

Fakulteta za Naravoslovje
in tehnologijo - Lj., MTSOFT II
A S S A D E L I I

FAKULTETA ZA NARAVOSLOVJE IN TEHNOLOGIJO
V LJUBLJANI
ODDELEK ZA MONTANISTIKO

DOKTORSKA DISERTACIJA

UTICAJ SREDSTAVA (ELEKTROLITA I FLOKULANATA) NA
BRZINU TALOŽENJA TVRDIH ČESTICA U TEKUĆINAMA

DIPL. ING. MOCHAMAD KUSNA



adresat
M. Kusna

Ljubljana 1965

J U G O S L A V I J A

II 196324

II 196324

ПАКУТЕТА ЗА НАРАСЛОВАЕ ИН ТЕХНОЛОГИЈО
А ЈУНДИНА
ОДДЕЛКА ЗА МОНТАЖИКО

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

УТИЦАЈ СРЕДСТВА (КЛЕКТРОНИКА И ПРОКУЛАМНА) НА
РЕЗИУН ТАЛОГИЈА ТАРИН ГЕНТИЦА У ТЕХНОГИЈАМА

ДИПЛ. ИНГ. МОХАМЕД КУСИЋ



02349/1966

Технолошка 1966

СУДОСЛАВИЈА

S A D R Ž A J

Uvod	Str. 1
I. deo	
I. Teorija sedimentacije	2
II. Suspenzija i koloidalnost uopšte	8
III. Problem uticaja duplog sloja, koji postaje ravnotežni ili flokulacijski proces na suspenziju solova	10
IV. Električke pojave na razdvojnim površinama	14
V. Difuzni ili Gouyev sloj	15
VI. Sternov model duplog sloja i ostali primeri	16
VII. Kritički zeta potencijal	19
VIII. Ravnoteža odbojnih i privlačnih sila kod približanja čestica	20
IX. Sumiranje odbaja i privlačnosti	21
X. Čista kriva međusobnog upliva i stabilnost sola	22
II. deo	
XI. Uzorci za sve eksperimente su sledeći	26
XII. Mikroskopski izgled uzorka	28
XIII. Sedimentacijske analize po metodi aerometra	32
XIV. Uticaj elektrolita na proces sedimentacije	36
XV. Uticaj polimera na proces sedimentacije	73
XVI. Uticaj reagenata na proces sedimentiranja dva suspenzoida	97
XVII. Uticaj organskih reagenata na proces sedimentiranja sa destiliranim vodom	106
XVIII. Uticaj reagenata sedipura AD-4 na proces sedimentiranja sa destiliranim vodom	114
XIX. Uticaj reagenata separana-2610 na proces sedimentacije sa destiliranim vodom	115
XX. Površinski napon	125
XXI. Zaključci	131
XXII. Literatura	134

U V O D

Sedimentiranje čvrstih delića može biti u tekućini bez reagenta ili sa reagentom. Ako su upotrebљeni reagenti za flokulaciju, prva svrha tih jeste da oblikuju flokule koje zbog povećane mase brzo padaju.

Proces sedimentiranja pojavljuje se svugde, u vazduhu i u tečnostima, ali ovde govorimo samo o sedimentaciji u tečnostima, gde čvrsti delići u faznom sistemu tečno-čvrsto padnu na dno ako je njih specifična težina veća kao specifična težina medija. Usledanje prouzrokuju gravitacijske sile, koje dejstvuju na delice.

Kod naših opita upotrebljavali smo uzorke u granulaciji -0,05 mm, zato u toj granulaciji važi Stokesov zakon o padanju čestica.

Na proces sedimentacije utiču razlike u temperaturi i oblika čestica. Predloženu studiju o sedimentaciji radio sam kod normalne temperature i za okrugla zrna.

U rudarstvu proces sedimentacije u većini primera vrši se u zgušnjivaču. Samo zgušnjavanja obično delimo na četiri zone i to: zona slobodnog taloženja, konstantnog, kompresiona i zona sabijanja.

Sistem u kojem su pomešane tekuća i čvrsta faza je u energetsko metastabilnom položaju. Zbog toga taj sistem teži, da se sedimentira specifično teža čvrsta faza na najnižem nivoju ovoga sistema.

Za ubrzanje sedimentacije dodaje se različite flokulante, koji stvaraju flokule. Taj proces je rezultat dviju sila: silu koju pokušava prouzrokovati sudare delića time, da van der Waalsove sile održavaju čestice skupa ako su sile dovoljno jake, imenujemo Brownovo kretanje.

Druga sila prouzrokuje efekat odboja koji pokušava zbog električnog potencijala (zeta potencijal) sprečiti kontakt čestica. Proses flokulacija može se postići smanjenjem zeta potencijala, koji pokušava održavati čestice odvojeno.

I. D E O

I. TEORIJA SEDIMENTACIJE

Poznajemo redke i guste pulpe što zavisi od koncentracije čvrste faze u tečnosti.

1. Redke pulpe su one sa niskom koncentracijom čvrste materije. U takvim pulpama svaka čestica više ili manje useđa se sama po sebi bez nepotrebnog uticaja susednih čestica.
2. U gustim pulpama zbog visoke koncentracije svaku česticu mnogo ometaju susedne čestice.

Ad 1. Čvrsta čestica u suspenziji pokušava sedimentirati, ako je njezina specifična težina veća nego je specifična težina suspenzije. Taloženje nastupa zbog gravitacione sile, koja djeluje na česticu. Ovoj sili, koja prouzrokuje, da se čestica taloži, djeluju suprotno dve dodatne sile:

a/ Efekt potiska, koji nastupa zbog istisnute tekućine po čestici.

b/ Frikcioni otpor prema gibanju čestice u tekućini.

Radi toga je brzina, kojom se čestica taloži, zavisna od promenljivaka koje određuju relativnu veličinu svake od tih sila. Za neku datu česticu torne sile, koje se odupiru uselanju rastu sa brzinom.

Frikcionala otpornost raste sa ubrzavanjem čestica. Konačno postiće se brzina, kod koje su sile trenja jednake silama teže. Kad se postigne ova tačka, brzina sedimentirajuće se čestice postaje konstantna. Ova konačna, maksimalna brzina ovisi o zrnatosti, obliku i specifičnoj težini čestice, kao i o specifičnoj težini i viskoznosti tekućine.

Zbog jednostavnosti studiranja zavisnosti ovih promenljivih parametra obično priuzme se, da je oblika čestica sferična, te da se sedimentuje u nestisljivoj tekućini pod uticajem

sila ravnomernog gravitacionog polja. Za rešenje zavisnosti izmedju promenljivih parametra, koje sudjeluju u mehanizmu sedimentiranja može se upotrebiti dimenzionalna analiza.

Otpor trenja Fr (hidravlični otpor) zrna okruglog oblika pri padanju u mirnoj stojeci tekućini zavisi od četiri međusobno nezavisnih faktora i to od: viskoznosti i specifične težine tekućine te promera i brzine čestice. Pamtiti moramo, da u tome nije obuhvaćen otpor radi potiska. Pomoću dimenzijonalne analize možemo dobiti sledeću empiričnu jednačinu:

$$Fr = k v^2 d^2 \delta (dv \delta / u)^{-z} \quad 1)$$

Faktor $Fr/k v^2 d^2 \delta$ funkcija je Reynoldsovog broja sedimentirajuće se čestice te ga obično nazivamo koeficijentom otpora C_d .

Fr = sila trenja, koja se odupire sedimentaciji čestice

k = konstanta

d = prečnik čestice

v = brzina, kod koje se čestice sedimentuju

δ = gustina sredine

u = viskoznost čiste tekućine

z = eksponent.

Sila koja prouzrokuje, da se čestica sedimentuje je razlika izmedju težine istisnutne tekućine i težine čestice. Kad se jednom postigne konačnu brzinu taloženja, mora biti ova sila ubrzavanja F_a jednaka sili otpora Fr

$$Fr = F_a = (\pi d^3 g)(\gamma - \delta) / 6 \quad 2)$$

Ako stavimo jednačinu 2) u jednačinu 1) dobijemo:

$$C_d = \frac{\pi d g}{6kv^2} \frac{(\gamma - \delta)}{\delta} \quad 3)$$

Hidravlični otpor računamo po Newton-u, Stokesu i Allenu i ostalim autorima. Po newton-u je hidravlični otpor jednak:

$$Fr = \frac{C_d \cdot A \cdot \delta \cdot v^2}{2} = \frac{(C_d \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \delta \cdot v^2)}{8} \quad 4)$$

Ako izenačimo jednačinu 4) i 2) dobijemo:

$$Cd = \frac{4 \cdot d \cdot g}{3 \cdot v^2} \cdot \frac{(\gamma - \delta)}{\delta} \quad 5)$$

Kada je ubrzanje jednako nuli - onda nastupa konačna padalna brzina v_0 koja je konstantna.

$$v_0 = \left[\frac{4 \cdot d \cdot g}{3 \cdot Cd} \cdot x \frac{(\gamma - \delta)}{\delta} \right]^{0,5} \quad 6)$$

γ = gustina čvrste čestice

g = gravitaciono ubrzanje

A = površina taložnika

v_0 = konačna brzina taloženja

F_a = sila, koja pokušava ubrzati taloženje čestica.

Jednačinom 6) koju često nazivamo Newtonov zakon izražena je konačna brzina taloženja čestice s izrazima promenljivog faktora Cd.

Za upotrebu jednačine 6) mera se poznavati vrednost faktora Cd. Kao što je bilo već ranije rečeno, Cd funkcija je Reynoldsovog broja čestice.

Mehanizam pretakanja oko sedimentirajuće se čestice može biti laminiran ili turbulentan. U laminiranom području prevladuju viskozne sile, u turbulentnim područjima važnije su sile inercije. Radi toga zavisnost izmedju koeficijenta Cd i Reynoldsovog broja ovisi o prevladujućem mehanizmu pretakanja.

Stokes je odredio veličinu otpora kugle koja se kreće u sredini zahvaljujući unutrašnjem uzajamnom trenju čestica i sredine pod uslovima da izmedju tela i sredine nema klizanja, t.j. pod uslovom da se oko tela stvara tanak nepokretan sloj same sredine. Pod uslovima koji su već ranije bili uzeti za kuglu, otpor trenja P_{st} biće:

$$P_{st} = 3 \cdot \overline{U} \cdot u \cdot v \cdot d \quad 7)$$

Po Arhimedovom zakonu poznato je da svako telo gubi od svoje težine toliko, kolika je težina istisnute vode. Ako je gustine sredine δ , to je vertikalna sila:

$$G_o = \frac{\pi \cdot d^3}{6} (\gamma - \delta) g \quad 8)$$

Protiv ove sile djeluje hidravlični otpor, možemo na osnovu gore izloženog pomoću diferencijalne jednačine kretanja kugle izraziti:

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} (\gamma - \delta) g - 3 \cdot \pi \cdot u \cdot d \cdot v \quad 9)$$

gde je m = masa kugle, koja je

$$m = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \gamma \quad 10)$$

Deleći obe strane jednačine sa masom dobije se ubrzanje:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\gamma - \delta}{\gamma} g - \frac{18 \cdot u \cdot v}{d^2 \gamma} \quad 11)$$

Rad Stokesa koji se tiče sile, koja se odupire gibanju okrugle čestice, dopustio je razvoj izraza za konačnu brzinu taloženja čestice u laminarnom području. Taj izraz je:

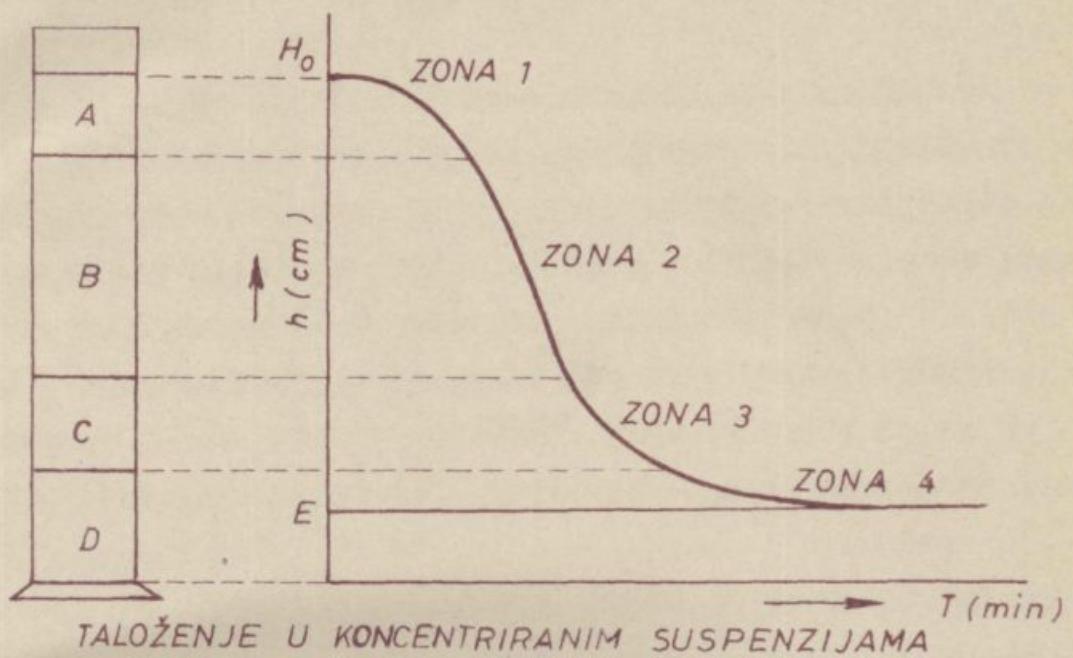
$$v_o = \frac{(\gamma - \delta) g \cdot d^2}{18 u} \quad 12)$$

Taj izraz ne sadrži promenljivog koeficijenta C_d . Ipak može se vrednost $(\gamma - \delta)$ u jednačini 12) staviti u jednačinu 6), da dobijemo izraz za C_d u laminarnom području.

$$C_d = 24 \left(\frac{u}{d \cdot v_o \cdot \delta} \right) = \frac{24}{Re} \quad 13)$$

Re = Reynoldsovog broja.

Kod sedimentiranja okruglog zrna u laminarnoj sredini useljavanja možemo upotrebiti obrazac 13). Kako je već bilo pokazano sa Stokesovom relacijom u jednačini 12) omota taloženje čestice kod uslova laminarnog pretakanja sile, koja je proporcionalna prvoj potenci brzine. Čestice, koje se talože kod turbulentnih uslova ometaju kod taloženja sile koje su proporcionalne brzini na višu potencu od jedinice.



SL. 1

ad 2. U slici 1 dat je položaj površine razdvajanja između čvrste tvari i tekućine. Ova kriva taloženja podeljena je u četiri zone.

a/ Zona 1 je čista tekučinska faza u kojoj može nastupati pravo slobodno taloženje prema ranije podatim principima za pojedinačne čestice. Zbog filtriranog dejstvovanja većih čestica, biće tekućina u gornjoj zoni toliko čistija, koliko je početna koncentracija suspenzije veća.

b/ Zona 2 karakterizovana je sa konstantnom brzinom taloženja tako, da se može dejstvovanje opisati sa time, da je $-(dH/dt)$ jednako konstanti, koja je karakteristična za dočinu pulpu.

