie tak skomplikowanych układów, jak minerały siarczkowe miedzi.

W niniejszej pracy (patrz też [13]) podjęto próbę opisanie układu miedź metaliczna - roztwory wodne ksantogenianu. Ze względu na wspomnianą złożoność zachowania się minerałów siarczkowych w warunkach prowadzenia procesu flotacji, zrezygnowano na obecnym etapie badań z całościowego opisu układów siarczkowych na rzecz dokładniejszego przeanalizowania prostszego przypadku, jakim jest flotacja miedzi rodzimej. Jednym z najważniejszych i najbardziej interesujących zagadnień w zakresie flotacji miedzi metalicznej i jej związków siarczkowych (chalkozynu, kowelinu, bornitu, chalkopirytu, stromeyerytu itp.) jest problem, jakie nowe fazy adsorpcyjne lub objętościowe tworzą się na powierzchni wyflotowywanych ziaren oraz które z nich odgrywają decydującą rolę w procesie wyniesienia? Wymienia się tu następujące fazy: ksantogenian miedziawy CuEtX , ksantogenian miedziowy $\text{Cu}(\text{EtX})_2$, zasadowy ksantogenian miedziowy $\text{Cu}(\text{OH})(\text{EtX})$ oraz dwuksantogen $(\text{EtX})_2$. Dla oznaczenia jonu etylo-ksantogenianowego



zastosowano tu powszechnie używany symbol EtX^- i odpowiednio dla dwuetyloksantogenu:



symbol $(\text{EtX})_2$. Wielu badaczy przypisuje większe znaczenie tworzącemu się już przy niższych wartościach stężenia jonów ksantogenianowych w roztworze, związkowi CuEtX . Jako argument podają oni również nietrwałość fazy $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ rozpadającej się z wydzieleniem ksantogenianu miedziawego i dwuksantogenu. Również Abramow [11] opiera swe obliczenia koniecznego dla zajścia flotacji stężenia jonów EtX^- na reakcji wytrącania się osadu CuEtX . Jednocześnie ten sam autor [11] snuje przypuszczenia co do sorpcji dwuksantogenu na chemicznie związanej z powierzchnią flotowanego minerału powłoce CuEtX , twierdząc, iż właśnie zaadsorbowany $(\text{EtX})_2$ stwarza dobre warunki do przyczepienia się pęcherzyków powietrza. Współistnienie faz $(\text{EtX})_2$ i CuEtX w kontakcie z roztworem jonów EtX^- w stanie równowagi termodynamicznej jest sprzeczne z wynikami obliczeń [13] przedstawionymi niżej. Zostało to ostatnio również potwierdzone empirycznie przez Finkelsteina [14], który stwierdził, że na powierzchni chalkozynu tworzy się CuEtX . Autor ten nie wykrył natomiast dwuksantogenu, który obserwował w swych doświadczeniach Abramow [10, 11]. Wielu badaczy uważa [15, 16], iż wyłącznie zaadsorbowany dwuksantogen lub produkt jego reakcji z flotowanym indywiduum spełnia rolę kolektora, uzasadniając to brakiem flotowalności w roztworach odtlenionych, nie zawierających nawet śladów dwuksantogenu. Jak wykazały badania Sołóžen-

kina i Kópicy [17] w stosowanych w praktyce układach na powierzchni flotowanych ziaren znajduje się zarówno CuEtX jak i $\text{Cu}(\text{EtX})_2$.

Konstrukcja diagramów

Podejście przedstawione w niniejszej pracy poniżej, polega na zastosowaniu do badania układów flotacyjnych, diagramów równowag elektrochemicznych. Wykonane diagramy odnoszą się do równowag metastabilnych. Równocześnie ze względu na istnienie dla układu miedź rodzima - roztwory etyloksantogenianu jedynie danych termodynamicznych porównawczych, posłużono się metodą obliczeń (nie opisywaną dotychczas w literaturze) pozwalającą na dużą przejrzystość i łatwość operacji. Stworzyło to możliwość opracowania równowag ponad pięćdziesięciu reakcji przebiegających w układzie $\text{Cu-HEtX-H}_2\text{O}$, które należało następnie rozważyć przy konstrukcji diagramu równowag elektrochemicznych. W celu wyznaczenia wartości poszczególnych potencjałów standardowych oraz stałych równowag reakcji chemicznych, wobec niemożności obliczenia entalpii swobodnej tworzenia w 25°C którejkolwiek z substancji zawierających w swym składzie grupę EtX^- , utworzono pary tych substancji i na podstawie dostępnych danych literaturowych wyznaczono różnice zmian potencjałów termodynamicznych tworzenia dla każdej z tych par. Przykładowe wartości różnic $\Delta\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}}$ dla kilku tak utworzonych par przedstawiono w tabeli. W pierwszej kolumnie tabeli wypisano formuły chemiczne substancji tworzących parę, łącząc wzory algebraicznym znakiem "minus". W kolumnie trzeciej podano, z jakich źródeł korzystano podczas obliczania wartości $\Delta\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}}$.

