

Alojzy Ryncarz, Janusz Laskowski

Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej

EFEKT REBINDERA A WPŁYW ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA PROCES MIELENIA

1. Wprowadzenie

Proces mielenia należy do najbardziej rozpowszechnionych w przemyśle operacji technologicznych, a mimo to do dziś nie jest gruntownie zbadany, czego dowodem mogą być często spotykane niepożądane własności otrzymanyh produktów, jak zbyt miękkie rozdrobienie, niekorzystny kształt ziarn, nieodpowiedni skład ziarnowy itp. [1].

W ciągu trzech ostatnich dziesięcioków lat obserwuje się gwałtowny rozwój prac badawczyh nad procesem mielenia. Prace te mają charakter teoretyczny lub praktyczny. Do pierwszej grupy można zaliczyć między innymi prace badawcze o wpływie substancji powierzchniowo-czynnych na proces mielenia ciał stałych. Pionierskimi publikacjami w tym zakresie były prace Rebindera, który stwierdził występowanie efektu polegającego na tym, że w środowisku substancji powierzchniowo-czynnych obniża się wyraźnie opór mechaniczny ciał stałych na czynniki deformujące. Efekt ten znajduje lub może znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie technologia produkcji wymaga trwałego odkształcenia ciała stałego. W obecności odpowiednio dobranych substancji powierzchniowo-czynnych uzyskuje się znaczne obniżenie nakładu pracy w takich procesach jak: szlifowanie, ciągnięcie drutów, walcowanie blach, skrawanie oraz rozdrabianie.

W przeróbce rud rozdrabianie ma na celu rozkruszenie i uwolnienie zrostów minerałów użytecznych ze skałą płonną lub też zrostów odmiennych minerałów użytecznych. Rozdrabianie jest jednym z najbardziej kosztownych procesów przerobczych zarówno pod względem zużycia energii jak i pod względem napraw części wymiennych [2, 3].

Mielenie polegające na dalszym rozdrabianiu materiału wstępnie skruszonego odbywa się głównie w młynach kulowych (rzadziej w młynach prętowych i samomielących). Mielenie takie, ze względu na sposób dalszego przerobu materiału, którym jest wzbogacanie flotacyjne, prawie zawsze prowadzone jest na mokro.

Liczna grupa badaczy analizując wpływ substancji chemicznych na proces rozdrabiania ciał stałych stwierdziła zwiększanie się intensywności mielenia w obecności niektórych z nich. Wzrost intensywności mielenia przypisują działaniu tzw. efektu Rebintera, co w niektórych przypadkach wydaje się być uproszczeniem niezgodnym z samą definicją tego efektu. W badaniach Rebintera i jego współpracowników nad wpływem substancji powierzchniowo-czynnych na odkształcanie ciał stałych stwierdzono, że w ośrodkach tych substancji obniża się wyraźnie opór ciał stałych na czynniki deformujące. Obniżenie twardości adsorbenta w tej teorii jest wynikiem adsorpcji cząsteczek substancji powierzchniowo-czynnej na powierzchni ciała stałego i właśnie to stwierdzenie jest nazwane efektem Rebintera.

Pierwszą teorią, przy pomocy której starano się wyjaśnić rolę ośrodka w procesie mielenia krystalicznych ciał stałych była teoria Rebintera [4, 5, 6]. Wnioski swoje wyciągnął on z doświadczeń prowadzonych na wahadle Kuźniecowa, które działa w ten sposób, że podczas ruchu wahała ostrze urządzenia dociśnięte jest do powierzchni badanego ciała i wywołuje jej ścieranie oraz tworzenie się proszku, a tym samym powstanie nowej powierzchni. Tłumie-

nie wahań jest tym silniejsze, im efekty obniżenia twardości przez cząsteczki powierzchniowo-aktywne są większe. Podobne doświadczenia polegające na tłumieniu wahań okresowych prowadził Wenstrem [7].

Pojęcie adsorpcyjnego obniżenia twardości ciał stałych w obecności substancji powierzchniowo-czynnych Rebinder wiąże z obniżeniem energii swobodnej powierzchni i z obniżeniem napięcia powierzchniowego na granicy dwóch stykających się ośrodków.

W procesie orientacji cząsteczek dipoli na granicy faz ciała stałego i cieczy następuje wiązanie centrów sił powierzchni siatki krystalicznej z cząsteczkami zaadsorbowanymi i w wyniku tego obniżenie pracy potrzebnej do powiększenia powierzchni granicznej ciecz - ciało stałe.

Rebinder zjawisko obniżenia twardości ciał stałych pod działaniem siły niszczącej w obecności substancji powierzchniowo-czynnych wyjaśnił w oparciu o teorię "mikropęknięć". Teoria ta mówi, że dla zniszczenia struktury ciała stałego w warunkach adsorpcji związków powierzchniowo-czynnych koniecznym jest pojawienie się na ich powierzchni małych, tzw. zarodnikowych mikroszczelin oraz ich wzrost w wyniku przenikania cząsteczek substancji powierzchniowo-czynnych aż do momentu zniszczenia struktury ciała stałego. Powierzchnie niektórych ciał stałych posiadają wiele pęknięć i załamania o charakterze mikroskopijnych szczelin. Mikroszczeliny te jak i nowe powstające w wyniku odkształceń mechanicznych mają zawsze kształt klina.

Na rys. 1 przedstawiono schemat rozzadającego działania cząsteczek związku powierzchniowo-czynnego w mikroszczelinach [8]. Substancja aktywna w postaci kropli lub cienkiej warstwy naniesiona jest na zewnętrzną powierzchnię ciała stałego. Po osiągnięciu określonego krytycznego poziomu naprężeń powstaje mikroszczelina, której długość

rośnie. Rozprzestrzenianie substancji w procesie wzrostu szczelin wg Smekala [9], Szczukina i Suma [8], związane jest głównie z następującymi mechanizmami:

- wpływaniem cieczy siłami kapilarnymi do wnętrza szczeliny od zewnętrznej powierzchni ciała (rys. 1, A),
- rozprzyskaniem się cieczy po powierzchni ścianek szczeliny (rys. 1, B),
- dyfuzją w pobliżu wierzchołka szczeliny (rys. 1, C),
- nieregularną dyfuzją w związku z różnymi defektami w strukturze w strefie zniszczenia (rys. 1, D).