Ovu zonu, koju ponekada pogrešno nazivaju zonom slobodnog taloženja, pogodnije je nazivati zonom kolektivnog sleganja. Veće čestice služe za sakupljanje i procedjivanje sitnijih čestica. Koncentracija čvrste tvari tako je velika, da svaka čestica zapravo zadrži svoj položaj s obzirom na sve svoje susedske čestice. Radi toga u ovoj zoni vlada koncentracija prvotne pulpe. U zoni kolektivnog sleganja tekućina jeste kontinuirna faza, a čvrsta materija sačinjava izlučenu fazu.

c/ Zonu 3 nazivamo kompresionom zonom. Kompresiona zona nanići se na prvi deo perioda smanjenja brzine taloženja. Čvrste čestice zadrže svoj relativno horizontalni položaj, ali vertikalne razdaljine stisnu se. Glavni otpor taloženja je otpor pretakanja tekućine kroz mrežu kapilara prema površini razdvajanja između tekućine i čvrste tvari. Zbog prisutnosti ovih kapilara, smatramo tekućinu kao izlučenu fazu. Blato smatramo, da je kontinuirna faza.

Ovde pokušava površina razdvajanja blata od tekućine približiti se ravnotežnom nivoju u menzuri za taloženje.

Kompresiona zona često je granični zahtjev površine kod planiranja taložnika, ali zona 2 može biti granična zona u nekojim slučajevima.

- d/ Zonu 4 možemo nazvati zonom sabijanja. Ovu zonu postignemo, kada izženemo kapilarnu tekućinu iz blata i nastupa kad se je površina razdvajanja izmedju blata i tekućine slegla ispod vrijednosti E, koja je prikazana u gornjoj slici. Kapilarni kanali za pretakanje tekućine nestali su i blato postaje potpuna faza. Uklanjanjem tekućine i time brzine taloženja u toj zoni verovatno vlada difuzija. Brzina taloženja u toj zoni običajno je tako spora, da je ta zona manje važnosti.

II. SUSPENZIJA I KOLOIDALNOST UOPŠTE

Otopina delića je u stvari disperzija vrlo sitnih čestica. Ako se čestice odredjene dimenzije u dogledno vreme ne talože, takvu disperziju nazivamo koloидном otopinom ili SOL-om. Kad su dispergirane čestice velike te se nesrazmerno brzo talože, ovaku disperziju nazivamo suspenzijom. U osnovi nema razlike izmedju sola i suspenzija, glavna je razlika u dimenzijama čestica, koje sačinjavaju dispergiranu fazu. Gruba granica izmedju suspenzija i koloida podata je dimenzijom čestice oko 1 mikrona (1 mikron = Stokes radius).

Ima dve veće grupe koloidnih sistema, a to su: hidrofobni i hidrofilni koloidi.

Tipski primerak hidrofobnog koloida je sol zlata, sol srebrovog jodida, suspenzija kremena, a primerak hidrofilnog koloida je sol želatine, gume. Razlike izmedju oba tipa koloida, koje najviše iznenadjuju, jesu:

1. Kad hidrofilnog koloida značajan je jak afinitet između čestica i molekula disperzne sredine, dok je taj kod hidrofobnog koloida ili slab ili ga uopšte nema (samo jedan faktor električni naboј). Ili sa drugim rečima: hidrofobni sol nema čistog električnog naboja, pa moramo zbog toga električni naboј čestica unutrašnje kompenzovati u solu: unutrašnji bilans naboja u solu uključen je u pojam duplog električnog sloja. Dupli električni sloj sastoji se iz naboja čestica i ekvivalentne količine ionskih naboja, koji su okupljeni u tekućini blizu površine.
2. Irreverzibilni i reverzibilni sistem. Irreverzibilni sistem uključuje hidrofobne koloide: čestice se ne mogu rastaviti tako brzo ili brže nego se spajaju. Reverzibilni sistem uključuje hidrofilne koloide.
3. Oni se odlikuju po velikom razliku o osetljivosti prema dodavanju soli i elektrolita. Hidrofobni solovi u prisutnosti vrlo male količine soli ili elektrolita skupljaju se u flokule, mehanizam tog procesa bez sumnje je adsorpcija suprotno nabivenih iona na površini koloidnih čestica. Ova adsorpcija neutralizuje električne duple slojeve i snizuje zeta potencijal. Kad se zeta potencijal snizi ispod određene kritične vrednosti, reda 10-30 milivolti, nastupa koagulacija. Na drugoj strani su hidrofilni solovi (makromolekularni solovi), koji su prave otopine, prilično neosetljivi za soli ili elektrolit - oni ne flokuliraju u onom smislu kao hidrofobni solovi, nego mogu velike količine soli štetno uticati na topnost makro iona, te mogu prouzrokovati izlučivanje makromolekularnih spojeva.
4. Viskozitet. Viskozitet hidrofobnih solova ne razlikuje se mnogo od viskoznosti suspenzija, ali hidrofilni solovi imaju vrlo visoku viskoznost, što u mnogim slučajevima vodi do stvaranja gelova kod viših koncentracija.

III. PROBLEM UTICAJA DUPLOG SLOJA, KOJI POSTAJE RAVNOTEŽNI ILI FLOKULACIJSKI PROCES NA SUSPENZIJU SOLOVA

Dispergirane čestice u suspenziji često se sudaraju zbog svog Brownovog kretanja; ovaj proces je potpuniji ako suspenziji dodajemo malu količinu elektrolita, i čestice teže više za time, da se posle sudara slepe. Jasno je, da su tom procesu (procesu slepljivanja čestica nakon sudara) uzrok privućne sile, koje vladaju izmedju čestica.

Kakva je narav ovih sila i zašto se čini da one u stabilnim solovima nisu efektivne?

Privućnu silu izmedju dispergiranih čestica pripisujemo opštим van der Waalsovim privućnim silama izmedju svih atoma jedne čestice i svih atoma jedne druge čestice.

U stabilnom solu, koji nema soli je privućna sila praktično ista, kao u sonom flokuliranom solu, ali u stabilnom solu privućnoj sili nasuprot uspešno djeluje odbojna sila izmedju čestica. Ova odbojna sila električke je naravi.

Velicina električnog naboja zbog naboja čestica zavisi o prisutnosti ili otsutnosti ionizirane soli u solu. Odboj postaje manji, kad se koncentracija iona povisi, radi čega u prisutnosti soli odbojna sila ne može više djelovati protiv van der Waalsovih privućnih snaga i sol flokulira.

Tako je privućnost neovisna o koncentraciji soli; ali odbojna sila smanjuje se sa rastućom koncentracijom soli. Gornje pojave pojasnićemo u narednom zaglavju:

Iz nekojih fenomena zapažanih u koloidnom - suspenzijskom sistemu zaključili smo, da dispergirane čestice nose električki nalog. Jer je čitav sistem, kao celina električki neutralan, mora sadržavati disperzijski medium ekvivalentan nalog suprot-

nog znaka. Ove naboje nose ionovi t.j. suvišek ionova suprotnog znaka u otopini. Ove pojave obuhvatamo nazivom električki dupli sloj. Dupli sloj sastoji se iz naboja čestice te iz ekvivalentnog iznosa ionskog naboja, koji se sakupljaju u tekućini blizu površine čestica. Sakupljeni ionovi na vanjskoj strani ravnoteže zovu se suprotni ionovi (counter ions).

Razmotrivajući stabilnost koloida vidimo, da ima dva različita faktora, koji utiču na tu stabilnost.

- a/ Na stabilnost sola - suspenzije, koja se je jednom stvorila, možemo uticati te ju možemo eventualno i potpuno poništiti (flokulacija) dovajanjem raznih elektrolita sistem.
- b/ Sol i suspenzija dobivaju stabilnost od stvaranja duplog sloja dovoljne jakosti, čime se spreči aglomeriranje. Ovaj proces nazivamo peptizacijom, te ovisi o prisutnosti malih količina specifičnih ionova u sistemu. Ovi ionovi zovu se peptizirajući ionovi. Uloga stabilizovanja strogo je rezervisana za naročito specijalne ionove; ako materijal sam ne stvara ove ionove, onda su oni u svakom pogledu strogo srođni tvari čestica.

Običajno postignemo koagulaciju (flokulaciju) različitim metodama, u kojima se koncentracije peptizirajućih ili stabilizirajućih ionova ne menjaju. Zaista, u hidrofobnom sistemu na koagulaciju jako utiču indiferentni elektroliti, koje dodavamo sistemu.

Kod određivanja jakosti elektrolita potrebno je izvesti praktično potpunu koagulaciju kod specifičnih uslova, koji su primerni za vrstu ispitivanog sola, što nazivamo: flokulacijska vrednost.

Zapažena je neka izvesna regularnost flokulacijskih vrednosti za razne tipove hidrofobnih soleva i različite elektrolite. Jedna ovih zakonitosti izražena je dobro poznatim

Schulze-Hardy-jevim pravilom, koje utvrđuje, da je flokulacijska sposobnost uglavnom određena valencijom onih ionova, koji imaju suprotan znak nego čestice.

Uticaj valence ili vrste ionova istog naboja samo je sekundarnog značenja. Što viša je valenca ionova sa suprotnim nabojem, toliko veća je sposobnost flokulacije i iz toga, toliko manja koncentracija flokula.

Schulze-Hardy-jevo pravilo važi za različite soleve i indifferentne elektrolite. To su elektroliti, koji ne daju nikakve reakcije sa solom t.j. oni ne smiju sadržavati ionove, koji određuju potencijal solova, i ionove koji se specifično adsorbuju na česticama sola, niti ne smiju hemijski reagovati sa ionovima, koji sačinjavaju električki dupli sloj na površini čestice.

Gore je bilo rečeno, da eksistira u suspenziji ili koloidu električno polje, ali do sada još ne znamo od kuda ove čestice dobivaju svoj nabolj.

Ovo tumačimo na dva načina:

1. Nepravilnost u unutrašnjosti kristalne mreže čestice mogu biti uzrok pozitivnom ili negativnom nabolju mreže. Takav nabolj kompenzirati će ekvivalentna količina ionova suprotnog znaka u tekućini, koja neposredno obkružuje česticu, zbog čega je čitava celina električki neutralna.

2. U većini hidrofobnih soleva nabolj čestica nastaje zbog adsorpcije određenih specifičnih ionova na površini čestice. Takve ionove nazivamo peptizirajući ionovi za sol, jer stvaraju peptizirajući ili stabilizirajući nabolj. Adsorbovani peptizirajući ionovi stvaraju "unutrašnji plastični" duplog sloja.

Proces nabijanja traži prisutnost elektrolita, koji se adsorbuju na površini čestice. Takav elektrolit nazivamo peptizirajućim elektrolitom.

Drugi elektroliti davaju naboј suprotnog znaka u vanjskom plasti duplog sloja.

Ali nije potrebno uvjek dodavati neki paptizirajući elektrolit, jer produkt rastapanja koloidne tvari ili produkti disocijacije vode ponekada djeluju kao peptizirajući elektroliti.

Razlikovati možemo dva tipa adsorpcijskog mehanizma peptizirajućih ionova:

1. Specifični peptizirajući ionovi mogu se adsorbovati na površini hemijskim vezama (hemisorpcija) dok mogu biti naročito u slučaju adsorpcije organskih ionova, vezi vodonika i van der Waalsove privućne sile uzrok adsorpcije (fizikalna adsorpcija).
2. Drugi mehanizam adsorpcije, koji je vrlo običan kod hidrofobnih solova, nastupa, kada su ionovi naboja identični s ionovima, koji stvaraju kristalnu mrežu čestice.

IV. ELEKTRIČKI POJAVI NA RAZDVOJNIM POVRŠINAMA (PLOHAMA)

Preko svake razdvojne površine između dve faze općenito nastupa razlika električkog potencijala, jer se električna okolina opitnog naboja mjenja, kad se prenosi sa jedne faze na drugu. Pošto ima elektricitet atomsku narav, možemo potencijalnu razliku dobro prikazati kao električni dupli sloj. Jedna faza dobije čisti negativni naboј (višak elektrona), a druga faza dobije čisti pozitivni naboј (nedostatak elektrona). Prvu kvantitativnu raspravu u tom duplom sloju podao je 1879 godine Helmholtz, koji je posmatrao kao primer, čvrstu tvar potepljenu u nekom rastvoru. On je izneo niže prikazanu sliku, sloj ionova na površini čvrste tvari i kruti sloj suprotne nabijenih ionova u rastvoru. Pretpostavlja se, da takvi dupli slojevi ne opstajaju samo na ravnim površinama, već i na okolnim čvrstim česticama suspendiranim u tekućoj sredini.

Dupli sloj ekvivalentan je jednostavnom kondenzatoru sa paralelnim pločama. Ako je l udaljenje dviju suprotno nabijenih ploča i ϵ dielektrična konstanta medija, onda je kapacitet ovog kondenzatora na kvadratni centimetar razdvojne površine jednak $\epsilon / 4\pi l$. Ako je q gustina površinskog naboja (npr. coulomb na cm^2), je potencijalna razlika ΔU u preko duplog sloja jednaka:

$$\Delta U = \frac{4\pi l q}{\epsilon}$$

Jasno je, da je Helmholtzov model duplog sloja nepodesan, jer bi mogla termalna gibanja tekućinskih molekula jedva dopustiti takovo kruto uređenje naboja na razdvojnoj površini.

V. DIFUZNI ILI GOUYEV SLOJ

Opisali smo, kao da električni dupli sloj sastoji iz površinskog naboja i kompenzirajućeg naboja suprotnih ionova, koji se gomilaju u tekućini u susedstvu površine čestica. Potrebno je izraditi opis "nagomilevanja suprotnih ionova".

Suprotne ione elektrostatične privlači suprotno nabijena površina. Ali istovremeno ovi ioni teže za time, da se udalje od površine prema rastvoru gde je njihova koncentracija niža. Ova situacija analogna je situaciji u zemeljskoj atmosferi, u kojoj su plinske molekule podvrgнуте takmičenju izmedju gravitacije i difuzije.

Rezultat delovanja ovih dveh suparničkih tendencija je ravnotežna raspodela plinskih molekula, u kojima njihova koncentracija postepeno se smanjuje sa rastućom udaljenosti od zemeljske površine. Takva raspodjela opisana je kao "atmosferska" raspodjela. Istu vrstu raspodjele dobijemo u duplom sloju. Koncentracija suprotnih ionova blizu površina čestica je visoka i smanjuje se sa rastućom udaljenosti od površine. Ovaj difuzni karakter "atmosfere" suprotnih ionova upoznali su 1910 godine Gouy i 1913 god Chapman, koji su prvi teoretski obradili raspodelu suprotnih ionova. Atmosferu suprotnih ionova često nazivamo kao difuzni ili Gouyev sloj.

Da formuliramo više precizno, difuzni sloj se ne sastoji samo od viška ionova suprotnih znakova: istovremeno postoji i nedostatak ionova istog znaka u susedstvu površine, pošto čestica ove ionove elektrostatično odbija. Zbog toga govorimo o adsorpciji suprotnih ionova i negativnoj adsorpciji ionova istog znaka. U slici 3 je šematski prikazana raspodela pozitivnih i negativnih ionova u susedstvu negativne površine.