Dla pary $(\text{EtX})_{2(5)} - 2 \text{EtX}^-$ po przeanalizowaniu wyników badań potencjometrycznych [18-21] i ich przeliczeniu, przyjęto do dawnych obliczeń wartość - 3,22 kcal/mol. Odpowiada ona potencjałowi normalnemu reakcji utleniania jo-

nów etyloksantogenianowych do dwuksantogenu w roztworze wysyconym produktem utleniania. Dla potencjału normalnego tej reakcji założono wartość - 0,070 V względem normalnej elektrody wodorowej. Według danych eksperymentalnych jego wielkość waha się w dość szerokich granicach: Stiepanow, Kakowski i Sjeriebriakowa [20] podają wartość - 0,037 V, Goldstick [19] wartość - 0,053 V, Du Rietz [18] - 0,067 V, zaś Tolun i Kitchener [21] - 0,081 V; wreszcie z badań spektrofotometrycznych Finkelsteina [22] wynika, iż potencjał standardowy układu $(EtX)_2EtX^-$ przyjmuje wartość z przedziału - 0,080 - 0,140 V.

Tabela (wg [13])

Dane termodynamiczne układów Cu - HEtX

Substancja	Różnica $\Delta\Delta G^\circ_{298}$ tworzenia	Źródło
$(EtX)_2(s) - 2 EtX^-$	-3,22 kcal/mol	x
$(EtX)_2(aq) - 2 EtX^-$	+3,73	obl. z [24] oraz x x
$(EtX)_2(s) - (EtX)_2(aq)$	-6,95	obl. z [24] oraz x x
$CuEtX - EtX^-$	-14,26	obl. z [11]
$Cu(EtX)_2 - 2 EtX^-$	-15,84	obl. z [25]
$Cu(EtX)_2 - (EtX)_2(s)$	-12,62	obl. z [25] i x x
$Cu(EtX)_2 - (EtX)_2(aq)$	-19,57	obl. z [24,25] i x x
$2 CuEtX - (EtX)_2(s)$	-25,30	obl. z [11] i x x
$2 CuEtX - (EtX)_2(aq)$	-32,25	obl. z [11,24] i x x
$Cu(EtX)_2 - 2 CuEtX$	+12,68	obl. z [11,25]
$HEtX - EtX^-$	-2,07	obl. z [26]

x - wartość przyjęta w pracy [13] (patrz objaśnienia w tekście)

xx - w obliczeniach użyto dla różnicy $(EtX)_2(s) - 2 EtX^-$, wartości $\Delta\Delta G^\circ$, wynoszącej - 3,22 kcal/mol, przyjętej w pracy [13].

Równania reakcji chemicznych i elektrochemicznych wziętych pod uwagę przy konstrukcji diagramów potencjał - pH przedstawiono w pracy [13], a także [23]. Numerację równowag pozostawiono tę samą, co w pracy [13].