Warstewki adsorpcyjne osadzone na ściankach mikropor i mikropełnięć ograniczają tendencję do wtórnego ich zamykania się po ustaniu siły niszczącej oraz wpływają aktywnie na proces wydłużania się pęknięcia przez działanie podobne do działania klina. Rebinder rozważania swoje potwierdził eksperymentalnie stwierdzając 20-60% wzrost efektywności mielenia skał przy zastosowaniu dodatków 0,01-0,1% różnych elektrolitów do wody będącej ośrodkiem kruszenia.

Frangiskos i Smith [10] w swoich badaniach nad wpływem roztworów elektrolitów na efektywność mielenia kwarcu i wapienia w laboratoryjnym młynku udarowym potwierdzili teorię Rebindera. Zauważyli oni, że polepszenie efektywności mielenia w ośrodkach ciekłych następuje tylko wówczas, gdy siła uderzeń zapewnia powstawanie na powierzchni kruszonych ciał mikropełnięć. W przypadku gdy siła uderzeń jest tak wysoka, że podział ziarn odbywa się bez powstawania mikropełnięć nie zaobserwowano wpływu ośrodka na efektywność mielenia.

2. Wpływ odczynników powierzchniowo-czynnych na mielenie ciał stałych na sucho i mokro

Próby zwiększenia intensywności mielenia ciał stałych w obecności substancji powierzchniowo-czynnych prowadzone są przez różnych badaczy i w różnych krajach na sucho i mokro.

W badaniach mielenia na sucho substancje powierzchniowo-czynne wprowadzane są do procesu w postaci gazów, par oraz przez zraszanie ciała stałego substancjami ciekłymi przed mieleniem. Przemysłowe zastosowanie znalazły odczynniki powierzchniowo-czynne głównie w suchym mieleniu cementu [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Jako dodatków używa się tu głównie związków organicznych w ilości około 0,1% w postaci par, co powoduje zwiększenie przepustowości technicznej młynów do 40%. Zaobserwowano, że odczynniki powodują wzrost intensywności mielenia tym wyższy, im cement jest drobniej mielony. Z tego powodu obecnie używa się głównie środków pomocniczych do mielenia w produkcji drobniej mielonych cementów o wysokiej wytrzymałości. Można zauważyć, że efektywność pomocniczych środków mielenia w przemysłowym mieleniu w młynach kulowych ogranicza się do redukcji adhezyjnych sił w materiale i zmniejszenia energii powierzchniowej świeżo utworzonej powierzchni dzięki warstewkom zaadsorbowanego związku, co prowadzi w konsekwencji do zahamowania tworzenia się aglomeratów i powłok na kulach i okładzinach. Jeżeli adsorpcja cząsteczek jest w trakcie całego cyklu mielenia wystarczająca do zapobieżenia aglomeracji cząstek, to wówczas następuje ciągły wzrost powierzchni mielonego materiału aż do ustalenia się jej wartości, co odpowiada warunkom kinetycznej równowagi pomiędzy procesem rozdrabniania a aglomeracji. Wydaje się, że proces zapobiegania zlepianiu się i aglomeracji drobnych cząstek nie należy jednak przypisywać efektowi Rebintera.

McMillan i Leja [17] badając wpływ par i cieczy na wytrzymałość szkła i tworzywa sztucznego zaobserwowali, że efekty obniżenia wytrzymałości mogą mieć miejsce w przypadku stosowania tylko takich par i cieczy, które dobrze zwilżają ciała stałe. Stwierdzili oni, że jedna trzecia pokrycia powierzchni szkła warstwą adsorbującej się pary wodnej lub acetonu wystarcza do zmniejszania wytrzymałości ciała o około 50%. Przy dalszym wzroście pokrycia powierzchni ciała stałego adsorbującą się parą nie zaobserwowano dalszego obniżenia wytrzymałości szkła.

W procesie mokrego mielenia ciał stałych przy zastosowaniu odczynników powierzchniowo-czynnych dodatki wprowadzane są do młynka w postaci wodnych roztworów lub mielenie odbywa się w ośrodkach ciekłych odczynników. Wzrost efektywności mielenia określony jest przez porównanie powierzchni właściwej [11, 12, 13, 18] lub wychodów najdrobniejszych klas [19, 20], materiału mielonego na sucho z mieleniem na mokro w obecności badanych odczynników. Wydaje się, że bardziej dokładnie odzwierciedla przebieg procesu mielenia krzywa składu ziarnowego niż wielkość powierzchni właściwej oraz że za pomocą zmian wychodu najdrobniejszych klas można przedstawić bardziej rzeczywiste zmiany intensywności mielenia.

Dane literaturowe wskazują, że wzrost intensywności mielenia jest zawsze wyższy przy pomiarach powierzchni właściwej mielonego materiału. Często wysoki, końcowy procentowy wzrost intensywności mielenia jest wynikiem podania rezultatów w umownych wielkościach [19, 21].

McMillan i Leja w cytowanej już pracy [17] zaobserwowali, że szkło zanurzone w wodzie posiada taką samą wytrzymałość jak w przypadku pokrycia jego powierzchni w jednej trzeciej parą wodną. Zatem cała zmiana wytrzymałości w badanym zakresie zachodzi przy adsorpcji par wody od $\Gamma = 0$ do $\Gamma = 1/3$ warstwy monomolekularnej. Dalsze zmiany pokrycia powierzchni nie wpływają już na zmianę wytrzy-

małości. Wpływ cząsteczek wody na procesy powierzchniowe jest tak wysoki, że efekt wywołany związkiem powierzchniowo-czynnym (stosowanym w formie roztworu wodnego) może być zbyt mały aby mógł być w ogóle zmierzony.

Niektórzy badacze twierdzą [17, 22], że woda jest najdoskonalszym odczynnikiem zmniejszającym wytrzymałość ciał stałych. Dlatego jedynie prawidłowym byłoby porównywanie wyników mielenia na mokro przy różnych stężeniach wodnego roztworu badanego związku. Przy takim porównywaniu wyników wzrost intensywności mielenia jest zawsze niższy a w niektórych przypadkach nawet ujemny.