VI. STERNOV MODEL DUPLOG SLOJA I OSTALI PRIMERI

Gouyev model električkog duplog sloja, na kojem su bazirala prethodna procenjivanja, sadrži nekoliko ne-realnih elemenata. Na primer, ionove smatramo kao tačkaste naboje i zanemareni su svi specifični uticaji s obzirom na veličinu ionova. Specifično uzajamno uticanje između površine i suprotnih ionova i sredstva nije uzeto u obzir. Iako se mogu na osnovu Gouyevog modela uspešno tumačiti na obični način mnogi hemijski pojavlji, često sretнемo kod specifičnih kolloidnih sistema odstupanja od općenitih teoretskih zaključaka. Očividno je potrebno poboljšati model duplog sloja, da bismo mogli pojasniti ovakova odstupanja.

Nekoja ovih poboljšanja su:

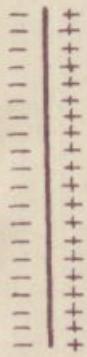
Jedan od najranijih pokušaja stvoriti model duplog sloja, koji bi bio realniji, i u kojem bi barem nekoje idealizacije Gouyevog sloja izostale, izveo je Stern. Stern smatra, da je različno od Gouyevog modela, udaljenost najvećeg približenja k nabijeni površini ograničena sa veličinom tih ionova. U njegovoj više ili manje šematiskoj slici suprotni ion odvojen je od površinskog naboja slojem debljine δ u kojem nema naboja. Površinski naboј i naboј u ravnini središta najbližih suprotnih ionova čine "molekularni kondenzator". U tom "Sternovom sloju" električki potencijal upada linearno sa razdaljinom, od vrednosti ϕ_0 na površini do vrednosti ϕ_δ koju nazivamo Sternov potencijal. Preko molekularnog kondenzatora ostatak naboja suprotnih ionova podeljen je kao u difuznoj Gouyevoj atmosferi u kojoj se električki potencijal smanjuje grubo eksponencijalno sa rastućom razdaljinom. Ovaj model duplog sloja prikazan je u slici 4. Ceo naboј suprotnih ionova u tom modelu podeljen je na naboј u ston-

skoj razdaljini od površine (G_1) i na naboju u difuznoj atmosferi (G_2). Zbir ovih dviju naboja jednak je površinskom naboju (G). Stvarnu raspodelu celog naboja preko Sternovog sloja i difuznog sloja možemo izračunati iz elektrostatične teorije kombinovane sa statistikom desorpcije. Ako je potrebno možemo uzeti u obzir specifične adsorpcijske sile između površine i suprotnog iona, pretpostavljajući, da postoji specifična desorpcijska energija suprotnih ionova, koju morame dodati elektrostatičnoj privučnoj energiji. Sa rastućom adsorpcijskom energijom raste i razmer naboja Sternovog sloja prema naboju difuznog sloja, a Sternov potencijal ϕ_s se smanjuje.

Kod Sternovog modela dodavanjem elektrolita solu ne prouzrokujemo samo pritiskanje difuznog dela duplog sloja, već i pomeranje suprotnih ionova od difuznog sloja k Sternovom sloju i time smanjenje Sternovog potencijala.

Izračun energije međusobnog uplivisanja dviju Stern-Gouyevih slojeva je nešto komplikovaniji nego izračun za Gouyev sloj, zbog promjena, koje nastupaju u raspodeli naboja i u ϕ_s .

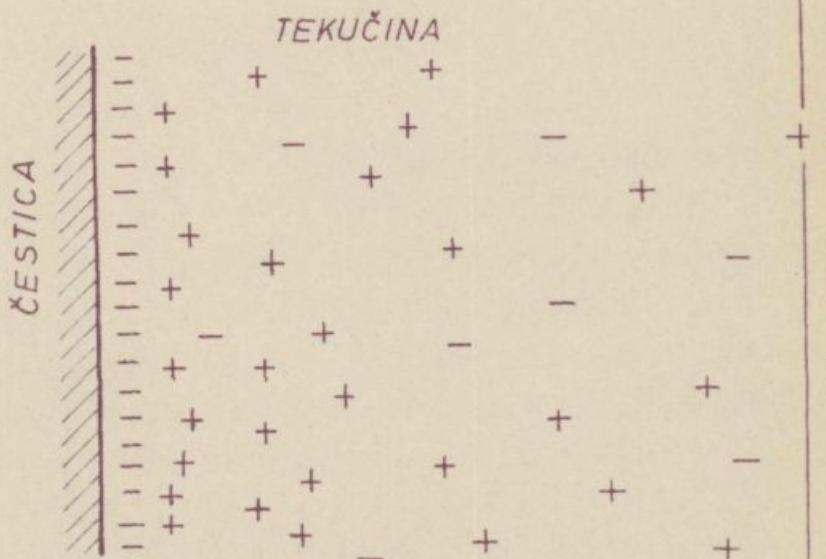
Ipak je Macker pokazao, da možemo kod unerenog međusobnog upliva isračunati odbojnu energiju u dobroj aproksimaciji, kao da bi imali posla sa međusobnim uplivom dviju Gouyevih slojeva sa konstantnim potencijalom, koji je jednak vrednosti ϕ_s , kad se čestice beskrajno razdvajaju. Ovaj rezultat pojasnjuje, zašto teorija, koja bazira na jednostavnom Gouyevem modelu u mnogim slučajevima još zadovoljava. Ali kad nastupa specifična adsorpcija suprotnih ionova, moramo upotrebiti Sternov model. Imano indikacije, da specifična adsorpcija suprotnih ionova često nastupa u glinovitim sistemima; zbog toga je Sternov model važan u koloidnoj hemiji glina. Jasno je, da će imati specifični međusobni upliv između površine i različitim vrstama suprotnih ionova značajne posledice za ravnotežu izmene suprotnih ionova.



FIKSAN

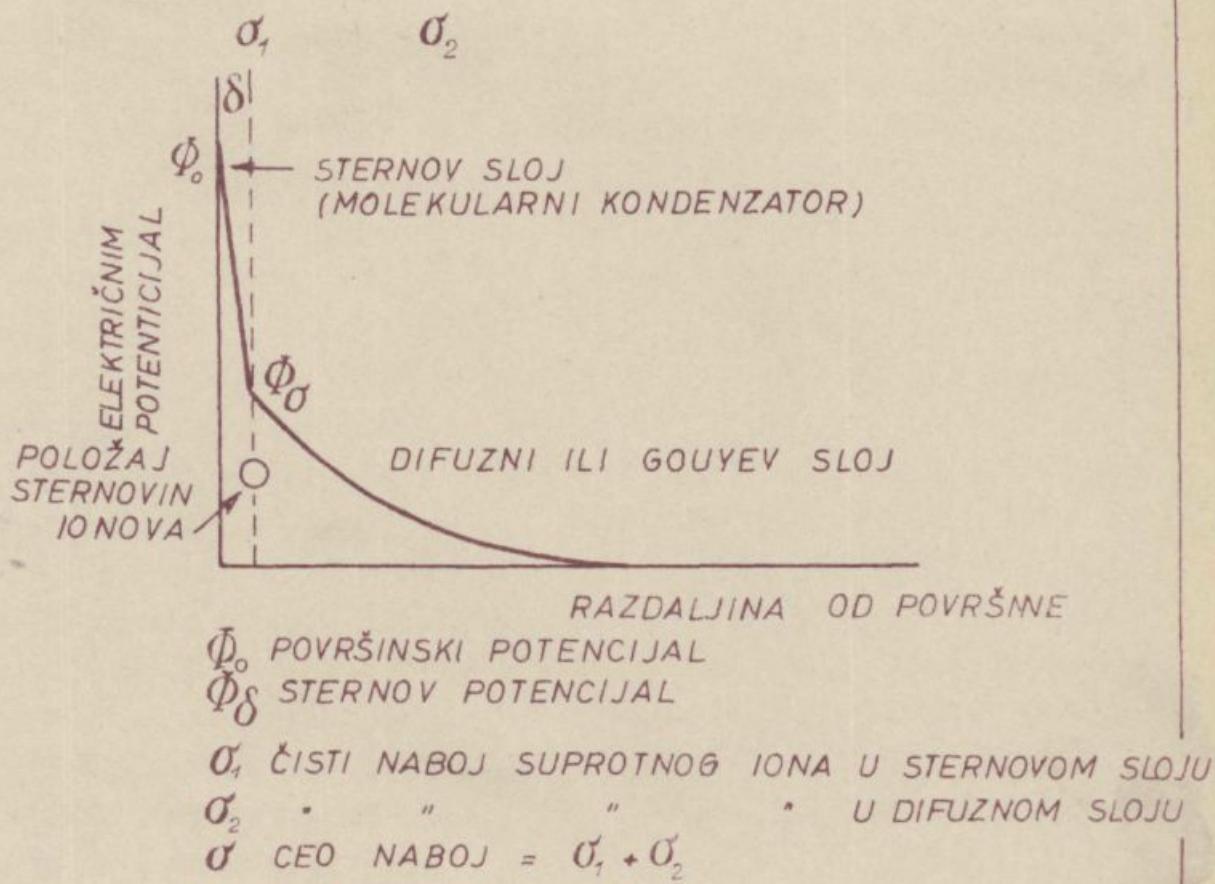
HELMHOLTZOV - MODEL

SI. 2



MODEL DIFUZNOG ELEKTRIČNOG DUPLOG
SLOJA PREMA GOUY-u

SI. 3



SI. 4

VII. KRITIČKI ZETA POTENCIJAL

Već više godina uravneva pojam zeta ili elektrokinetičnog potencijala mišljenja o koloidnoj hemiji. Zeta potencijal je električni potencijal u duplem sloju na površini razdvajanja između čestica, koja se kreće u električnom polju i okružujuće tekućine. Zeta potencijal izračunato iz elektroforetske gibljivosti čestice sola. Njegovu veličinu smatraju kao merilo za odboj čestica. Nakon dodavanja elektrolita zeta potencijal obično se smanji i smatraju, da kod flokulacijske vrednosti elektrolita postigne kritičnu vrednost, ispod koje odboj čestica neće biti dovoljno jak, da bi mogao sprečiti flokulaciju. (U ono vrijeme narava privučnih sile, koje prouzrokuju aglomeraciju, nije bila jasna).

Zeta potencijal nije jednak površinskom potencijalu, nego se može u nekoj meri uporedjivati sa Sternovim potencijalom, iako nije potrebno, da je s njime identičan. Kao kod Sternoveg potencijala, možemo i kod zeta potencijala očekivati, da će se sa rastućom koncentracijom smanjiti, zbog pomeranja suprotnih ionova prema Sternovom sloju, kada stiskivamo difuzni dupli sloj. Zbog toga nije šudnovato, da postoji veza između koloidalne stabilnosti i veličine zeta potencijala. Ali zbog njegovog loše definiranog karaktera, zeta potencijal nije upotrebljiv kvantitativni kriterij stabilnosti. Pored toga izračun zeta potencijala iz opažane elektroforetske gibljivosti podvrgnut je mnogim korekcijama, koje je teško kvantitativno odrediti. Spoznanje, da postaje ovakvi korekcijski izrazi još je više smanjilo upotrebljivost zeta potencijala, kao kvantitativno merilo stabilnosti i kao takav, ovaj parameter izgubio je svoje značenje. Ipak to ne znači, da elektroforeza i ostali elektrokinetski pojavi nisu više vredni pažnje. Na-pretiv ovi fenomeni velike su važnosti tako u tehnologiji, kao i u naravi.

VIII. RAVNOTEŽA ODBOJNIH I PRIVUĆNIH SILA KOD PRIBLIŽENJA ČESTICA

A. Odboj električkog duplog sloja.

Kada se u suspenziji dve čestice jedna drugoj približavaju zbog Brownovog gibanja, počinje njihova difuzna atmosfera suprotnih ionova smetati. Može se pokazati, da ovo smetanje vodi do promjene raspodjele ionova u duplom sloju obadviju čestica, što ima za posledicu porast slobodne energije u sistemu. Da se ove promene izvrše, potreban je rad; s drugim rečima, nastupiće oboj između čestica. Rad, koji je potreban, da se čestice prenese iz beskrajnog razdvajanja u neku datu razdaljinu, može se izračunati. Ova količina rada obojna je energija ili obojni potencijal kod neke date razdaljine. Ako nanosimo u diagram obojni potencijal V_p kao funkciju razdaljine, dobijemo tzv. "potencijalnu krivu". Obojni potencijal se grubo eksponencijalno smanjuje sa rastućim razdvajanjem čestica. U sliki 5 prikazane su tri potencijalne krive, koje važe za iste čestice, ali za različite koncentracije elektrolita naznačene sa "malena", "srednja" i "visoka". Zbog stiskivanja duplog sloja, kod rastućih koncentracija elektrolita, područje oboja znatno se smanji.

B. Van der Waalsova privlačnost.

Pojava flokulacije dokazuje, da postoji između čestica privučne sile. Jasno je, da mora biti privlačnost znatnog obima i veličine, da bi se moglo uspešno takmičiti sa obojem duplog sloja, koji kod uslova flokulacije još dejstvuje. Čini se, da općenite van der Waalsove sile ispunjavaju ovaj zahtjev. Na prvi pogled ne čini se vjerojatno, da bi bile van der Waalsove sile zadosta velike ili da bi dosta daleko doprle, pošto su malene i brze se

smanjuju sa rastućom razdaljinom para atoma. Ipak se van der Waalsova privlačnost izmedju para atoma sumira; zbog toga je ukupna privlačnost izmedju čestica, koje sadrže vrlo velik broj atoma, jednaka zbiru svih privlačnih sila izmedju svakog atoma jedne čestice i svakog atoma druge čestice. Sumiranje ne vodi samo do veće ukupne sile, nego i do sporijeg smanjivanja sa rastućom razdaljinom. Za dva atoma je van der Waalsova privučna sila obrnuto proporcionalna sedmoj potenci razdaljine (odnosno šestoj potenci za privlačnu energiju), ali za dve sferične čestice privlačna sila je obrnuto proporcionalna trećoj potenci razdaljine izmedju površine, i zbog toga privlačna energija drugoj potenci ove razdaljine.

U donjem delu u slici 5 nanesena je privlačna energija V_a kao funkcija razdaljine. Kao što smo već ranije kazali, privlačnost ostaje ista, kada se mijenja koncentracija elektrolita u mediumu.

IX. SUMIRANJE ODBOJA I PRIVLAČNOSTI

Sumiranje odbojne i privlačne energije izvrši se kako sledi: čista potencijalna kriva međusobnog upliva čestica skonstruiše se jednostavno time, da kod svake razdaljine čestice dodajamo privlačni i odbojni potencijal, kod čega smatramo, da je privlačni potencijal negativan i odbojni potencijal pozitivan. Slika 6, 7 i 8 pokazuje rezultate tog dodavanja za tri koncentracije elektrolita, koje su označene sa "mala" (a), "srednja" (b) i "visoka" (c).

X. ČISTA KRIVA MEDJUSOBNOG UPLIVA I STABILNOST SOLA

Čiste krive medjusobnog upliva, kod male i srednje koncentracije soli imaju svoj minimum sa prevladjujućom privlačnošću kod bliskog približanja, i svoj maksimum sa prevladjujućim obojem kod većih razdaljina.

Kriva za elektrolit sa visokom koncentracijom nema takvog maksima. Tumačenje stabilnosti flokulacije u izrazima čistih potencijalnih kriva medjusobnog upliva čestica, bazira na sledećim posmatranjima: razdvajanje čestica.