Dyskusja wyników i wnioski

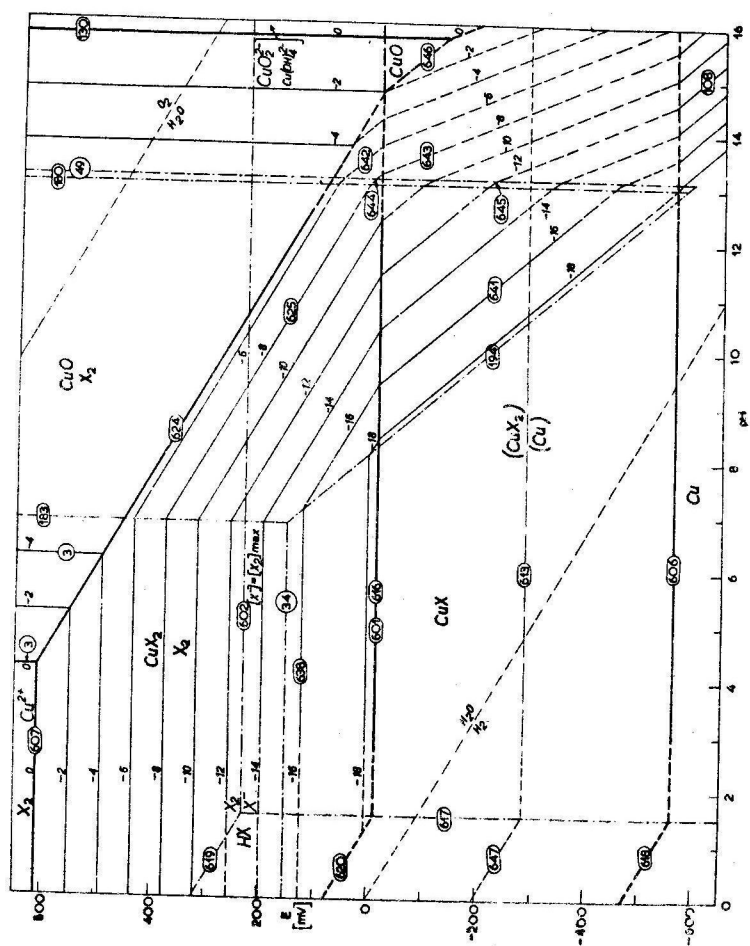
W niniejszym termodynamicznym opisie układów występujących w procesie flotacji nie uwzględniono zjawisk adsorpcyjnych ze względu na brak danych dotyczących swobodnej entalpii adsorpcji poszczególnych substancji istniejących w układzie. W związku z powyższym dopiero otrzymanie informacji, że na powierzchni flotowanych minerałów tworzą się powłoki hydrofobowych związków: ksantogenian - odczynu metal, scharakteryzowane przez wartości swobodnej entalpii tworzenia takie same jak dla odpowiednich faz makroskopowych tych związków, może implikować bezpośrednio stosowanie przedstawionych wyżej opracowań do procesu flotacji. Z drugiej strony, z chwilą uzyskania danych dotyczących powierzchniowych faz adsorpcyjnych można zamieszczone tu diagramy uzupełnić i przystosować do bezpośredniej interpretacji procesu flotacji.

Opracowane na bazie wspomnianych wyżej równowag reakcji diagramy potencjał - pH zamieszczono na rysunkach 1-4. Pierwsze trzy wykresy odpowiadają aktywnościom EtX^- : 10^{-1} , 10^{-4} i 10^{-7} mola/l. Na wszystkich diagramach linią przerywaną (- . - . -) zaznaczono obszary względnej przewagi poszczególnych rozpuszczalnych w wodzie postaci etyloksantogenu. Są to: jony EtX^- dominujące w całym zakresie wartości pH powyżej 1,52 i przy dostatecznie niskich potencjałach, dalej niezdisocjowany kwas etyloksantogenowy HEtX , który istnieje we względnej przewodzie w roztworach silnie kwaśnych^{*)} oraz dwuksantogen, względem którego roz-

^{*)} Patrz niżej: uwagi o nietrwałości roztworów KEtX .