W późniejszych pracach Rebintera [z Chodakowem [18, 23]] wysunięto również i inne przypuszczenia. Rozdrabiając w laboratoryjnym młynku wibracyjnym kwarc do koloidalnych rozmiarów cząstek stwierdzili oni, że następuje amorfizacja powierzchni kwarcu. Na podstawie osiągniętych wyników badań (strukturalnych i fizykochemicznych mielonych proszków oraz kinetyki mielenia) wykazano silny wpływ rodzaju ośrodka na grubość bezpostaciowej warstwy na mielonych ziarnach. W związku z tym wysunęli oni hipotezę, że działanie substancji powierzchniowo-czynnej polega na zmniejszeniu głębokości odkształceń plastycznych przez zwiększenie kruchości warstwy przypowierzchniowej, co prowadzi do zwiększenia efektywności mielenia, tym większego, im drobniejsze są cząstki mielonego materiału.

Westbrook [22] i jego współpracownicy [24, 25] prowadzili badania nad wpływem rodzaju środowiska na powierzchniową twardość pojedynczych kryształów chlorku srebra, fluorku litu, fluorytu, peryklazu i korundu za pomocą mikrotwardościomierza Vickersa. Wykazali oni, że środowisko może zwiększać jak i zmniejszać twardość, przy czym dominującą rolę w procesie odkształcenia odgrywa woda. Stwierdzili, że badane wpływy ograniczyły się do odkształceń w obszarze nie większym niż około 3 mikrony od wolnej powierzchni ciała stałego. Według nich zmiana twardości krysz-

tałów jonowych wynika z faktu, że między adsorbowanymi cząsteczkami wody a powierzchnią krystalicznego ciała o budowie jonowej dochodzi do silnej chemisorpcji.

Bukowiecki [20] na podstawie badań wpływu odczynników powierzchniowo-czynnych na efektywność mielenia aglomeratów żelaza twierdzi, że efektywność mokrego mielenia zależy od wypadkowego efektu działania sił tarcia w układzie zbiornika młynna, przy czym czynnikiem decydującym o wynikach jest tarcie panujące między elementami metalowymi młynna a mielonym materiałem. Wraz ze zmniejszeniem oporów tarcia zwiększa się efektywność mielenia. Grzymek, Gustaw i Ostap [12, 13] zauważyli jednak, że dodatek odczynników o dobrych właściwościach smarujących może obniżyć efekt mielenia ze względu na poślizg elementów mielących o ściany zbiornika młynna.

Efekt dodatku substancji powierzchniowo-czynnych do procesu mielenia ciał stałych zależy od ilości dodatku w stosunku do mielonego materiału [10, 11, 13, 18, 19, 23, 26]. Ilość ta zależy od rodzaju dodatku i rodzaju mielonego ciała stałego, jednak zawsze występuje maksimum efektywnego dodatku substancji powierzchniowo-czynnej. Bardzo dokładnie analizowali to zagadnienie Rebinder i Chodakow [18, 23] na przykładzie mielenia kwarcu z różnymi ilościami wody. Autorzy stwierdzili wyraźne dwa maksima efektywności mielenia. Pierwsze uzyskane w zakresie dodatku wody 0-1% w stosunku do mielonego materiału jest wynikiem stopniowego pokrywania kwarcu monomolekularnymi warstwami wody. Zmniejszenie efektywności w zakresie 2-30% wody związane jest z tworzeniem koagulacyjnych struktur, złożonych z cząsteczek kwarcu połączonych ze sobą warstewkami wody grubości odpowiadającej 5-10 monomolekularnych warstewek. Dalszy wzrost zawartości wody prowadzi dzięki zanikaniu struktur koagulacyjnych do polepszenia intensywności mielenia, która ustala się przy grubości warstewki wody w zakresie mielenia na mokro.

stalicznej prowadzący przy zwiększonym obciążeniu do zniszczenia ciała. Idealnie kruche ciało stałe nie może ulec odkształceniu trwałemu. Przełamuje się ono skoro tylko przyłożona siła przekracza wytrzymałość odkształcenia sprężystego. W tym przypadku przełamanie zawsze rozpoczyna się od uprzednio istniejących pęknięć lub defektów. Odkształcenie trwałe zależy nie tylko od rodzaju materiału poddawanego deformacji, lecz również od czasu działania siły. Im wolniejszemu działaniu siły poddane jest ciało stałe i im dłużej trwa jego działanie, tym większy jest stopień odkształcenia trwałego.

Locher i Seebach [16] stwierdzają, że warstwy adsorpcyjne związków powierzchniowo-czynnych wpływają głównie na wielkość odkształceń trwałych, czyli na prędkość pęknięcia. Według nich wpływ warstw adsorpcyjnych na wytrzymałość ciał stałych ma miejsce tylko w przypadku ciał plastycznych. Natomiast w przypadku ciał stałych kruchych nie stwierdzono wpływu adsorbujących się związków na przebieg pęknięcia. Z badań tych wynika więc, że efekt zwiększenia intensywności mielenia ciał stałych w obecności związków powierzchniowo-czynnych może mieć miejsce tylko w przypadku występowania odkształceń trwałych czyli przy mieleniu ciał plastycznych. W przypadku mielenia ciał stałych kruchych efekt ten nie może mieć miejsca.

W przemysłowych młynach kulowych występują krótkotrwałe naprężenia powodowane uderzeniami kul i gwałtowne zmiany odkształceń. W związku z tym, że w urządzeniu tym w materiale mielonym zbudowanym z różnych minerałów, nie obserwuje się zjawiska deformacji plastycznej, więc prawdopodobnie wpływ efektu Rebintera jest znikomy.

Istotny wpływ na zwiększenie efektywności kruszenia ciał stałych w obecności odczynników powierzchniowo-czynnych ma również czas kontaktowania się adsorbenta z substancją adsorbowaną [8, 21, 27, 28]. Efekt intensywności mielenia zależy od wielkości adsorpcji w czasie, przy czym w pierwszym okresie jest to adsorpcja największa i wpływ substancji jest widoczny natychmiast. Piercow, Sinewicz i Szczukin [27] twierdzą, że w odróżnieniu od ciał polikrystalicznych w monokryształach efekt obniżenia twardości ciała stałego nie otrzymuje się zaraz po skontaktowaniu ziarna z ośrodkiem tylko po kilku godzinach przebywania tych ciał w roztworze nasyconym lub jego parach, a Beyer [21], że po kilku minutach.