Kod visoke koncentracije elektrolita ima potencijalna kriva duboki minimum samo kod bliskog razdvajanja i privlačnost prevladjuje u svakoj razdaljini čestice, izuzev kod vrlo bliskog približanja. Ako se dve čestice zbog svog Brownovog gibanja približe jedna drugoj, one će se aglomerirati, kad dodju u položaj gde nastupa duboki minimum privlačnosti.

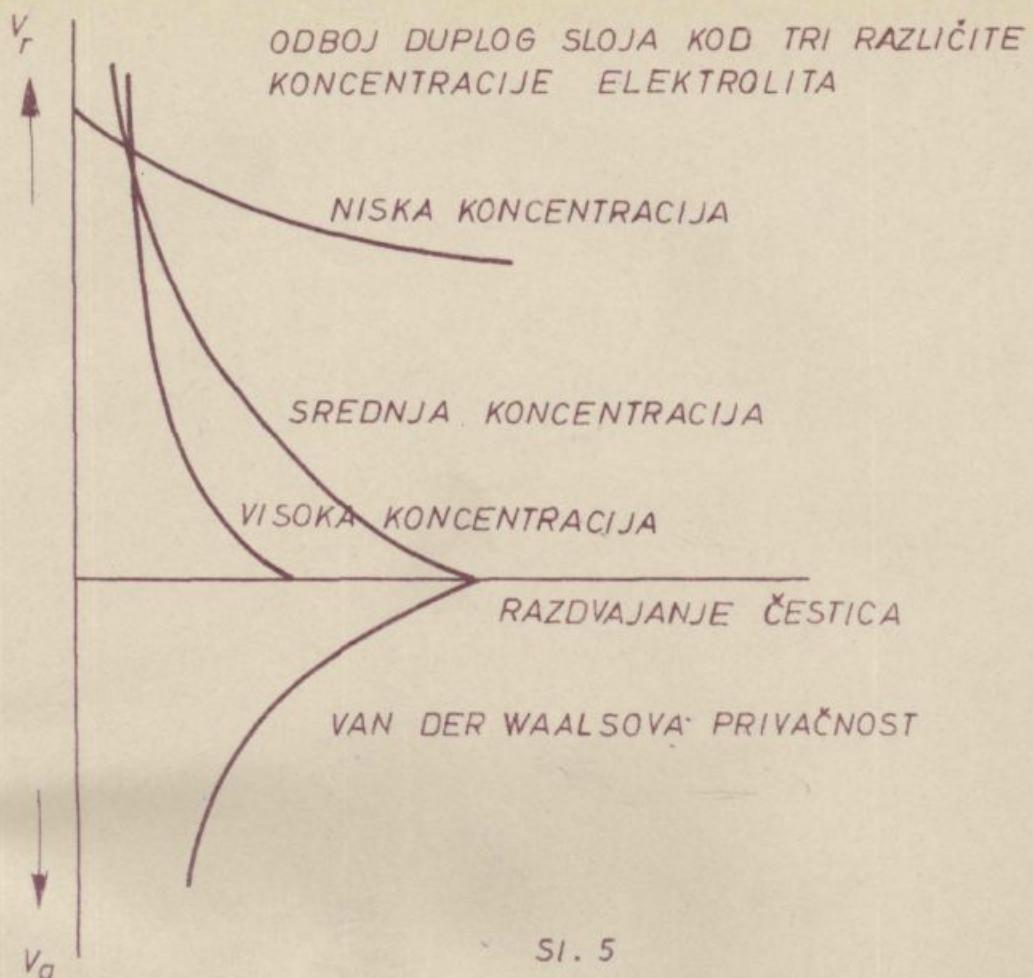
Brzina kojom se proces aglomeriranja izvrši, može se izračunati iz teorije o difuziji.

Ako oboj traje jedan deo vremena tokom uzajamnog približanja čestica (kriva za srednju i malu koncentraciju elektrolita), difuzija suprotno djelovatće obojno polje vanjskih sila, i brzina aglomeriranja će se smanjiti.

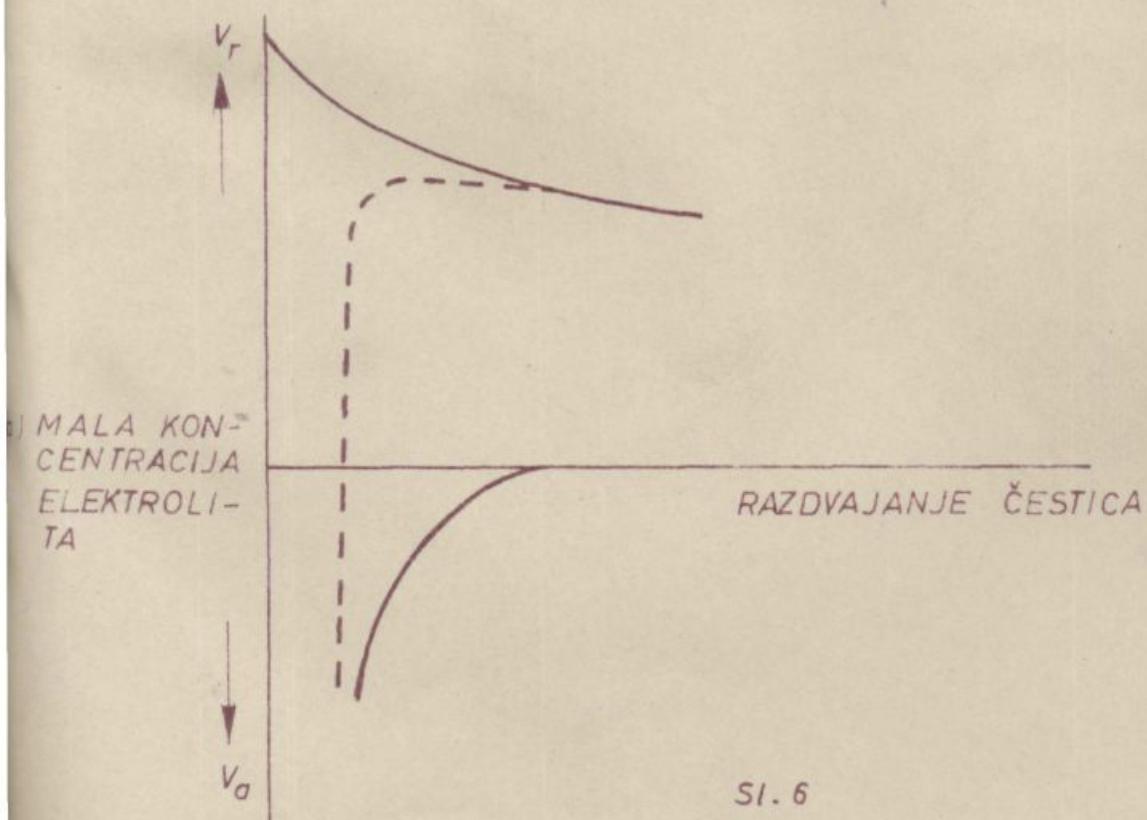
Kod visoke koncentracije elektrolita kada potencijalna kriva nema oboja kod svake razdaljine (sl. 8) nastupa aglomeracija čestica sa maksimalnom brzinom i proces nazivamo "brza koagulacija". Odredjen je skoro isključivo difuzijom, iako još prevladjujuća privlačnost na velikim razdaljinama slabo ubrzava proces.

Kod srednjih koncentracija elektrolita (sl. 7) koagulacijski proces se zakašnjava zbog odbaja sa širokim područjem. Pod tim uslovima vrši se "spora koagulacija". Kod vrlo niskih koncentracija elektrolita (sl. 6) koagulacijski proces zbog odbaja sa značajno širokim područjem, zakašnjava se do tolike mere, da su potrebne nedelje i meseci, da možemo zaznati koagulaciju. Za sve praktične namene pod tim uslovima sol naziva se "stabilan".

Prema ovoj analizi, stabilnost hidrofobnog sola nije absolutna stabilnost. Razlika izmedju stabilnog i nestabilnog sola samo je postepena te je stvar veće ili manje brzine koagulacije.

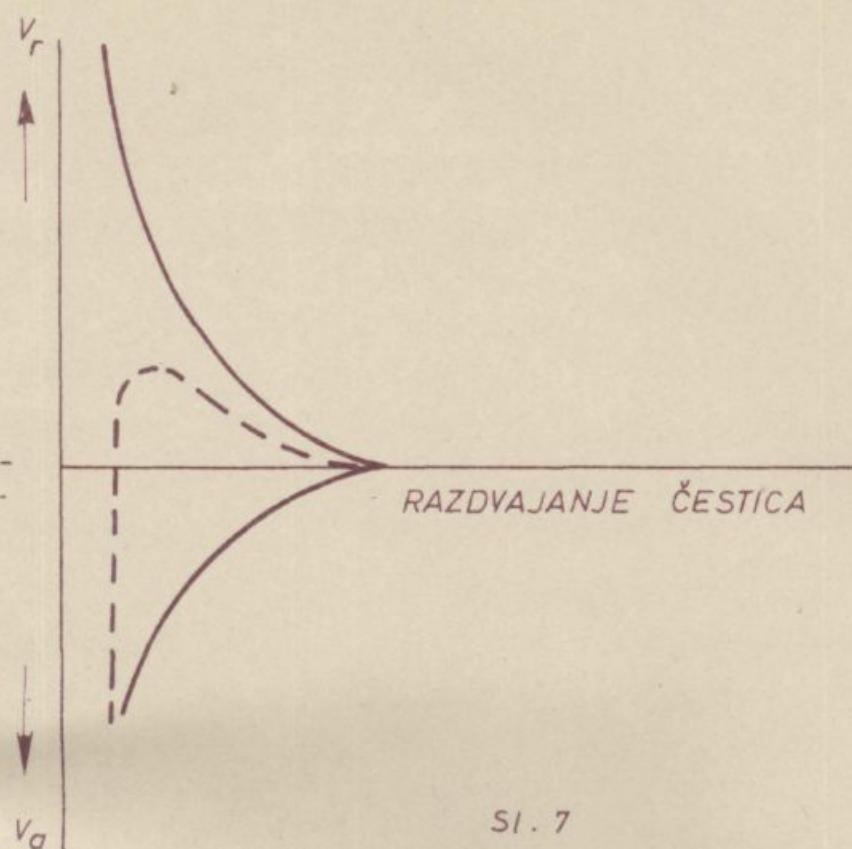


ODBOJNA I PRIVLAČNA ENERGIJA KAO FUNKCIJA ODVAJANJA ČESTICA KOD TRI KONCENTRACIJE ELEKTROLITA



ČISTA ENERGIJA MEDJUSOBNOG UPLIVA, KAO FUNKCIJA RAZDVAJANJA ČESTICA

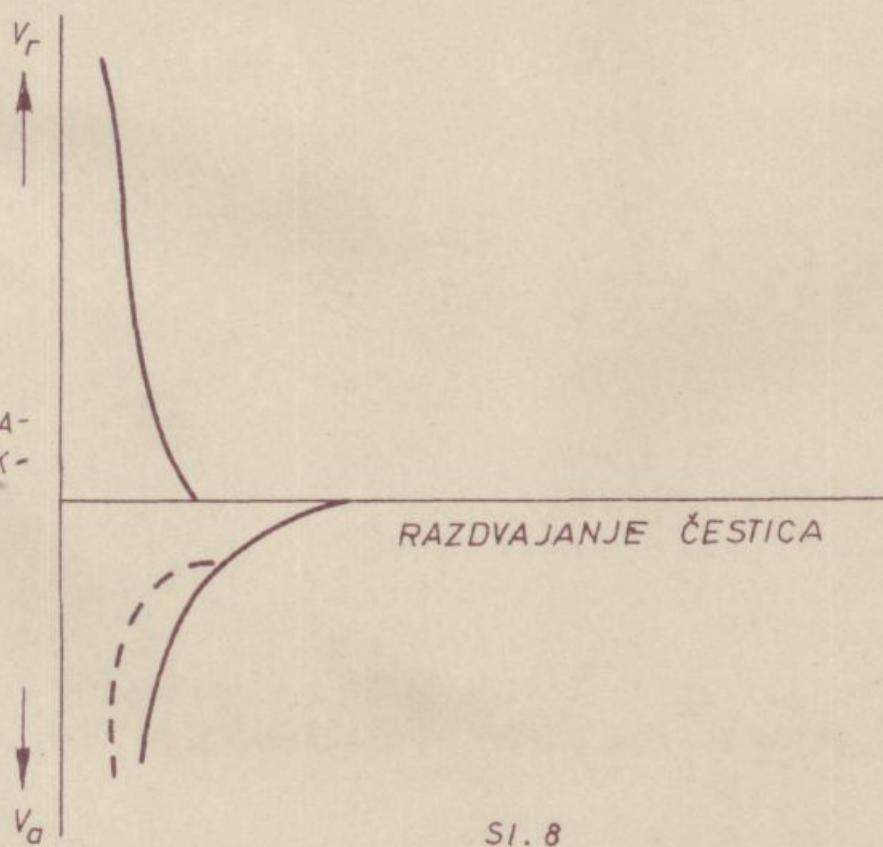
(b) SREDNJA KONCENTRACIJA ELEKTROLITA



SI. 7

ČISTA ENERGIJA MEDJUSOBNOG UPLIVA, KAO FUNKCIJA RAZDVAJANJA ČESTICA

(c) VISOKA KONCENTRACIJA ELEKTROLITA



SI. 8

ČISTA ENERGIJA MEDJUSOBNOG UPLIVA, KAO FUNKCIJA RAZDVAJANJA ČESTICA

II. D E O

XII. UZORKI ZA SVE EKSPERIMENTE SLEDEĆI SU:

A Monacit specifična težina: 4.7474

B Kaolin " " 2.6543

C Lámonit " " 3.1179

D Ugaj " " 1.4752

A. MONACIT - Hemiska analiza

Monacit je koncentrat izdvojen na kletnim stolovima iz
lh - 4,8 % nanosa u dolini Mala Topanaska,
Ce - 19,25 % homogen planinski masiv.