twór staje się szybko nasycony z powodu jego niskiej rozpuszczalności, wynoszącej $7,9 \cdot 10^{-6}$ mola/l według [24], $1,3 \cdot 10^{-5}$ według [27] czy też $2,5 \cdot 10^{-5}$ mola/l zgodnie z [24]. Obszar dominacji $(\text{EtX})_2$ występuje przy wyższych wartościach potencjałów. Trwałość wodnych roztworów ksantogenianów jest ograniczona szeregiem warunków: wąskim przedziałem pH środowiska - od 6,5 - 7,5 do 10 - 11, skłonnością do łatwego utleniania się [22, 27-29] oraz granicznym stężeniem roztworów wynoszących około 0,1 mola KEtX/l . W roztworach kwaśnych następuje rozkład spowodowany znacznym przesunięciem się równowagi reakcji (617) w kierunku tworzenia się niezdisocjowanego HEtX , który ulega nieodwracalnej reakcji przejścia w dwusiarczek węgla i alkohol etylowy [27, 28]. W środowiskach alkalicznych rozpad jonów EtX^- prowadzi do utworzenia się soli kwasu tiowęglowego, siarczków, dwusiarczków, węglanów i in. [22, 27]. Równocześnie dzięki grupie funkcyjnej - SH, ksantogeniany charakteryzują się silnymi zdolnościami redukującymi (co zresztą wykorzystywane jest między innymi w analizie chemicznej).

W tych warunkach stało się koniecznością wprowadzenie dodatkowych oznaczeń na diagramach Pourbaix, opracowanych dla równowag metastabilnych. Wszystkie linie dotyczące równowag reakcji chemicznych i elektrochemicznych, przebiegających w obszarze względnej przewagi nietrwałego kwasu etyloksantogenowego oraz w "pobliżu" tego obszaru wykreślono liniami przerywanymi. Jako granicę trwałości jonów EtX^- po stronie kwasowej przyjęto umownie wartość pH równą około 3, przy której, jak wynika m.in. z badań Pomianowskiego [30, 31], czas połowicznego rozpadu ksantogenianu wynosi 5 minut, a więc jest on jeszcze dostatecznie długi i można "pomyśleć sobie" doświadczenie flotacyjne w tak dobranych warunkach. Również liniami kreskowanymi zaznaczono nietrwałość roztworów ksantogenianów w



Rys. 1. Diagram potencjał - pH układu Cu-KEtX-H₂O dla temperatury 25°C. Aktywność sumaryczna EtX⁻ + HEtX + 2 EtX₂/aq równa się 0,1 mola/l. (Na rysunku tym i następnych nie zaznaczono zaokrążeń poszczególnych linii równowag)

środkach silnie alkalicznych, powyżej wartości pH około 12,5.

Jeśli w roztworze ustalimy sumaryczną aktywność $\{EtX\} + \{HEtX\} + 2 \{(EtX)_2\}$ na poziomie 10^{-1} mola/l jak to zrobiono w przypadku diagramu przedstawionego na rysunku 1, to termodynamicznie trwałymi fazami stałymi w układzie Cu-HEtX-H₂O, zależnie od wartości potencjału i pH środowiska, będą: miedź rodzima, etyloksantogenian miedziowy i miedziawy, dwuksantogen oraz tlenek miedziowy. Metaliczna miedź przechodzi w nierozpuszczalny CuEtX już przy potencjale - 560 mV, przy czym linia przejścia nie jest funkcją pH, oprócz układów o pH niższym od 1,52 (patrz wyżej: uwagi o nietrwałości roztworów ksantogenianu). Dopiero począwszy od potencjału - 10 mV osad CuEtX zanika i w jego miejsce tworzy się wyższy ksantogenian Cu(EtX)₂ zgodnie z reakcją (616). Jednocześnie dwuksantogen, pozostający w równowadze redukująco-utleniającej z jonami EtX⁻, osiąga aktywność maksymalną, odpowiadającą roztworowi nasycenemu i wypada jako oddzielna faza przy potencjale - 11 mV, bardzo zbliżonym do równowagowego potencjału CuEtX-Cu(EtX)₂. Ze względu na niewielką różnicę w wartościach potencjałów, reprezentujących stan równowagi reakcji (616) i (601), obydwie równowagi przedstawiono za pomocą jednej linii. Współistnienie substancji, biorących udział w reakcji (601) odnosi się do całego zakresu pH, w jakim poprowadzono linię równowagi, a więc od 1,52 do 16, podczas gdy równowaga reakcji (616) dotyczy nieco mniejszego przedziału stężeń jonów wodorowych: wartości pH od 1,52 do 14,7.

Przy wyższych potencjałach w środowiskach obojętnych i zasadowych współistnieją ze sobą tlenek miedziowy i dwuksantogen. Najważniejszy z punktu widzenia praktyki flo-tacyjnej jest obszar pH 8 do 12. Istotną rolę w procesie

flotacji mogą odgrywać, jak wynika z wykresów układy faz: CuEtX , $\text{Cu}(\text{EtX})_2 - (\text{EtX})_2$ oraz $\text{CuO} - (\text{EtX})_2$.