Wielu badaczy podkreśla również, że rodzaj dodawanego odczynnika oraz jego budowa strukturalna ma ogromny wpływ na wielkość podwyższenia efektywności rozdrabiania w obecności tych odczynników [11, 12, 13, 18, 19, 21, 23, 28, 29]. W sposób istotny na wyniki badań wpływają również parametry pracy młyna [10, 11, 12, 13, 16].

3. Efekt Rebintera a podstawy mechanizmu rozdrabiania

Ciało stałe poddane obciążeniu mechanicznemu ulega deformacji. Ze względu na przebieg tej deformacji i własności mechaniczne rozróżniamy ciała stałe idealnie kruche i plastyczne. Deformacja ciał idealnie kruchych zachodzi w dwóch stadiach: pierwszym odznaczającym się odkształceniami sprężystymi i drugim, w którym na skutek przekroczenia wytrzymałości mechanicznej następuje skruszenie, ścięcie lub rozerwanie ciała. W deformacji ciał plastycznych stadium sprężystości oddzielone jest od stadium przekłamania okresem odkształceń plastycznych, w którym w wyniku zmian strukturalnych dochodzi do odkształcenia trwałego. Odkształcenie trwałe daje się rozpoznać poprzez dyslokację tj. poprzez poślizg typowy dla danej siatki kry-

4. Zestawienie wyników badań efektywności mielenia ciał stałych przy zastosowaniu różnych dodatków wg danych literaturowych

W celu dokładnego prześledzenia literaturowych wyników badań nad wpływem dodatków na mielenie ciał stałych, ciekawsze wyniki zebrano w tablicy 1.

Podane w tablicy 1 wyniki mielenia wskazują, że stosowanie związków chemicznych w procesie mielenia może zwiększyć intensywność tego procesu. Widać, że rodzaj kruszonego materiału nie wpływa na występowanie efektu tylko na jego wartość. Wskazują na to różne rodzaje surowców użytych do doświadczeń: kwarc, kwarcyt, kalcyt, wapień, kliniker, antracyt, ruda żelaza hematytowo-kwarcowa, szkło, aglomerowany proszek żelaza.

Na wartość efektu podwyższenia intensywności mielenia w obecności substancji powierzchniowo-czynnych w decydujący sposób wpływa również rodzaj i ilość dodatku, które bezpośrednio zależą od rodzaju kruszonego materiału. Z przytoczonych danych wynika, że dla podwyższenia efektywności mielenia potrzebna jest niewielka ilość odczynnika.

Przedstawione w tablicy 1 wyniki wskazują, że rodzaj użytego do mielenia urządzenia (laboratoryjny młyn kulowy, prętowy, wibracyjny, udarowy i przemysłowy młyn kulowy) nie wpływa w istotny sposób na wartość efektu wprowadzenia dodatku z tym, że przy mieleniu w młynie kulowym [12, 13] i udarowym [10] bardzo ważny jest dobór prędkości obrotowej bębna i części mielących. Efektywność mielenia przy stosowaniu dodatków wzrasta z reguły o kilka do kilkudziesięciu procent, a przy mieleniu bardzo intensywnym do wielkości ziarn koloidalnych efektywność ta może być większa nawet o kilkaset procent. Porównując przytoczone w tablicy 1 wzrosty efektywności mielenia w wyniku najkorzystniejszej ilości dodatku, popełniamy pewien błąd, ze względu na różne sposoby określania tej efektywności.

Zestawienie wyników badań efektywności mielenia ciał stałych przy zastosowaniu różnych dodatków wg danych literaturowych

Autor	Rodzaj młyna	Rodzaj mielnego materiału	Rodzaj dodatku do mielenia	Sposób określenia efektywności mielenia	Wzrost efektywności w wyniku najkorzystniejszej ilości dodatku	Literatura
1	2	3	4	5	6	7
Rebinder Chodakow	lab. młyn wiracyjny	kwarc	bez dodatku woda 1% alkohol etylowy 2% trójetanoloamina kwas olejowy	pomiar powierzchni wierzchni właściwej	- 170% 230% 250% 53%	[18]
Wozniak, Danczuk	lab. młyn kulowy	kwarcyt	woda peptyzator	wychód ziarn 0,088 mm	- 75%	[19]
Frangiasos Smith	lab. młyn udarowy 240 uders. na min.	wapien kwarc	50% wody 50% wodnego r-ru NaOH 50% wodnego r-ru Na ₂ CO ₅ 50% wody 50% wodnego r-ru CuSO ₄ 50% wodnego r-ru AlCl ₃	pomiar powierzchni właściwej	- 46% 46% - 23% 24%	10

1	2	3	4	5	6	7
Grzynek, Gustaw, Ostap	lab. młyn kulowy	klinker	bez dodatku kwas olejowy 0,1% woda 0,1% kwasy naftosulfonowe 0,2% bez dodatku woda 0,05% trójetanolamina 0,1% kwasy naftosulfono- we 0,1% bez dodatku woda 0,03% trójetanolamina 0,1% glikol etylenowy 0,05%	pomiar po- wierzchni właściwej	- 230% 280% 300% - 15% 25% 14% - bez wpływu 11% 25%	[11], [12], [13],
Polferow Kotelnikow i inni	przem. młyn kulowy	węgiel kamienny	H ₂ O + alkilo- sulfoniany	wydajność młyna, roz- chód ener- gii	26-30%	[27]
Bukowiecki	lab. młyn kulowy	aglomerowa- ny proszek żelaza	bez dodatku woda destylowana alkohol etylowy H ₂ O + alkohol etyl. alkohol n-amyłowy H ₂ O + alkohol n-amyłowy	wychód ziarn 0,037 mm	146% 61% 177% 177% 223%	[20]
Malati, Yosef, Arafa	lab. młyn prętowy	ruda hematy- towa-kwarcowa	woda woda o pH = 2	pomiar pow. właściwej	-	[30]