La - 6,4 % ukupno 32,8 % Ce i 10,6 % La

It - 0,24 %

Fe - 0,5 %

Zr - 0,15 % (25 % fosfat)

B. KAOLIN - Hemiska analiza

Kaolin je iz rudnika Črna pri Kamniku

Vлага 0,95 %

Gubitak žarenjem 3,57

SiO₂ 69,71

R₂O₃ (oksiidi) 16,05

Fe₂O₃ ukup. 1,75

Fe₂O₃ topno 1,30

Fe₂O₃ netopno 0,45

Al₂O₃ 14,10

TiO₂ 0,20

CaO 1,91

MgO 1,66

MnO 0,28

Cu 0,002

Alkalije kao K₂O 4,62

C. L I M O N I T - Hemiska analiza
 Limonit je iz rudnika Vareš

Gubitak žarenja	11,52 %
Fe_2O_3	30,47
Fe_2O_3	20,73
Al_2O_3	9,74
BaSO_4	20,33
SiO_2	23,35
MnO	0,81
CaO	4,48
MgO	0,70
Fe - ukupno	20,20

D. U G A L J - Hemiska analiza
 Ugalj je iz rudnika Zagorje

Uzorak	Kisovec u rov.stanju	na suvo	Kotredež u rov.stanju na suvo
Vлага	21,3	0	20,4
Hlapno	35,1	44,7	34,9
Pepeo	6,57	8,34	7,23
C-fix	36,9	46,9	37,07
S-ukupno	1,17	1,49	0,95
S - u pep.	0,43	0,54	0,46
S - hl.	0,74	0,95	0,49
C	53,7	68,23	53,00
H	2,84	3,61	3,17
O + N	14,75	18,87	15,33
Ro	4910	6250	4820
Rn	4636	6060	4534
			5829

Prosečna analiza - pepeo

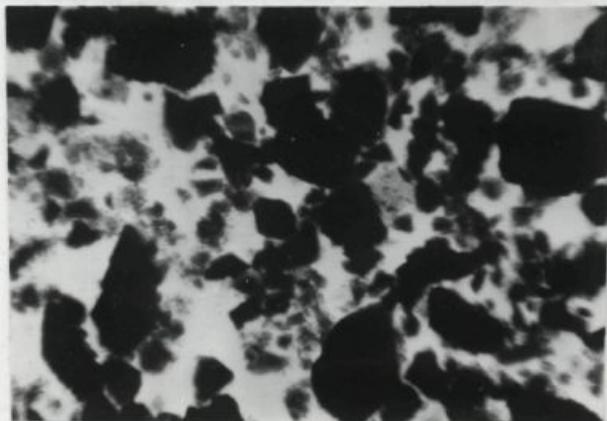
	kocke	orah
SiO_2	36,20	40,20
Fe_2O_3	9,56	8,43
Al_2O_3	25,10	31,37
CaO	13,00	9,05
MgO	5,25	3,75
SO_3	11,00	7,90
Indeks taljenja pepela	2,27	3,35

XII. MIKROSKOPSKI IZGLED UZORAKA

Za bolji uvid, kako su zrna rasporedjena u pojedinim visinskim presecima tekućinskog stuba kod padanja izradio sam četiri mikroskopska snimka za svaku granulaciju i to: na slikama 1-4 je razvidno, kako se sa smanjenjem granulacije smanjuje i gustoća suspenzije.

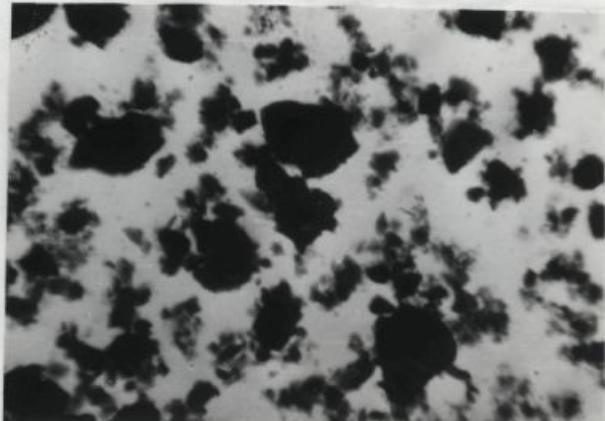
<u>Monacit</u>	Granulacija mm	Utežni %
	0,05 - 0,023	20,4
	0,023 - 0,019	28,0
	0,019 - 0,0153	20,4
	0,0153 - 0,0131	19,2
	0,0131 - 0,0112	8,0
	-0,0112	4,0

br. 1



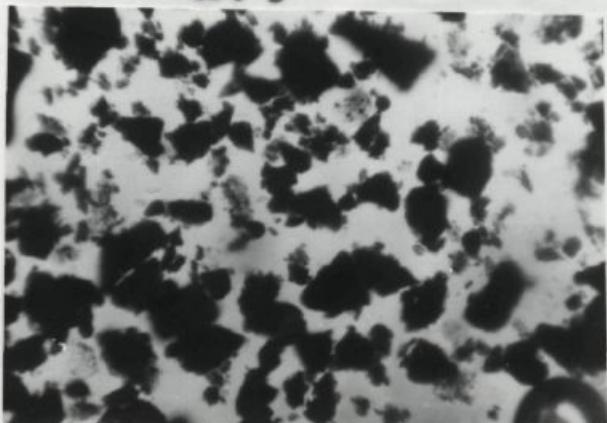
gran : 0,05-0,023 mm
 h_o : 51 mm

br. 2



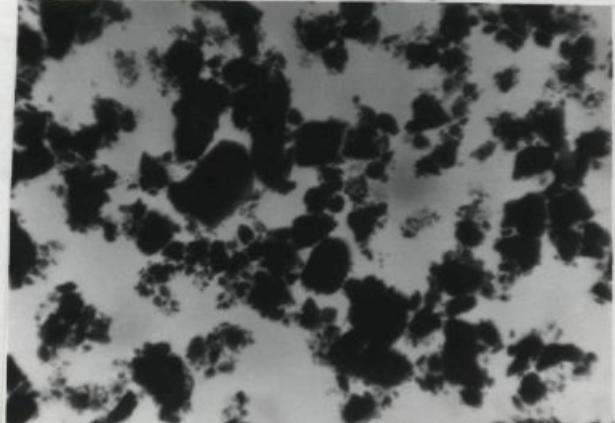
gran: 0,023-0,019 mm
 h_o : 121 mm

br. 3



gran : 0,019-0,0153 mm
 h_o : 172 mm

br. 4



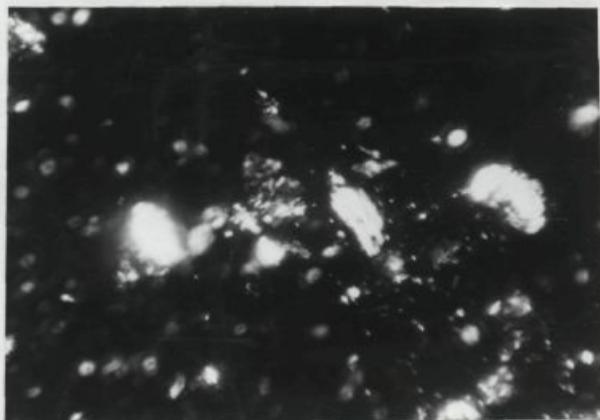
gran : 0,0153-0,0131 mm
 h_o : 220 mm

Legenda: gran: granulacija
 h_o : visina stuba bistre vode, svetla zrna: kremen

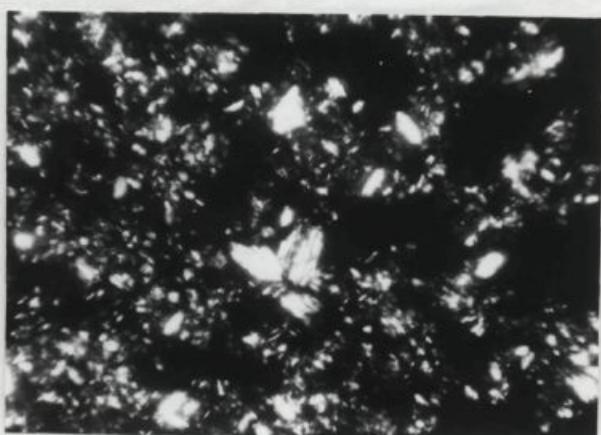
tamna zrna: monacit

Kaolin	Granulacija mm	Utežni %
	0,05 - 0,028	8,4
	0,028 - 0,0225	8,4
	0,0225 - 0,019	8,4
	0,019 - 0,0175	8,4
	0,0175 - 0,0165	10,0
	0,0165 - 0,0157	10,4
	0,0157 - 0,015	9,2
	0,015 - 0,0144	8,8
	0,0144 - 0,0139	8,4
	0,0139 - 0,0135	3,2
	0,0135 - 0,0130	0,8
	-0,0130	15,2

br. 1



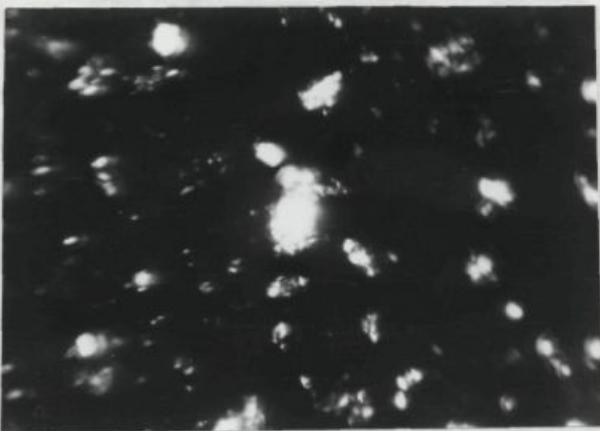
br. 2



gran: 0,05-0,028 mm

h_o : 21 mm

br. 3



gran: 0,0225-0,019 mm

h_o : 63 mm

Legenda:

svetla zrna: kaolin
tamna zrna: kremen

gran: 0,028-0,0225 mm

h_o : 42 mm

br. 4

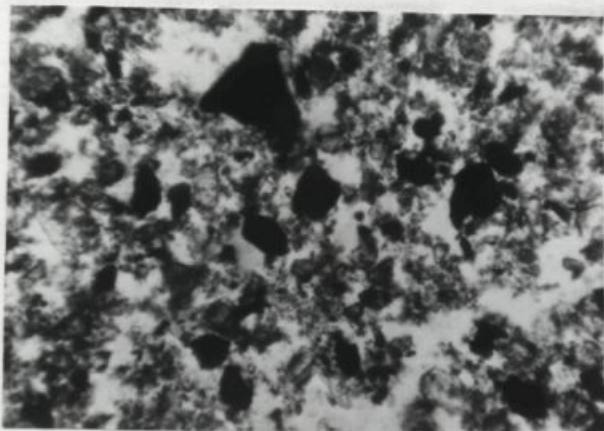


gran: 0,019-0,0175 mm

h_o : 85 mm

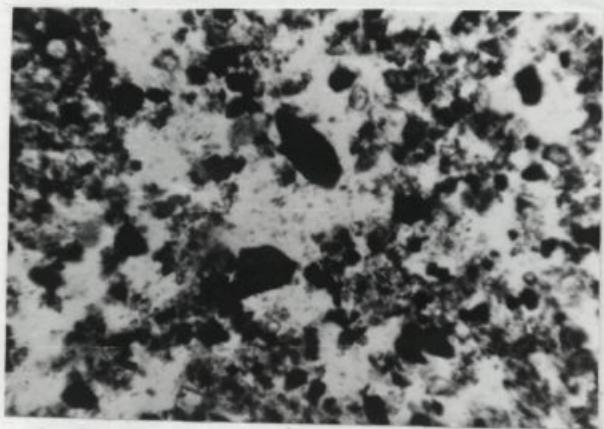
<u>Limonit:</u>	Granulacija mm	Utežni %
	0,05 - 0,0265	19,0
	0,0265 - 0,0220	16,2
	0,0220 - 0,0185	21,2
	0,0185 - 0,0170	16,4
	0,0170 - 0,0160	12,0
	0,0160 - 0,0150	7,2
	-0,0150	8,0

br. 1



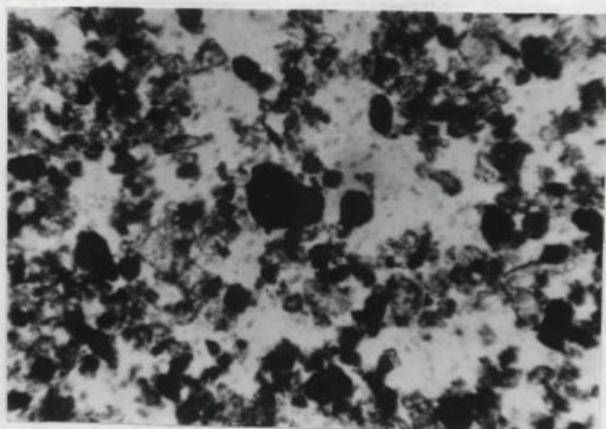
gran: 0,05-0,0265 mm
 h_o : 47 mm

br. 3



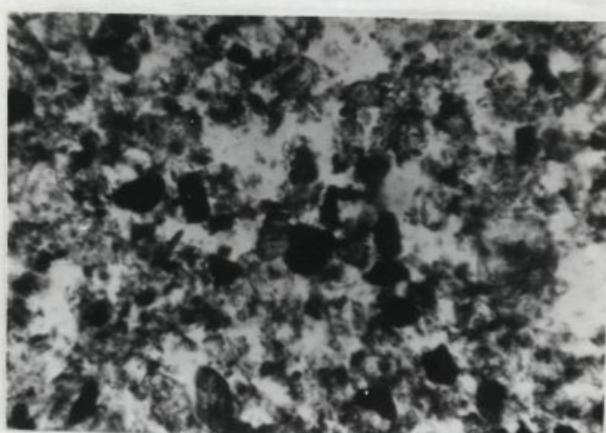
gran: 0,0220-0,0185 mm
 h_o : 141 mm

br. 2



gran: 0,0265-0,0220 mm
 h_o : 88 mm

br. 4



gran: 0,0185-0,0170 mm
 h_o : 182 mm

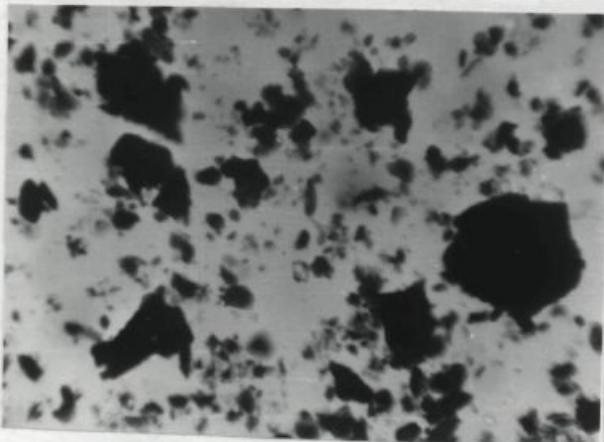
Legenda:

Tamna zrna: limonit
svetla zrna: kremen

Ugalj

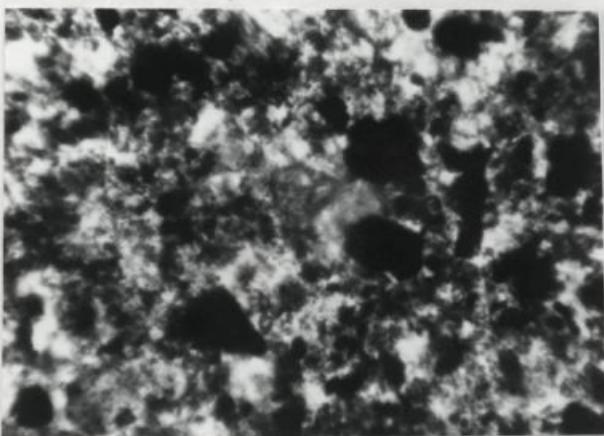
Granulacija mm	Utežni %
0,05 - 0,048	10,0
0,048 - 0,030	10,0
0,030 - 0,025	9,6
0,025 - 0,0235	7,2
0,0235 - 0,0230	10,4
0,0230 - 0,0225	10,8
0,0225 - 0,0221	12,4
0,0221 - 0,0218	9,2
0,0218 - 0,0215	3,6
0,0215 - 0,0212	2,8
0,0212 - 0,0210	0,8
0,0210 - 0,0208	0,4
-0,0208	12,8

br. 1



gran: 0,05-0,048 mm
 h_o : 25 mm

br. 3

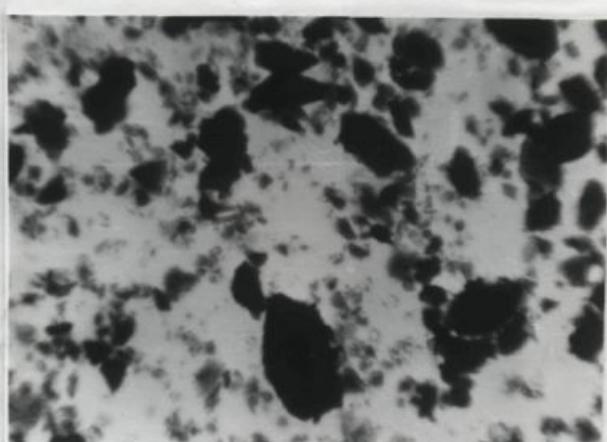


gran: 0,030-0,025 mm
 h_o : 74 mm

Légenda:

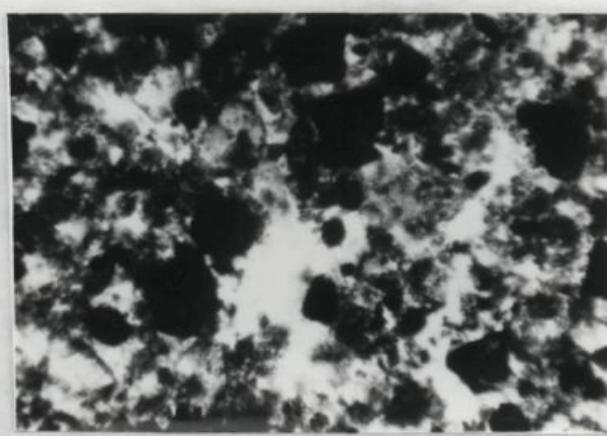
Tamna zrna: ugalj
svetla zrna: glina

br. 2



gran: 0,048-0,030 mm
 h_o : 50 mm

br. 4



gran: 0,025-0,0235 mm
 h_o : 92 mm

XIII. SEDIMENTACISKE ANALIZE PO METODU S AREOMETROM

Više puta vrlo je važno da se zna granulacijski sastav sirovina, koja se upotrebljava. Danas postoji već najraznovrsniji metodi za određivanje granulacije kao n. pr. :

- 1) Metode po Casagrande-ju sa areometrom ili u Americi nazvanu metodu sa hidrometrom.
- 2) Sedimentacijski postupak po Wiegner -Geesner-Lorenzu
- 3) Pipetni postupak po Andreassenu i još mnogi drugi metodi.