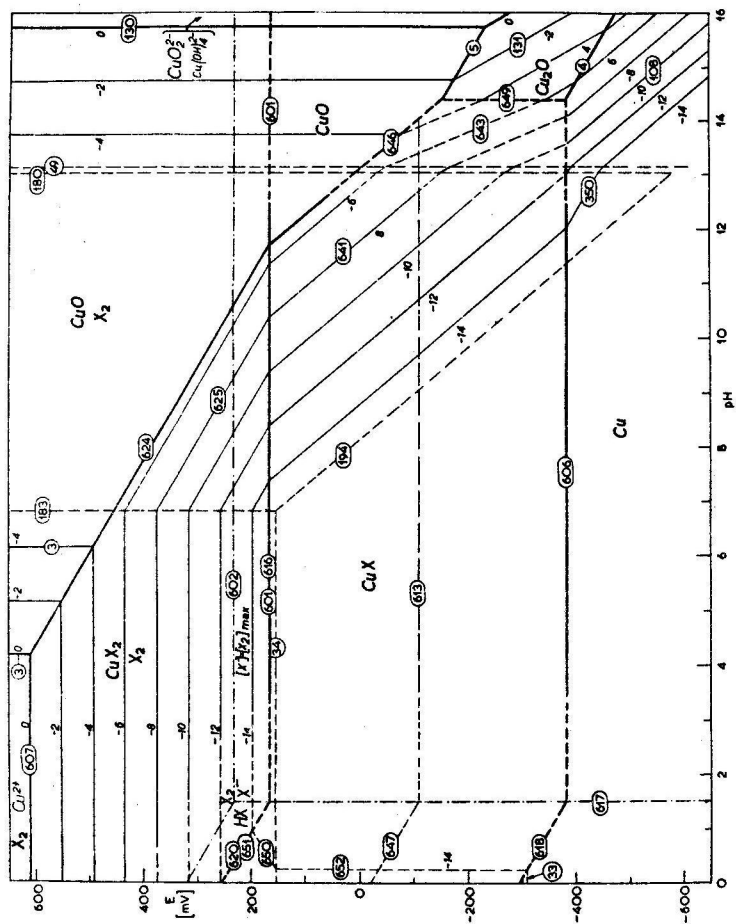
Na diagramach zamieszczono również linię równowagi $\text{Cu}-\text{Cu}(\text{EtX})_2$. Ta reakcja utleniania miedzi metalicznej do etyloksantogenianu miedziowego, osadzającego się na powierzchni elektrody, była między innymi obserwowana w doświadczeniach Pomianowskiego i Kowala [32], jeśli badania procesów elektrodowych autorzy ci prowadzili w roztworach stężonych etyloksantogenianu potasu (0,1 mola/l), natomiast już przy stężeniu 10^{-3} mola KEtX/l reakcji przejścia $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{EtX})_2$ nie można było wyodrębnić.

Zgodnie z cytowaną już pracą [32], także reakcja $\text{Cu}-\text{CuEtX}$ oznaczona na diagramie 1 numerem (606) może być wyodrębniona i to zarówno przy stężeniu KEtX wynoszącym 0,1 mola/l, jak i 10^{-3} mola/l. Równocześnie w roztworach 0,1 molowych, przebieg krzywej chronopotencjometrycznej wskazuje, według [32] na przejście: $\text{EtX}^- \rightleftharpoons (\text{EtX})_2$. Z wykresu zamieszczonego na rysunku 1 wynika też możliwość zachodzenia reakcji $\text{CuEtX} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{EtX})_2$ której potencjał równowagowy jest jedynie o około 1 mV wyższy od potencjału red-ox $\text{EtX}^-/(\text{EtX})_2$.

Przy konstruowaniu diagramu 1, jak również następnych, wykorzystano opracowane wcześniej [13, 34] równowagi jonowe oraz pełny diagram układu $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$. Linie równowag faz stałych z rozpuszczonymi formami miedzi (I) i (II) wykreślono w przedziale aktywności tych form od 10^0 do 10^{-18} mola/l, przy czym cały ten zakres aż do najniższych wartości wydaje się być bardzo istotnym.