5. Podsumowanie przeglądu literaturowego

Przeprowadzona analiza danych literaturowych nasuwa wnioski, że liczna grupa badaczy zajmujących się wpływem substancji powierzchniowo-czynnych na proces mielenia ciał stałych czasem pochopnie i niesłusznie całe zmiany intensywności mielenia przypisuje efektowi Rebintera. Nie można procesów aglomeracji, peptyzacji, zlepiania lub koagulacji przypisywać efektowi Rebintera. Błąd ten może wynikać z niezbyt dokładnego i mało precyzyjnego zdefiniowania tego efektu. W związku z tym, że budowa ciał stałych, mechanizm ich kruszenia oraz proces samego mielenia są zagadnieniami skomplikowanymi i do końca nie zbadanymi, może się nawet w przyszłości okazać, że zmiany intensywności mielenia w obecności substancji powierzchniowo-czynnych, tylko w małym stopniu są wynikiem efektu Rebintera. Tak np. zmiana intensywności mielenia może być wywołana dyspergowaniem i niedopuszczaniem do wtórnego zlepiania się i zbrylania materiału już rozdrobionego. W przypadku mielenia na sucho, wpływ par - a w tym szczególnie wody - wydaje się rzeczywiście mieć istotne znaczenie w procesie rozdrabniania. Przy mieleniu na mokro aktywność wody jest tak wysoka, że zwykle uniemożliwia uchwycenie wpływu rozpuszczonego w niej związku powierzchniowo-czynnego. Dlatego celowym jest prowadzenie dalszych badań nad uściśleniem podstawowych pojęć w tego rodzaju badaniach.

6. Wyniki pomiarów własnych i ich omówienie

Założeniem doświadczeń było przeanalizowanie wpływu odczynników flotacyjnych na intensywność mielenia kwarcu w laboratoryjnym młynku kulowym.

Do badań wybrano kwarc, który jest minerałem dobrze opisanym w literaturze, a jednocześnie bardzo często występuje jako główny składnik utrudniający mielenie rud. Zastosowano kwarc żyłowy pochodzący z Gór Izerskich, ze

środkowej ich części o najwyższej czystości i o największej procentowej zawartości SiO_2 . Analizy chemiczne wykazały zawartość SiO_2 w granicach 98,25-99,70%, reszta to Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz ślady TiO_2 , CaO i MgO . Próbka kwarcu została rozdrobiona trójstopniowo w dwóch laboratoryjnych kruszarkach szczękowych i laboratoryjnej kruszarce młotkowej. Ze skruszonego kwarcu wydzielono na sitach klasę 15-0,5 mm, która stanowiła materiał do badań mielenia w laboratoryjnym młynku kulowym.

Młynek, w którym prowadzono doświadczenia wykonany był z porcelany i charakteryzował się następującymi wielkościami: średnica 145 mm, wysokość 225 mm, objętość 2 l, liczba obrotów 90 min^{-1} , średnica kulek porcelanowych 20 mm. Jednorazowe doświadczenie prowadzono z próbką o ciężarze 200 g. Produkty mielenia po każdym doświadczeniu przesiewano na laboratoryjnych sitach i sporządzano krzywe składu ziarnowego, z których określano intensywność mielenia. W doświadczeniach stosowano stały czas mielenia wynoszący 20 minut.

W pierwszych doświadczeniach badano wpływ różnych ilości wody destylowanej na mielenie kwarcu. Z wyników tych doświadczeń podanych na rys. 1 widać, że już przy niewielkim dodatku wody wychód ziarn najdrobniejszych rośnie osiągając maksimum w zakresie 20-33% wody w stosunku do mielonej masy.

Wyniki mielenia kwarcu przy różnych ilościach wody destylowanej potwierdzają znaną zasadę, że utrzymanie właściwej gęstości mielonej nadawy jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na prawidłową pracę młyna. Wzrost intensywności mielenia przy zwiększaniu koncentracji wody od 0 do 20% jest wynikiem zmniejszania się lepkości ośrodka. Gwałtowne zmniejszanie się intensywności mielenia przy ilościach wody większych od 30% związane jest ze zmianą własności środowiska oraz zmianą charakte-

ru pracy młyna. Im większa ilość wody, tym większe rozproszenie ziarn materiału w wodzie oraz mniejsze prawdopodobieństwo uderzenia ziarn przez kulę. W młynie napełnionym dużą ilością wody spadające kule uderzają najpierw o powierzchnię cieczy wytracając swoją prędkość, a następnie uderzają ze zmniejszoną energią o ziarna mielonego materiału.

W roli odczynników powierzchniowo-czynnych użyto w badaniach olejan sodu i siarczan laurynowy sodu. Mieląc kwarc w wodnych roztworach tych odczynników o stężeniach 10^{-5} do 10^{-2} mol/l przy pH naturalnym równym około 5,5 nie zaobserwowano wpływu badanych odczynników na intensywność mielenia w zakresie od 10^{-5} do 10^{-3} mol/l. Wyższe dodatki tych odczynników nawet obniżały efektywność mielenia w porównaniu z rozdrabianiem bez dodatku odczynników. Wprowadzając w doświadczeniach różne ilości siarczanu miedzi (100-1000 g/t) w celu zaktywizowania jonami Cu^{++} adsorpcji tych odczynników na kwarcu, nie stwierdzono wzrostu efektywności mielenia.

Kolejne doświadczenia poświęcono analizie wpływu pH na intensywność mielenia kwarcu w wodzie destylowanej. Wyniki tych doświadczeń podane na rys. 3 wskazują, że intensywność mielenia rośnie od pH kwaśnego do zasadowego. Dodatek olejanu sodu, siarczanu laurynowego sodu jak i siarczanu miedzi powoduje nieznaczne zmniejszenie intensywności mielenia kwarcu w porównaniu z rozdrabianiem w wodzie, jednak przebieg zależności intensywności mielenia od wartości pH pozostaje dalej bez zmian, tzn. rośnie wraz ze wzrostem pH.

Wzrost intensywności mielenia kwarcu wraz ze wzrostem pH można wytłumaczyć przy założeniu, że im materiał posiada większą twardość, tym jest trudniej rozdrabialny. Z literatury wiadomo [31], że wartość potencjału ξ dla kwarcu równa jest zero w pobliżu pH 2, a następnie rośnie

wraz ze wzrostem pH. Rebinder i Wenstrem [32] podają, że twardość ciał stałych jest największa dla powierzchni, które nie mają ładunku elektrycznego, czyli kwarc powinien być najtrudniej rozdrabialny w zakresie pH kwaśnego, co jest zgodne z otrzymanymi wynikami.