Svi eksperimenti radjeni su po metodi sa areometrom jer je ta metoda vrlo jednostavna, jeftina i brzo daje rezultat.

Razira na Stokesovom pravilu. U suspensiji primećujemo posle vremena T horizontalan sloj. Po Stokesu svi delići, koji imaju promjer veći od D padnu na dno tog sloja, a delići koji imaju promjer manji od D ostaju još u sloju. To jest, delići sa istim promjerom padaču s istom brzinom i podeljeni su u slojeve.

Rezultati:

Sve rezultate za svaki uzorak posebno prikazujemo u diagramu. Slika 9 kaže nam zavisnost veličnosti promjera (D) u zavisnosti od brzine sedimentacije (v). U diagramu prikazani su 4 uzorka s različitim specifičnim težinama a granulacija svih do $0,05$ mm, dok je gustoća 50 g/l a temp. 24°C .

Iz dijagrama vidimo, da uzorak uglja sa najmanjom specifičnom težinom ima najmanji ugao α (u sl. α 4), dok suprotno uzorak monacita s najvećom specifičnom težinom pa najveći ugao α (u sliči α). Slično je kod kaolina i

limonita veličina ugla \angle_3 i \angle_2 zavisna od specifične težine.

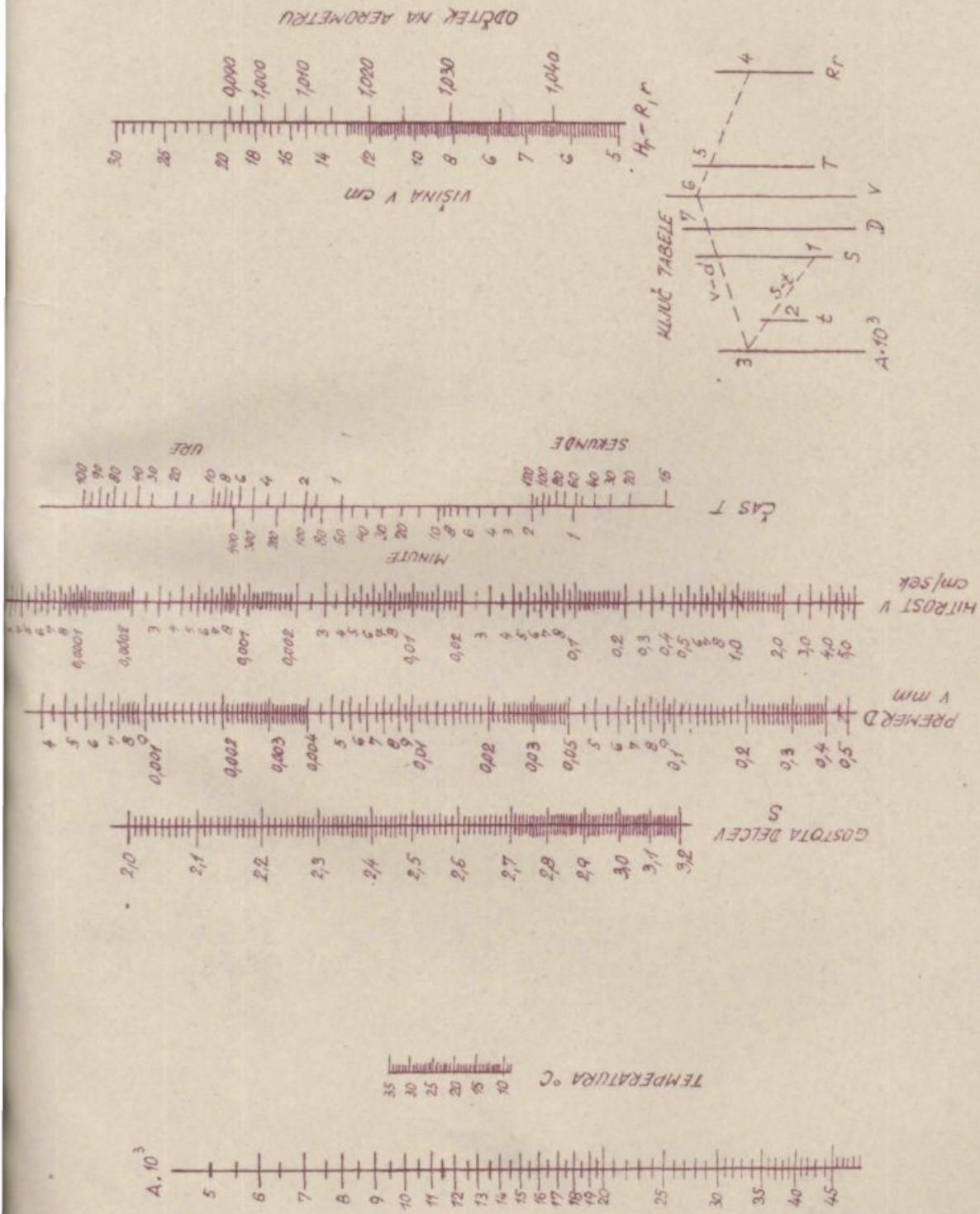
Pošle dva minuta sedimentiranja za svaki uzorak dobijamo tačku A, B, C, D za različiti promjer i različitu brzinu. Ako sada spojimo tačke A, B, C i D dobijemo asimptotu.

Ako načrtamo krivu za različito vreme (T) na primer za 3 minute, dobijemo drugojačiju crtu, kao kod 2 minute. Kod $T = 4$ minuta crta je nepregledna. To je usled toga, jer je smanjivanje gustoće kod različitih uzoraka različito i zbog Brownovog kretanja (različiti broj sudara između delića).

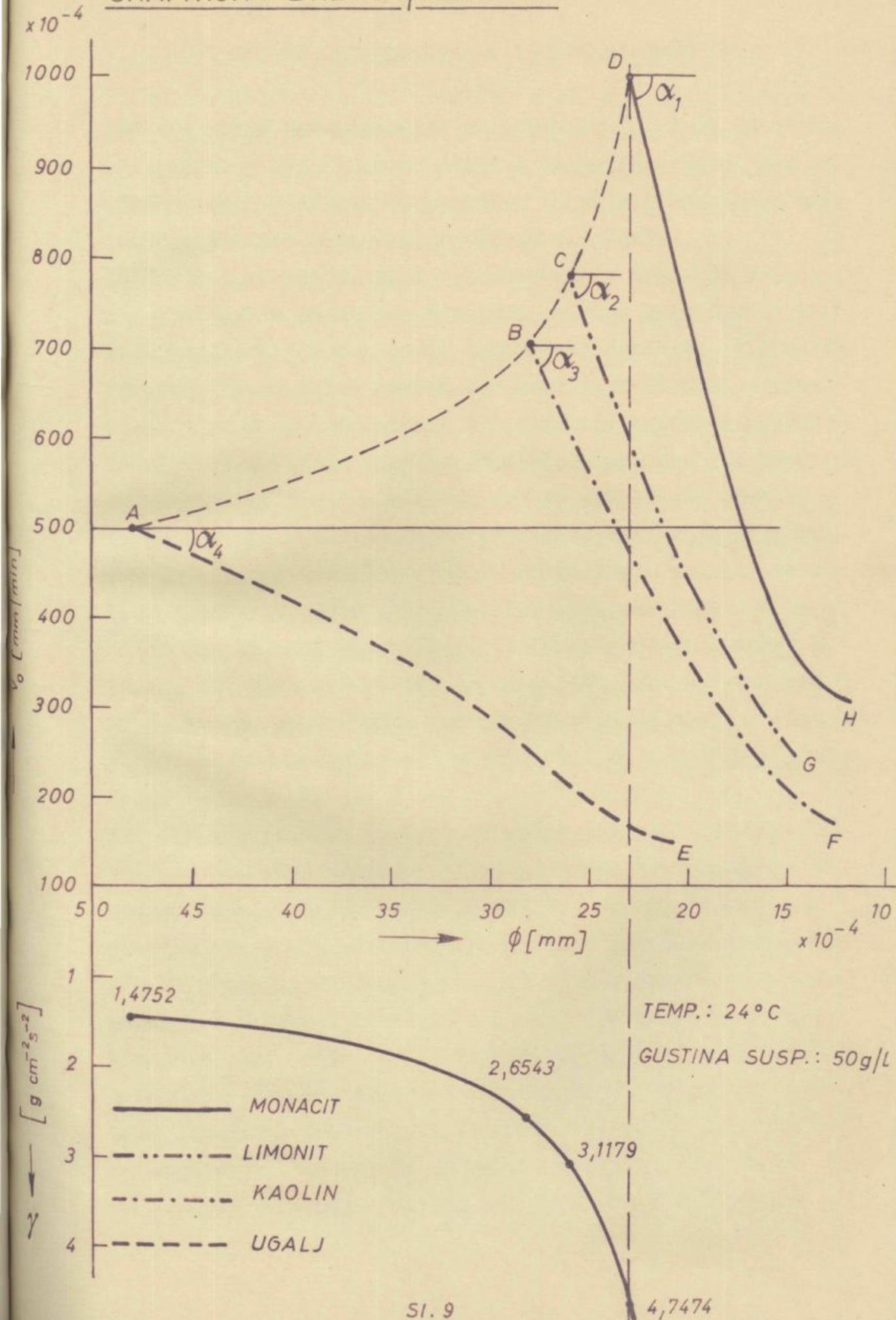
Ako načrtamo u dijagram krvu razmerja specifične težine i to za ugalj ispod tačke A, za kaolin ispod tačke B, za limonit ispod C i za monacit ispod tačke D i ta nam je neka asimptota^{kao je} drugojačija od asimptote brzina - promjer zrna.

Crte AE, BF, CG, DH ne mogu se seći među sobom. U slučaju, da se one seću mora specifična težina uzorka u tačci sečenja biti jednak i brzina sedimentiranja ista; to nije moguće.

SL. 9a GRAFIČNA TABELA ZA DODICEVANJE ZRNATOSTI



SEDIMENTACIJSKA ANALIZA
GRAFIKON: BRZINA / DIAMETER



XIV. UTICAJ ELEKTROLITA NA PROCES SEDIMENTACIJE

Osnovni zakon sedimentacije za područje $-0,05$ mm je Stokesov zakon, o kojem smo govorili u teoretskom delu, gde smo i ograničili područja sa pojedine mehanizme taloženja sitnih čestica pod dejstvom gravitacione sile.

Čišćenje suspenzija pomoću sedimentacije veoma je komplikiran postupak u fizikalno-hemiskom smislu. Pogrešno je objašnjavati te procese samim fizikalnim aspektima ili samim hemiskim. Suspenzija sadrži kao disperznu fazu mineralna zrna od najmanjih koloidnih dimenzija do veličine približno milimetra. Gruba zrna iznad $0,01$ mm ponašaju se prema već pomenutom zakonu Stoeksa, dok su koloidalne čestice u tekućem mediju podvrgnute Brownovom molekularnom kretanju. Ove čestice su normalno nosioci električnih naboja, te se zbog toga drug od drugoga odbijaju. Vrednost odbojnih sila zavisi od električnog potencijala te od odstojanja izmedju čestica. Dve čestice odbijaju se sve jače, što veća je razlika izmedju potencijala čestica disperznog medija. Odbojni efekat potencijalne energije dolazi do izražaja u odstojanju 10 do 20 Å.

Privlačna sila izmedju čestice proporcionalna je njihovoj masi te suprotno proporcionalna njihovom odstojanju na šestu potencu. Radijus njihovog dejstva jednak je radijusu čestica što znači da leži izmedju 10 i 100 Å. Vrednost odbojnih odnosno privlačnih energija u zavisnosti od međusobnog odstojanja čestica, možemo po Hamakeru prikazati grafično (sl. 5-8). Grafičnim adiranjem krive sa privlačnu i odbojnu energiju dobijamo rezultirajuću energiju V_r (sl. 6), koja dejstvuje izmedju dve čestice. Privlačna sila ima stalno negativni predznak te dejstvuje odbojna sila. Kriva rezultirajuće energije prelazi kod određenog odstojanja

izmedju čestica u pozitivno područje te postigne određeni maksimum (sl. 7). To znači da postoji zvezna energetska bariera, koja sprečava dalje približavanje čestica i time flokulaciju. Ukoliko su površinski naboji čestica mali, što ima za posledicu malu vrednost odbojne energije, onda dobijemo rezultirajuću energiju prema krivi V_r na sliki 8. Rezultirajuća energija je stalno negativna te se smanjuje sa povećanjem odstojanja izmedju čestica. To znači da izmedju dve čestice stalno vlada privlačna sila, koja omogućava stvaranje flokule.

Obstaje pitanje, kako možemo smanjiti učinak obojnih površinskih naboja. Pre nego dajemo odgovor na ovo pitanje, moramo još objasniti kako dolazi do veoma spore sedimentacije sitnih zrna, koja ne flokuliraju. To se može objasniti na sledeće načine:

- a/ Sitna zrna imaju malu masu, tako da je brzina sedimentiranja na bazi gravitacije mala;
- b/ Konzistencija otpadne vode sa mnogo sitnih zrna je velika, što prouzrokuje smanjenje brzine sedimentiranja;
- c/ Na svako zrno, koje je dovoljno sitno, djeluje u suspenziji Brownovo kretanje, koje pokreće zrna u različite pravce, sasvim suprotne gravitaciji. Na taj način ostaju zrna u lebdečem stanju u samoj suspenziji;
- d/ Zrna posjeduju u suspenziji istoimene električne naboje, što ima za posledicu međusobno odbijanje pojedinih zrna u raznim pravcima.