Na diagramach zaznaczono liniami przerywanymi obszar termodynamicznej trwałości wody; jak widać, większa część ważnych dla flotacji równowag leży w tym właśnie obszarze.

Diagram elektrochemicznych równowag przedstawiony na rysunku 2 dotyczy sumarycznej aktywności $\{\text{EtX}^-\} + \{\text{HEtX}\} + 2 \{(\text{EtX})_2\}$, 10^{-4} mola/l. Oprócz kilku elementów i odp-

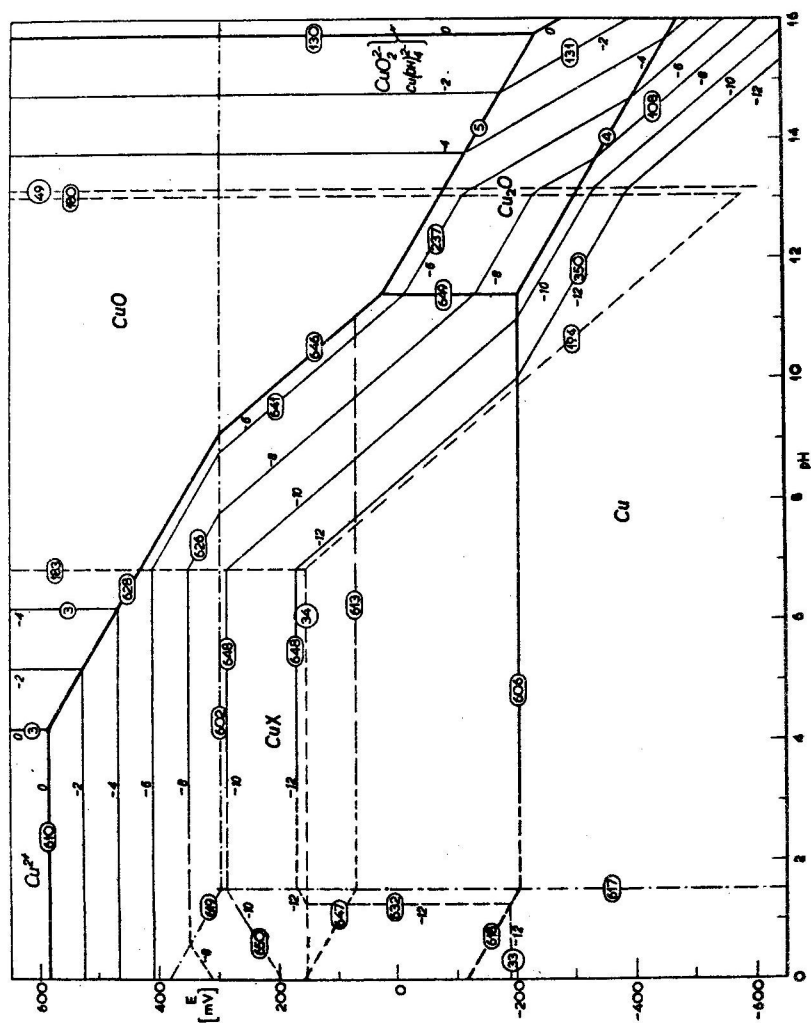


Rys. 2. Diagram potencjał - pH układu Cu-KetX-H₂O dla temperatury 25°C. Sumaryczna na aktywność EtX⁻ + HEtX + 2 EtX₂(aq) wynosi 10⁻⁴ mola/l

wiedniego przemieszczenia się poszczególnych linii, charakter diagramu niewiele się w zasadzie różni od poprzedniego. Przy bardzo wysokich wartościach pH pojawia się nowa faza stała: tlenek miedziawy. Obszar jego występowania jest ograniczony z trzech stron współistnieniem z miedzią rodzimą, etyloksantogenianem miedziawym (patrz wyżej: uwagi o nietrwałości wodnych roztworów ksantogenianów) i tenorytem.

Pole termodynamicznej trwałości CuEtX uległo zmniejszeniu (jego kosztem powiększyły się obszary stabilności CuO i Cu_2O) i przesunięciu w kierunku wyższych potencjałów, natomiast pole trwałości $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ zmalało wskutek przemieszczenia się równowagi $\text{CuEtX} - \text{Cu}(\text{EtX})_2$ ku bardziej dodatnim wartościom potencjałów.