Na rys. 4 i 5 podano wyniki mielenia kwarcu w wodnych roztworach olejanu sodu ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) i siarczanu miedzi (300 g/t) oraz siarczanu laurynowego sodu ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) i siarczanu miedzi (300 g/t) w porównaniu z wynikami rozdrabiania kwarcu w wodzie destylowanej w zależności od pH. Z rysunków tych widać, że użyte w doświadczeniach odczynniki zwiększają wychód klasy poniżej 0,5 mm o 2 do 3% w zakresie pH 5,5-7,0.

Pozytywny wpływ olejanu sodu i siarczanu laurynowego sodu w obecności jonów Cu^{++} na intensywność procesu mielenia kwarcu w zakresie pH 5,5-7,0 można wytłumaczyć podobnie jak w przypadku depresji flotacji kwarcu jonami miedzi. Iskra [31] podaje, że jony Cu^{++} w zakresie pH 5,0-6,5 aktywują flotację kwarcu przy użyciu olejanu sodu. Przez analogię można przypuszczać, że zwiększenie intensywności mielenia nastąpiło więc w wyniku adsorpcyjnego obniżenia twardości kwarcu, czyli było wynikiem działania efektu Rebintera. Oczywiście jest to tylko hipoteza, ponieważ zmiana intensywności mielenia mogła być również spowodowana efektami wtórnymi wywołanymi przez adsorpcję.

Przeprowadzone badania wskazują, że intensywność mielenia kwarcu może być zwiększona lub obniżona przez wprowadzenie odczynników flotacyjnych. Otrzymane wyniki doświadczeń wskazują, że wpływ odczynników flotacyjnych na proces mielenia na mokro może być stwierdzony w prostych doświadczeniach w młynkach kulowych, jest to jednak efekt niewielki, wahający się w granicach 2-3% (podwyższenie wychodu klasy -0,5 mm).

Wyniki otrzymane w doświadczeniach wykonanych w młynku kulowym mogą również świadczyć o tym, że zjawisko deformacji plastycznej nie może być całkowicie wykluczone z mechanizmu rozdrabiania w takich urządzeniach.

Mając na uwadze, że obecnie w świecie kruszy się około 9 miliardów ton różnych użytecznych surowców do wielkości ziarn flotacyjnych a operacja rozdrabiania jest najdroższą w przeróbce rud i w przybliżeniu równa jest sumie kosztów pozostałych operacji, nawet niewielki wzrost intensywności rozdrabiania może przynieść gospodarce ogromne oszczędności. Dlatego problem zwiększenia intensywności rozdrabiania przy pomocy odczynników powierzchniowych powinien być przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

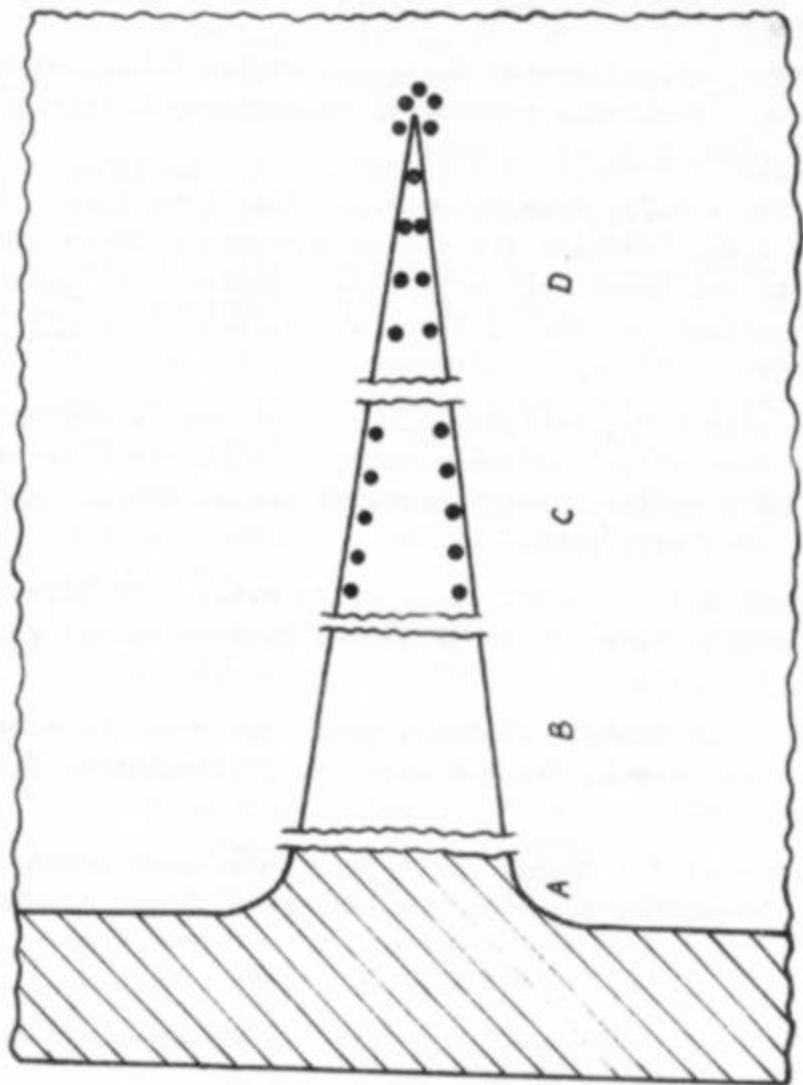
1. Pudło W.: Niektóre własności funkcji charakteryzujących proces mielenia w młynach kulowych. Zeszyty Naukowe AGH, z. 11, 1967.
2. Czeczot H.: Przeróbka mechaniczna użytecznych ciał kopalnych, cz. I, t. I, Kraków 1930.
3. Czarkowski H.: Przeróbka rud. WGH Katowice, 1958.
4. Rebinder P.A.: Powerchnostno-aktiwnije weszczestwa i ich primenenie. Chimizheskaja nauka i promyszlennost, 4, 554, 1959.
5. Rebinder P.A., Srajner A., Zigac K.P.: Hardness reducers in drilling. AN SSSR, Moskwa 1944. Tłum.: Council for Scientific and Industrial Research, Melbourne 1948.
6. Rebinder P.A.: Jubilejnyj sbornik poswjaszczennyj tridcatiletiju wielikoj oktiabrskoj rewolucji. Izd. AN SSSR Moskwa 1947.