Pitanje je, kakve su mogućnosti za smanjenje gore navedenih sila, koje se suprostavljaju brzom sedimentiranju. Trenje zrna u sredini u kojoj zrno pada, možemo smanjiti time, da smanjimo konzistenciju vode ili površinu u vodi suspendiranog mulja. Konzistencija vode može se smanjiti raznim hemikalijama (sredstva za smanjenje napona - Netzmittel), ali se pri tome

opaža negativni uticaj u vodi rastvorenih koloida. Površinu u vodi suspendiranog mulja možemo smanjiti na taj način, da sitna zrna spajamo u krupnija, koja imaju veću masu i time veću površinu sedimentiranja. Ovakav postupak nazivamo koagulaciju, za koju postoji niz teorija na bazi električnih, hemijskih i mehaničkih sila. Koagulaciju nazivamo isto tako flokulaciju, o kojoj ćemo se na narednim stranicama duže zadržati.

Flokulacija nije izjednačena sa sedimentacijom ili brzinom sedimentacije, što se ponekad pogrešno objašnjava. Naime postoje postupki, kod kojih se flokulirana zrna u otpadnoj vodi sedimentiraju ili se fletiraju. Pravac kretanja je u svakom slučaju drugi, jer u prvom slučaju flokulirani mulj oduzimamo na donjoj strani, a u drugom slučaju sa površine na gornjoj strani bazena ili fletacione čelije. Flokulacijom dolazi dakle do spajanja većeg broja sitnih zrnata u veće flokule; poveća se masa zrnata i smanji broj dispergiranih čestica u jedinici volumna suspenzije. Posledica toga je veća brzina sedimentiranja i smanjena konzistencija vode, što još više poveća brzinu sedimentiranja. Flokulacijom prestaje uticaj Brownovog kretanja koje je ograničeno samo na zrna ispod 5 mikrona. Time je već jasno, da je osnovni preuslov za početak flokulacije neutralizacija istoimenih električnih nabroja, koji se odbijaju u suspenziji. Zbog toga ćemo najpre obraditi flokulaciju i elektrolite, a zatim sam mehanizam flokulacije.

1. Flokulacija i elektroliti

Iz praktičnog rada raznih separacija, kao iz laboratorijskih ispitivanja poznato je, da djeluju neka flokulacijska sredstva tek u prisustvu elektrolita. Elektroliti igraju bitnu ulogu kod samog početka jezgra flokulacije te kod prečišćavanja otpadne vode. Interesantna pa je činjenica, da mogu

u izvesnim slučajevima elektroliti djelovati i u negativnom smislu, što se pogotovo dešava kada su u otpadnoj vodi prisutni joni razne valentnosti. Zbog toga važno je pitanje, kakav uticaj imaju elektroliti na flokulaciju, kakav je učinak i dejstvo elektrolita na prečišćavanje otpadnih voda.

Pri disocijaciji elektrolita u otpadnoj vodi oslobodi se kation, koji može prouzrokovati razelektrisanje flokulirajućih čestica. Takve čestice sada se pod uticajem Brownovog kretanja sudare, dolazi do međusobnog dejstva molekularnih sila i do stvaranja flokule.

Često primećujemo kod sedimentacijskih opita, da je potrebna manja količina flokulacijskih sredstava, kada imamo u ras-tvoru elektrolite. Govorimo o "senzibilizaciji" ili "osjetljivosti" površina krutih čestica za flokulaciju. Ispitujući taj efekat povećanja osjetljivosti mineralnih površina za flokulaciju zbog dodatka elektrolita susrećemo se sa tzv. ϕ potencijalom.

Pod ϕ -potencijalom podrazumjevamo kinetično smanjenje napona, do kojeg dolazi između slobodne vode u suspenziji i vode vezane za površinu suspendiranih čestica. Objašnjenje ovog fenomena može se dati sledećim razmatranjem:

Jalovinsko zrno - npr. glina je samo po sebi bez električnog naboja, dok ne dolazi u dodir sa vodom. U momentu dodira glinovite čestice sa vodom, dolazi do imitiranja kationa u vodu i do rušenja ravnoteže električnog polja kao i do negativnog naboja površine glinovitih čestica.

Električno neutralno zrno ili čestica može samo adsorbirati sa prostim valencama veoma tanak film vode na svoju površinu (adhezijska vлага). Negativni naboј glinovite čestice djeluje sasvim drukčije na dipolne molekule u vodi. Pojave se Coulombove sile, istoimeni naboji odbijaju se, dok se raznimanji privlače. Posledica toga je, da električno negativno

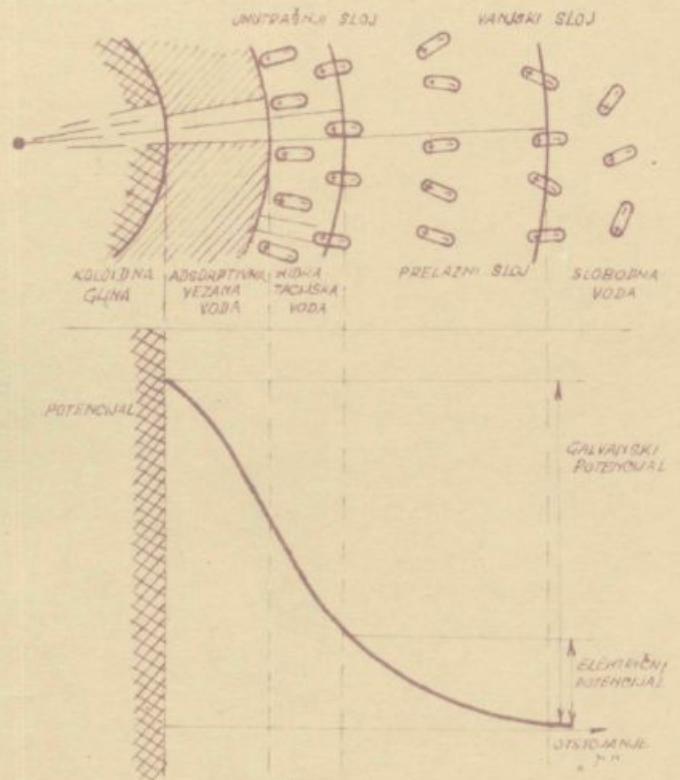
nabijene čestice gline privlače pozitivni pol molekule vode i odbijaju negativni pol molekule. Čestica gline sada nema samo adsorbirani film vode, nego i jedan deblji plašt hidrataciske vode sa orijentiranim molekulama vode, vezan za čestice sa elektrostatičnim silama. Na sledećoj slici prikazano je dejstvo opisanih sila, kao i potencijalni napon u zavisnosti od udaljenosti od glinovite čestice.

Radijus dejstva površine glinovite čestice je ograničen te se ga može izračunati. Djelovanje površine prestaje, a slobodne molekule vode podvrgnute su samo Brownovim termičnim kretanjem. Kod mineralne površine čestica u otpadnoj vodi imamo u zavisnosti od hemijskog sastava čestica električne naboje raznih brojeva i različitog smanjenja napona prema okolini. To smanjenje električnog napona oko krutih čestica nazivamo "elektrokinetični potencijal" ili ψ - potencijal, kojeg smo spomenuli na početku ovog zaglavja. Matematična definicija ovog potencijala izražena je sledećom matematičnom formulom:

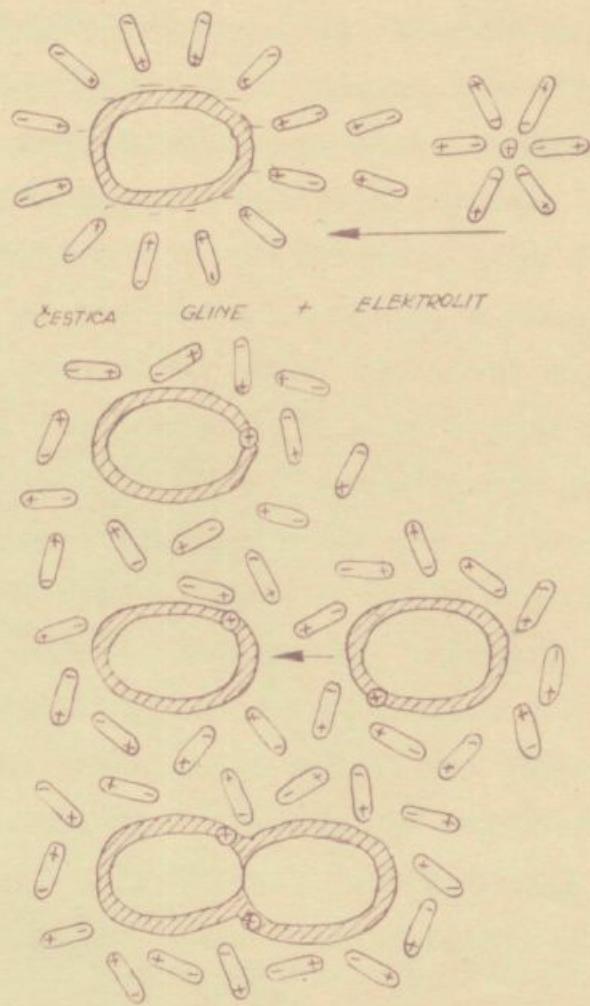
$$\psi = \frac{E}{\epsilon} \cdot \frac{R_2 - R_1}{R_2 \times R_1} \text{ (Volt)}$$

Sa R_1 označavamo polumer zrna od njegovog težišta zajedno sa adsorbiranom vodom; R_2 je polumer težišta do hidrataciske vode, E je jačina električnog naboja, a ϵ dielektrična konstanta vode.

Smanjenje elektrokinetičnog potencijala na vrednosti blizu nule je preduslov za početak flokulacije. Pošto se to smanjenje može postići dodacima elektrolita, time je i objašnjeno međusobno dejstvo elektrolita i flokulacijskih dodataka otpadnoj vodi. Do flokulacije došlo bi takođe bez dodatka elektrolita i to samo zbog djelovanja flokulacijskih reagenta, ali se sa dodatkom elektrolita ubrza početna faza flokulacije, jer postoje mineralne "senzibilne" površine o čemu smo već govorili.



SI. 9A PRELAZ IZMEDJU GLINOVITE ČESTICE ADSORBČIJSKOG FILMA, HIDRATACIJSKE I SLOBODNE, NEVEZANE VODE



SI. 9B FLOKULACIJA DVIJU GLINOVITIH ČESTICA
POMOĆU DODATKA ELEKTROLITA

Opiti su pokazali, da je moguće postići flokulaciju samo sa dodatkom elektrolita. Mehanizam tog procesa prikazan je na slici 9B.

Elektroliti sa raznoimenim nabojima izjednačuje električne naboje glinovitih čestica, zbog čega prestaju odbojne sile i čestice flokuliraju. Nestanak odbojnih sila dovodi čestice zbog Brownovog kretanja u blizinu jednoj drugi, tako da mogu dejstvovati međumolekularne sile i stvoriti flokule sa većom masom i manjom koncentracijom u jedinici volumna vode. Na kraju ovog izlaganja o elektrolitima, čije dejstvo upoznačemo još bolje u eksperimentalnom delu, moramo napomenuti još za pažanje, da mogu elektroliti djelovati negativno na proces flokulacije. Ova pojava više puta zapaža se kod postojećih separacija, koje rade sa flokulacijskim sredstvima. Ujednom prestaje dejstvo tih dodataka, jer je koncentracija elektrolita u otpadnim vodama, koje se posle prečišćavanja vraćaju u separaciju, porasla do kritične vrednosti.

Time smo obradili problem elektrolita u sedimentaciji i njegov uticaj na flokulaciju mulja, kao bitan faktor u procesima prečišćavanja otpadnih voda. U narednom zaglavju obradićemo sam mehanizam flokulacije kao rezultat djelovanja raznih reagenata, o kojima ćemo takodje govoriti u posebnom zagлавju.

2. Mehanizam flokulacije

Merenja sedimentacijskih brzina i sedimentacijskih volumena daju odgovor na proces sedimentacije i na njezin konačan produkt - sediment. Obadve gore pomenute vrednosti zavisne su od vrste i stepena disperzije čvrste materije kao i od disperzijskog medija - sredine. Drugim rečima sedimentacija zavisi od stepena flokulacije. Pre nego što predjemo u sam problem flokulacije potrebno je objašnjenje nekih osnovnih fizikalno hemijskih pojmove o postojanosti koloidalnih ras-tvora, u koje u krajnjem slučaju ubrajamo otpadne vode sa glinovitim česticama.

Sitno dispergirana materija, t.j. materija sa velikom površinom teži uvek u to, da oddajanjem energije prelazi u stanje grubih disperzija sa malim površinama. Na osnovi toga mogli bismo zaključiti, da su vodeni koloidalni rastvori nestabilni, koji sami od sebe teže ka flokulaciji. Da tome nije tako, posledica je električnih naboja dispergiranih čestica i vodenog omotača, o kome smo govorili u prethodnom zaglavju. Prva stabilizacija prevladjuje kod hidrofobnih koloida, a vodeni omotač igra ulogu stabilizatora kod hidrofilnih koloida.

a/ Hidrofobni koloidi: Zbog svoje velike površine imaju hidrofobni koloidi jaku adsorpcijsku sposobnost, koja može biti samo jednostrana, t.j. orijentirana samo na neke jone. To ima za posledicu istoimene naboje dispergiranih čestica i odbijanje čestica. Time je data skoro potpuna stabilnost sola. Ukoliko želimo flokulaciju takvih koloida, moramo menjati električne naboje, što se najlakše postigne dodatkom elektrolita. Zbog toga je razumljivo, da viševalentni joni elektrolita jače dejstvuju u pravcu flokulacije, nego jednovalentni.

Tako su količine K^+ , Ba^{++} i Al^{+++} jona, potrebne za flokulaciju As-trisulfidsola, u odnosu 1000:10:1. Tačka, kod koje je električni naboј koloida baš kompenziran, naziva se izoelektrična tačka (sl. 18).