Warto również zwrócić uwagę na fakt, iż linia równowag reakcji (601), (616) znalazła się teraz w obszarze dominacji jonów miedzi (II) w całym zakresie rozpatrywanych wartości pH, podczas gdy w przypadku roztworów o stężeniu 10^{-1} jonów $\text{EtX}^-/1$ - diagram 1 - tylko powyżej wartości pH równej około 8,5 linia tych równowag przebiegała przez obszary względnej przewagi kompleksów miedziowych: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HCuO_2^- i CuO_2^{2-} . Zbliżyły się również do siebie linie równowag (602) i (601). Jeśli jeszcze bardziej obniżyć aktywność zadaną dla wszystkich postaci ksantogenianu w układzie, to linie (602) i (601) pokryją się, zaś przy jeszcze niższych sumarycznych aktywnościach faza $(\text{EtX})_2$, jak również faza $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ nie będą już tworzyć na diagramie obszarów termodynamicznej trwałości. Tę sytuację przedstawiono na wykresie, na rysunku 3. Założona tu ogólna aktywność rozpuszczonych postaci etylo-ksantogenianu wynosi 10^{-7} mola/l. Jak widać w tych warunkach występują jedynie cztery fazy stałe: Cu , CuEtX , CuO i Cu_2O . Obszar trwałości ksantogenianu miedziowego przesunął się ku jeszcze bardziej dodatnim potencjałom obejmując prawie całe



Rys. 3. Diagram E - pH układu Cu-KetX-H₂O dla temperatury 25°C. Ogólna aktywność rozpuszczonych form keantogenianu jest równa 10⁻⁷ mola/l

dotychczasowe pole $\text{Cu}(\text{EtX})_2$. Większe obszary pH i potencjałów zajmują fazy tlenkowe. Z badań Pomianowskiego i Czubak-Pawlikowskiej [33] wynika, iż flotacja proszku miedzi metalicznej zachodzi jeszcze w roztworach o stężeniu $(\text{EtX})_2$ równych $2,7 \cdot 10^{-6}$ mola/l, co jeśli uwzględnić dodatkowo zużycie zbieracza na utworzenie związku powierzchniowego, daje jakoby potwierdzenie hipotezy o decydującej roli, jaką w procesie flotacji miedzi odgrywa powstający na ziarnach flotowanych ksantogenian miedzi (I). Nadal kwestią otwartą pozostaje adsorpcja dwuksantogenu na miedzi i inne zjawiska powierzchniowe.

Ostatni diagram zamieszczony na rysunku 4 dotyczy ustalonej aktywności sumarycznej dwu tylko postaci ksantogenianu: jonów EtX^- i kwasu HEtX . Aktywność ta wynosi 10^{-7} mola/l. Osobliwość tego diagramu polega na tym, że do układu wprowadza się coraz to większe ilości $(\text{EtX})_2$ przy niezmienniej aktywności $\{\text{EtX}^-\} + \{\text{HEtX}\}$, aż do osiągnięcia roztworu nasyconego względem dwuksantogenu. Z chwilą wytrącenia się fazy stałej $(\text{EtX})_2$, aktywność tej substancji w roztworze pozostaje stała, zaś wzrost potencjału odbywa się kosztem utleniania jonów EtX^- i kwasu HEtX . Zarówno w przypadku tego diagramu, jak i wszystkich omówionych, wykazano w sposób ostateczny, iż jest termodynamiczną właściwością tworzenie się obszarów współistnienia faz $\text{Cu}(\text{EtX})_2$ i $(\text{EtX})_2$, a więc nie jest konieczne wprowadzanie pojęcia sorpcji dwuksantogenu na warstewce etyloksantogenianu miedziowego, gdyż w równowadze termodynamicznej w układzie zawsze współistnieją obie wymienione fazy. Równocześnie faza tworzącego się CuEtX winna być jednorodna.

Należałoby jeszcze zasygnalizować możliwość flotacji miedzi pokrytej tenorytem, który współistnieje z fazą $(\text{EtX})_2$ w dużym zakresie potencjałów i wartości pH śro-

dowiska. Wydaje się, że właśnie w tym obszarze jest celowe i możliwe do sprawdzenia mówienie o adsorpcji dwuetyloksantogenu.