7. Wenstrem E.K.: Adsorbirujuszczesja wieszczestwa kak poniziteli twardosti chrupkich tież. Kolloidnyj žurnał, 14, 297, 1952.
8. Szczukin E.D., Sum B.D.: Rol procesow rasprostraneni-ja adsorpcjonno-aktywnej sredy po powerchnosti twerdych tież w projawlenii adsorpcjonno-go poniżenija. Powierchnostnaja difuzija i rastiekanie. Nauka, Moskwa 1969.
9. Petrys T.: Efekt Rebindera. Wiadomości chemiczne - 16, 433, 1962.
10. Frangiskos A.Z., Smith H.G.: Effect of surface active agents on comminution. Progress in Mineral Dressing. Transactions of the International Mineral Dressing Congress, Stockholm 1957. Wyd. Stockholm 1958.
11. Grzymek J., Gustaw K., Ostap K.: Wpływ dodatków powierzchniowo-czynnych na proces mielenia klinkru portlandzkiego. Cement-Wapno-Gips, rok XX/XXXII, Nr 1, 1, 1965.
12. Grzymek J., Gustaw K., Ostap K.: Intensyfikacja procesu mielenia klinkru portlandzkiego przy użyciu dodatków powierzchniowo-czynnych. Cement-Wapno-Gips, XXI/XXXIII, Nr 11, 297, 1966.
13. Grzymek J., Gustaw K., Ostap K.: Wpływ substancji powierzchniowo-czynnych na proces rozdrabniania ciał stałych o różnej budowie strukturalnej. Cement-Wapno-Gips, XXIV/XXXVI, Nr 7-8, 204, 1969.
14. Scheibe W., Daliman W., Rosenbaum A.: Einige Untersuchungen über die Auswahl von Mahlhilfsmitteln. Silikattechnik, 21, 11, 1970.
15. Kukolew G.W., Piwen I.J., Zaika R.G., Minkow D.W., Winogradowa L.W., Makarowa T.S.: Uskorenie pomoża techniczeskogo glinozema pod wlijanjem kremnij organi-

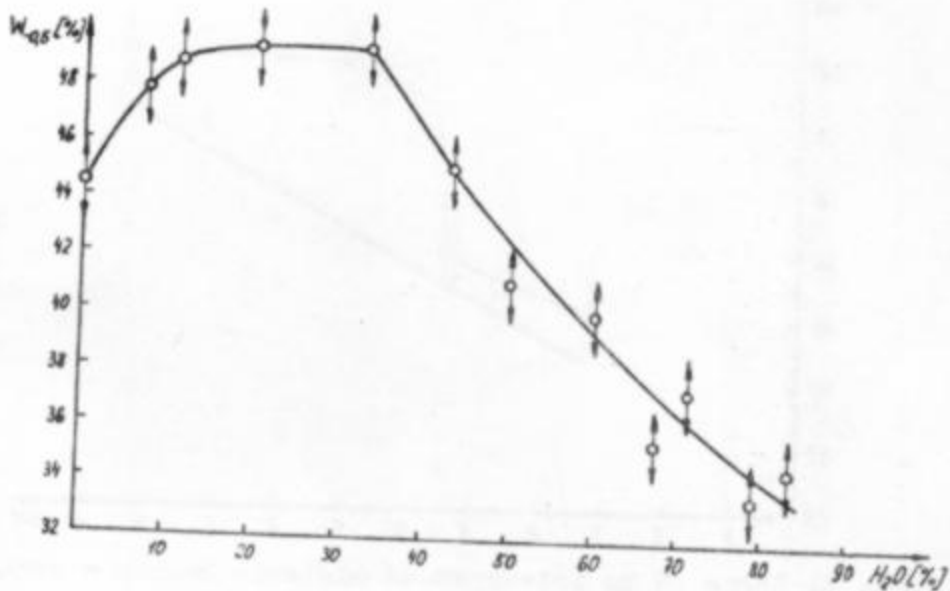
czeskich powierzchniowoaktywnych wieszczestw. Ognieupory, 33, Nr 8, 1, 1968.

16. Locher F.W., v. Seebach H.M.: Influence of Adsorption on Industrial Grinding, Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, 11, Nr 2, 190, 1972.
17. McMillan R.F.G., Leja J.: Environment - assisted fracture of brittle solids. Manuskrypt.
18. Rebinder P.A., Chodakow G.S.: Feinmahlung von Quarz. Silikattechnik, 13, 200, 1962.
19. Wozniak L.P., Danczuk J.M.: Wlijanie powierzchniowoaktywnych wieszczestw na tonkoje izmielczenie kwarcita. Ognieupory, 34, Nr 8, 16, 1969.
20. Bukowiecki J.: Badanie procesu dynamicznego mielenia żelaza w ośrodku ciekłym. Praca doktorska. AGH Kraków, 1972.
21. Beyer G.: Vliv kapalných látek při rozpojování v kulových mlýnech. Rudy, Nr 7-8, 296, 1964.
22. Westbrook J.H.: Some Effects of Adsorbed Water on the Plastic Deformation of Non-metallic solids. Environment-Sensitive Mechanical Behaviour, Metallurgical Society Conferences 35, 247, 1966.
23. Chodakow G.S., Rebinder P.A.: O mechanizme izmelczeniya kwarcia w powierzchniowo-aktywnych sredach. Kolloidnyj žurnał, 23, 482, 1961.
24. Hanneman R.E., Westbrook J.H.: Effects of Adsorption on the Indentation Deformation of Non-metallic Solids. Philosophical Magazine, 18, Nr 151, 73, 1968.
25. Westbrook J.H., Jorgensen P.J.: Effects of Water Desorption on Indentation Micronardness Anisotropy in Minerals. The American Mineralogist, 53, 1899, 1968.