Z przedstawionym powyżej rozwiązaniem dla układu flotacyjnego $\text{Cu-EtX-H}_2\text{O}$ wiąże się szereg różnych problemów natury eksperymentalnej. Zagadnienia te zostaną omówione w oddzielnych publikacjach.

LITERATURA

1. Sazerlend K.L., Uork I.V.: Principy flotacji, Metallurgizdat, Moskva 1958.
2. Gaudin A.M.: Flotacja, Katowice 1963.
3. Last G.A.: Praca doktorska, University of Utah, 1951 (wg [2]).
4. Barsky G.: Trans. AIME, 112, 236 (1936).
5. Du Rietz C.: IVA, 24 (1953).
6. Cook M.A.: Hydrofobic Surfaces, Chem. Soc., 205, 1968.
7. Du Rietz C.: Surface Chemistry, Copenhagen, 21, 1965.
8. Abramow A.A.: Trudy naučno-tech. konf. Instituta Mechanobr posvjašč. 50-letiju Viel. Okt. Soc. Rev., 1, 279 (1968).
9. Abramow A.A., Braun V.I. i in.: VIII Mezunar. Kongr. po obogašč. poleznych iskopaemych, t. 2, 409, Leningrad 1969.
10. Abramow A.A.: Obogašč. rud, Nr 1-2, 66, (1970).
11. Abramow A.A.: Obogasc. rud, Nr 3, 26 (1970).
12. Hepel T., Hepel M., Pomianowski A.: Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin, Nr 7 (1973).

13. Hepel T.: Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, 1973.
14. Finkelstein N.P., Lovell V.M., J.S. Afr. Inst. Mining and Met., 72, 328 (1972).
15. Pomianowski A., Leja J.: Trans. AIME, 231, 307 (1964).
16. Stepanov B.A., Zubkov A.A.: Cvet. Met., 21, 30 (1968).
17. Soloženkin P.M., Kopica N.I.: VIII Meždunar. Kongr. po obogašč. poleznych iskopaemyh, Leningrad, 1969, t.2, 224.
18. Du Rietz C.: Svensk. kem. Tidskr., 69, 310 (1957).
19. Goldstick T.K.: Thesis, Massachusetts Inst. of Technology, 1959 (wg [22]).
20. Stepanov B.A., Kakovskij I.A., Serebrjakova H.V.: Nauch. Doklady Vyssh. shk., Khim i Khim. Tekhnol., Nr 2, 227 (1959); Chem. Abstr., 54, 12840 (1960).
21. Tolun R., Kitchener J.A.: Trans. Instn. Min. Met. 73, 303 (1964).
22. Finkelstein N.P.: Trans. Instn. Min. Met., 76, 51 (1967).
23. Hepel T., Pomianowski A.: w przygotowaniu.
24. Stepanov B.A.: Trudy Uralmechanobra, Nr 7, 33 (1960).
25. Kakovskij I.A., Araškevič V.M.: VIII Meždunar. Kongr. po obogašč. poleznych iskopaemyh, t. 2, 300, Leningrad 1969.
26. Kakovskij I.A., Silina E.I.: Trudy naučno-issled. i poekt. inst. Uralmechanobr, Nr 9, 5 (1962).
27. Pomianowsky A., Leja J.: Can. J. Chem., 41, 2219 (1963).
28. Šulman V.M., Larionov S.V.: Izv. Sib. otd. AN SSSR, ser. chim. nauk., 12, 35 (1967).

29. Garbacik J., Majbar J., Pomianowski A.: Roczn. Chemii, 46, 85 (1972).
30. Pomianowski A.: Prace Konf. Elektrochem., W-wa 1957, 167.
31. Pomianowski A.: Zesz. Nauk. U.J., Prace Chem., Nr 8, 87 (1963).
32. Pomianowski A., Kowal A.: Zesz. Nauk. U.J., Prace Chem. Nr 18 (1973) w druku.
33. Pomianowski A., Czubak-Pawlikowska J.: dane nie publ.
34. Hepel T., Pomianowski A.: Zesz. Nauk. U.J., Prace Chem. Nr 19 (1974), w druku.