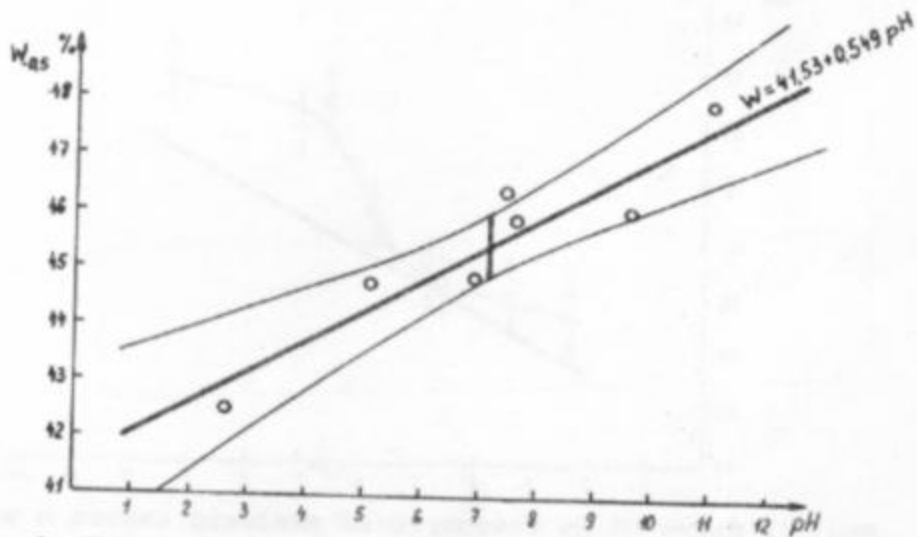
26. Abdel Fattah W.I., Boulos T.R., Youseff A.A., Gad M.: The Influence of Additives on the Grinding of γ -Alumina for the Production of High Alumina Ceramics. Powder Technology, 3, 72, 1969/70.
27. Percow N.W., Sinewicz E.A., Szczukin E.D.: Adsorbionnoe poniżenie proczności molekularnych krystalłów. DAN SSSR, 179, 633, 1968.
28. Polferow K.J., Kotelnikow B.P., Kuleszowa J.A., Wołkow J.M., Rebinder P.A.: Adsorpcjonnoe poniżenie proczności pri ismełczeni antracita i kamiennego uglej w usłowjach powyszenoj temperatury. DAN SSSR, 199, 890, 1971.
29. Szczukin E.D., Rebinder P.A.: Obrazowanie nowych powernostej pri deformirowanii i razruszenii twerdogo tieża w powierzchnostno-aktiwnoj srede. Kolloidnyj Żurnał, 20, 645, 1958.
30. Malati M.A., Youseff A.A., Arafa M.A.: The Effect of Flotation Reagents on Grinding, Powder Technology, 2, 21, 1968/69.
31. Iskra J.: Badania flotacji przy użyciu związków krzemooorganicznych. Praca doktorska, Politechnika Śląska 1969.
32. Laskowski J.: Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1969.



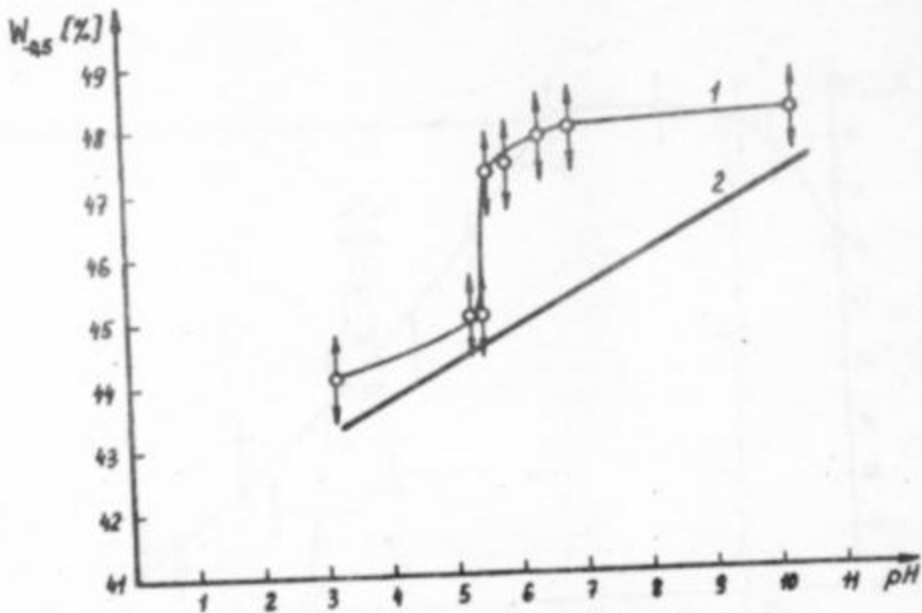
Rys. 1. Schemat rozsadzającego działania cząstek powierzchniowo-czynnego związku w mikroszczelinach
(A, B, C, D - oznaczenia jak w tekście)



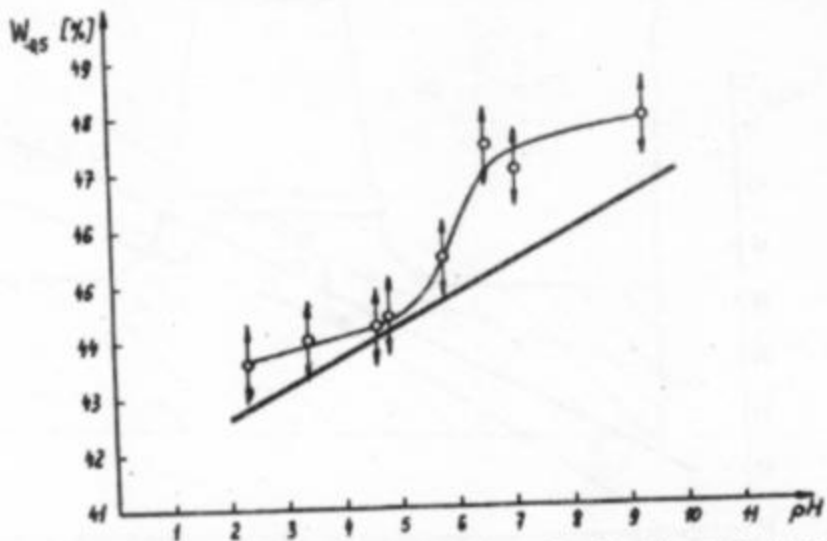
Rys. 2. Wpływ różnych ilości wody destylowanej na mienie kwarcu



Rys. 3. Wpływ pH na intensywność mienia kwarcu w wodzie destylowanej



Rys. 4. Wpływ pH na intensywność mielenia kwarcu w wodnym roztworze $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l olejanu sodu i 300 g/t siarczanu miedzi (1) i w wodzie destylowanej (2)



Rys. 5. Wpływ pH na intensywność mielenia kwarcu w wodnym roztworze $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l siarczanu laurynowego sodu i 300 g/t siarczanu miedzi (1) i w wodzie destylowanej (2)