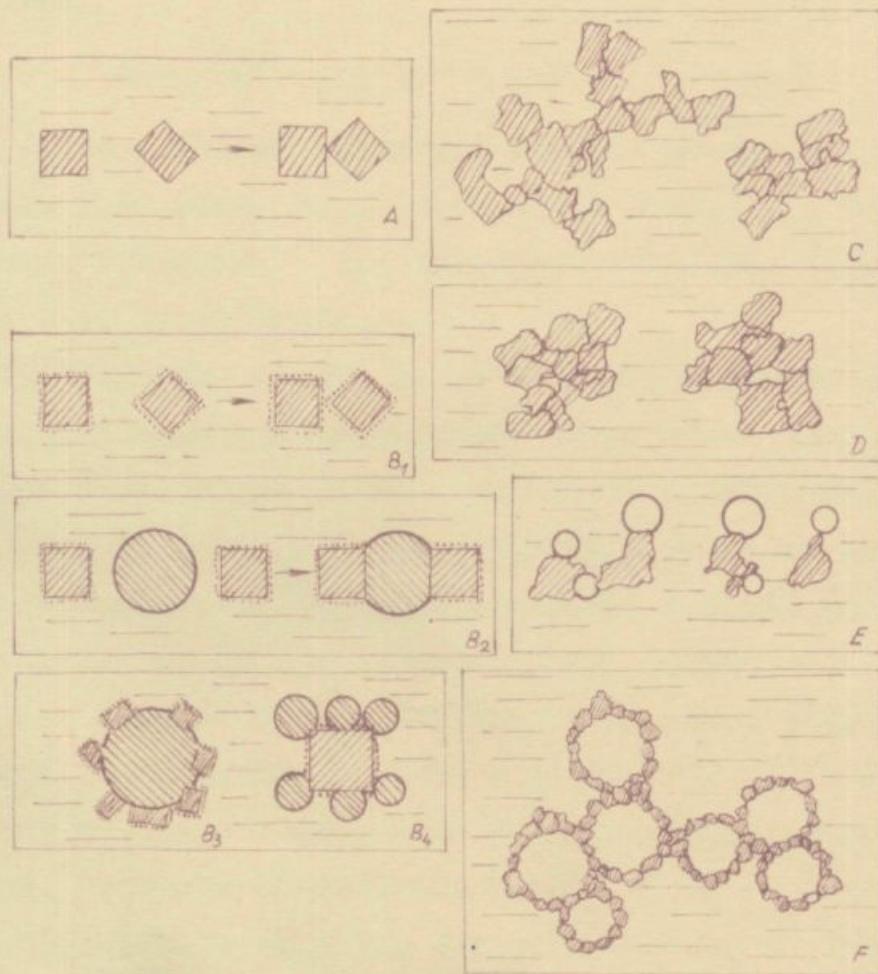
b/ Hidrofilni koloidi: Kako smo već napomenuli, je kod ove vrste koloida za stabilizaciju važnija hidratacija (vodeni omotač). Hidrofilne molekule sklone su adsorbiranju molekula vode na svojim površinama, koje sprečavaju stvaranje flokula. Ta pojava je npr. kod bentonita tako izražena, da dobijamo pihtijaste mase - gele, koji su kod daljnog povećanja količine vode pretvorljivi ponovo u sole. U tom slučaju govorimo o reversibilnim koloidima, a procese nazivamo koagulaciju i peptizaciju. Naravno da su hidrofilni koloidi manje osetljivi na dodatak elektrolita, te da su za flokulaciju potrebne mnogo veće količine.

Time možemo preći na sam mehanizam flokulacije, koji u procesima prečišćavanja otpadnih voda je jedan od osnovnih procesa.

Povećanje površinskog napona između vode i suspendiranih čestica, što je identično sa smanjenjem omočljivosti mineralnih površina, prisiljava čestice da smanjuju svoje granične plohe prema vodi. Sitne čestice spajaju se u veće - flokule, čijih površina je mnogo manja. Flokulacija nastaje dakle spajanjem mineralnih zrna koji dodirivanjem - kontaktom obrazuju veće mineralne aggregate. Pri tome postoji nekoliko mogućnosti spajanja. Principijelno govorimo o dvaju načina stvaranja flokula - kontaktna flokulacija i flokulacija preko veznih mostova. Kontaktna flokulacija (sl. 9C.A) nastaje tada, kad se pojedina mineralna zrna svojim plohama ili ivicama dodiruju. Flokulaciju preko veznih mostova dobijamo tada, kad su dve čestice spojene preko dispergirajućeg medija. Kontaktna flokulacija najčešća je u čistim, nepolarnim tekućinama (primer flokula silvina u tetraklorugljeniku - sl. 9C. C).

Ovakve flokule nisu naročito stabilne, jer raspadaju već kod malo jačih pretresa suspenzije. Drugi tip flokulacije dobijemo npr. kada tetraklorugljeniku dodamo nešto vode. Flokule su veće i čvršće (sl. 9C. D). Prelaznu fazu između obadve ekstremne tipa dobijamo u slučaju, da vez između pojedinih čestica stvaraju sporedne valence pojedinih molekula.

Pitanje je sada, na koji način dolazi do kontakta između pojedinih zrna. Pri tome ne uzimamo u obzir strujanja ili mješanja, npr. u sedimentacijskim bazenima, koje svakako približavaju ili pak odaljavaju pojedine čestice u suspenziji. U mirnoj suspenziji jedino je Brownovo kretanje, koje je potpuno iregularno i posledica sudara molekule tekućine sa česticama koloidalnih dimenzija. Znamo da se mogu molekule tekućine zbog njezinog toplinskog kretanja sudsariti sa česticama i dovesti ih u kontakt, tako da može nastupiti



SI. 9 C SHEMATSKI PRIKAZ RAZNIH NAČINA FLOKULACIJE

flokulacija po gore navedenim principima. Po Einsteinu je moguće proračunati put, kojeg može napraviti i tekućini suspendirana čestica. Taj put izražava se sledećom matematičnom jednačinom:

$$d = \sqrt{\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \cdot r} \cdot \eta t}$$

u kojoj imaju pojedini parametri sledeće značenje:

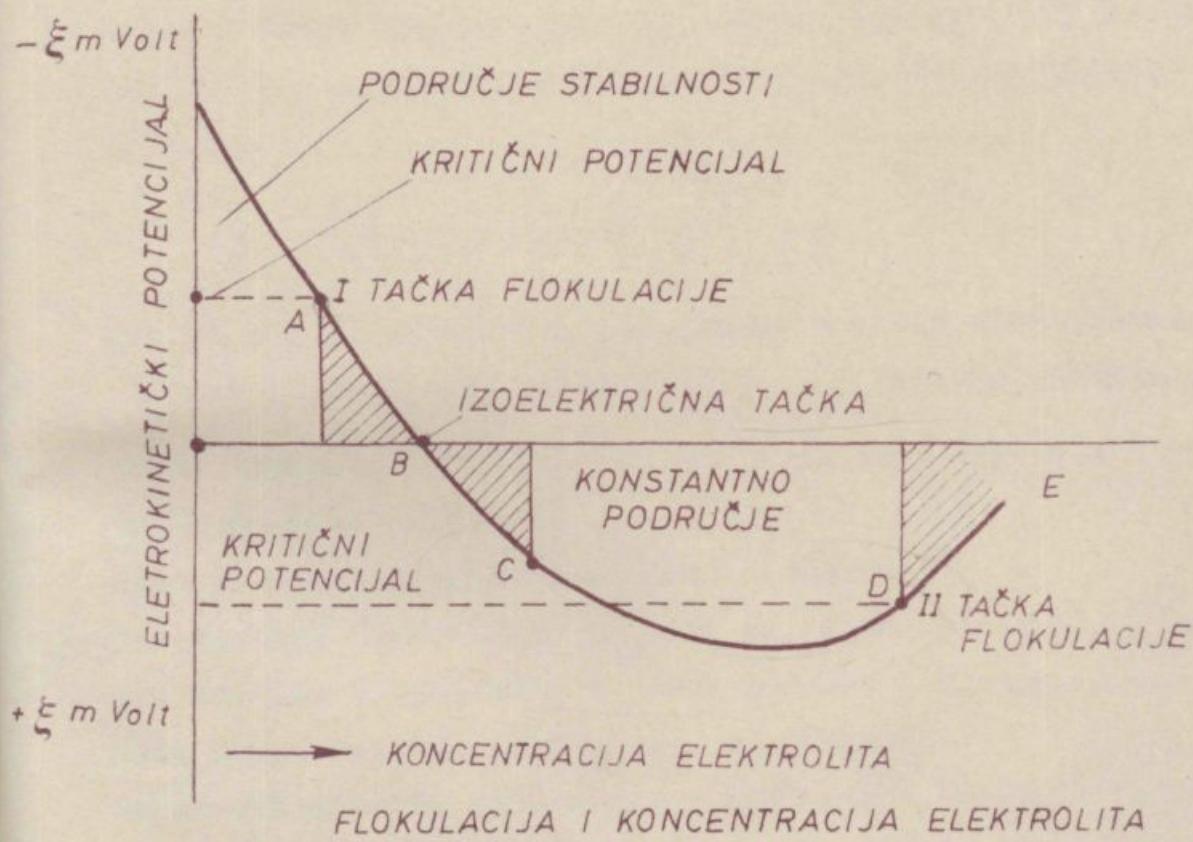
R... gasna konstanta, N... Loschmidtov broj, T... absolutna temperatura tekućine, η ... viskoznost tekućine, r... radij čestice, t... vreme kretanja.

Iz gornje jednačine sledi, da se Brownovo kretanje i time flokulacija povećavaju sa porastom temperature suspenzije. Sada se opet postavlja pitanje, u kakvom momentu dolazi do flokulacije. Za odgovor na postavljeno pitanje moramo se vratiti natrag na već objašnjene pojmove o solu, elektrokinetičnom potencijalu i o izoelektričnoj tački.

Postojanost sola je vezana za električki naboј disperzne faze, koji je posledica razlike u dielektričnoj konstanti disperzijskog sredstva i disperzne faze, kao i posledica adsorpcije jona. Promenom električnog naboja menja se, kako smo već napomenuli, stabilnost sola, jer se je menjao i elektrokinetični potencijal sa dodacima elektrolita. Kod odredjene vrednosti elektrokinetičnog potencijala dolazi do prve flokulacije sola (sl.18) (kritični potencijal).

Daljnji dodatak elektrolita smanji vrednost elektrokinetičnog potencijala na nulu - izoelektrična tačka. Sada je stabilna flokulacijska faza. Sa dalnjim povećavanjem dodatka elektrolita dolazi do ponovog električnog nabijanja čestica i to sa suprotnim elektricitetom, što ima za posledicu raskrajanje flokula - peptizaciju i stvaranje ponovne stabilnosti. Naravno da još daljnje dodavanje elektrolita dovodi do druge flokulacijske tačke.

Napomenuti moramo još, da kod polidisperznih sistema (čestice različite krupnoće), najpre flokuliraju krupne, a tek posle toga sitne čestice. Joni sa manjom hidratacijom flokuliraju brže od jona sa jaćom hidratacijom. Pored navedenog igra bitnu



SI . 18

ulogu kod flokulacije takođe adsorpcija jona.

Ustanovili smo dakle, da mogu biti elektroliti odlučujući faktor u promeni elektrokinetičkog potencijala. Iz dijagrama, kojeg smo prikazali i koji pokazuje međusobni odnos između koncentracije elektrolita i ζ -potencijala, sledi da je oblik krive moguće matematično definirati. Ova definicija sledeća je:

$$\zeta = \frac{2 \cdot A}{Z} \text{arc tg } \sin h \frac{\alpha}{2 \cdot \alpha \cdot \sqrt{c}}$$

gde su A i α konstante, c ... koncentracija elektrolita,

α spec. površinski naboј čestice i Z valenca elektrolita.

Dakle susrećemo se uglavnom sa dva pojma - valencom i koncentracijom elektrolita.

Poznato Schulze-Hardy-jevo pravilo kaže:

Efektivnost flokulacije zavisna je od valentnosti, to znači što veća je valentnost, to jači je efekat flokulacije i to niža koncentracija elektrolita je potrebna.

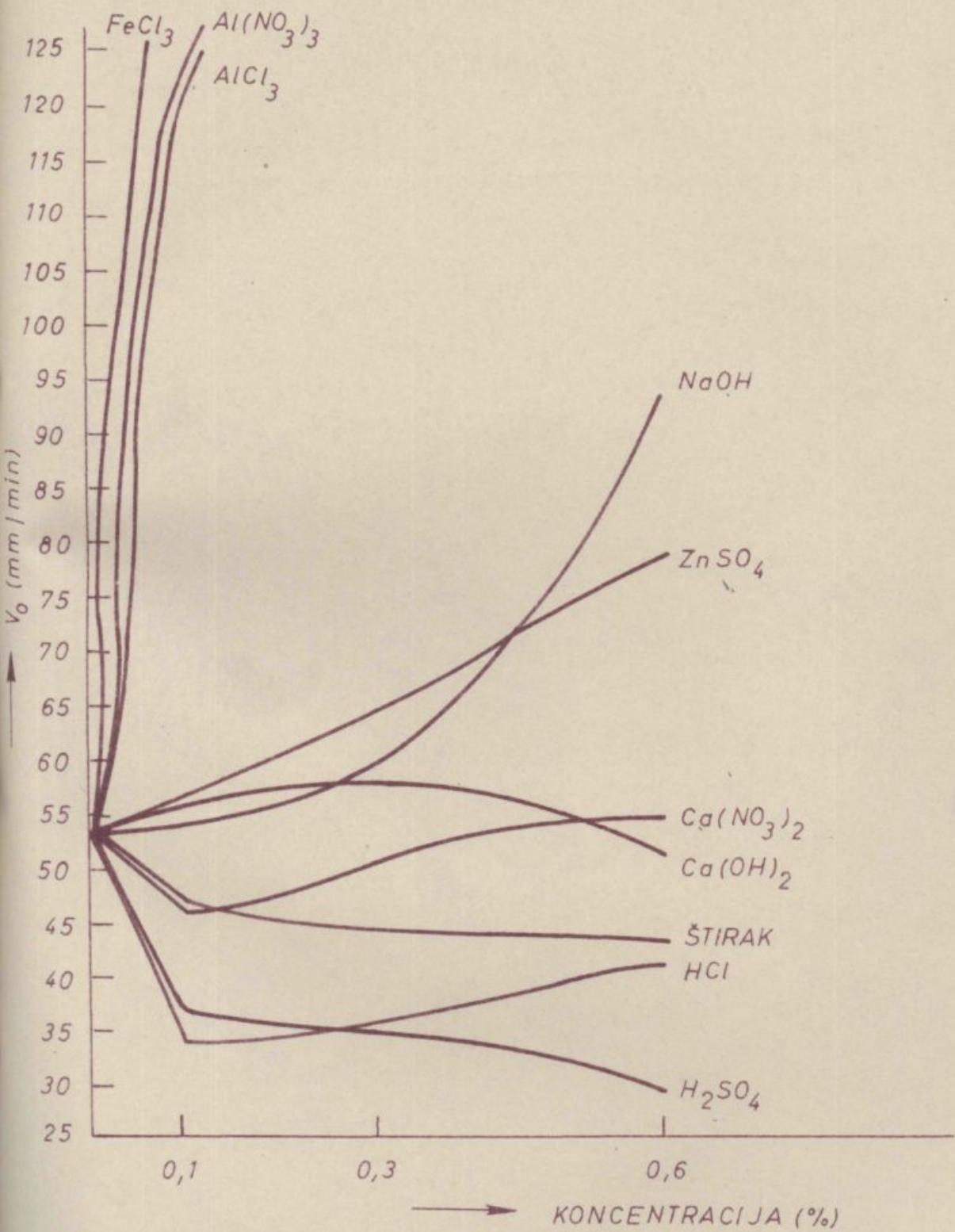
Pored valentnosti jona elektrolita zavisi brzina sedimentacije i od vrste elektrolita i od njegove disocijacijske konstante. U sliki broj 14 i 17 vidimo ponašanje elektrolita kod limonita i uglja koje odgovara tom pravilu.

Trovalentni Al^{+++} ; Fe^{+++} ima jači uticaj na proces sedimentacije od dvovalentnih Ca^{++} , Zn^{++} , a ovih opet jače uticaju od monovalentnog H^+ i Na^+ .

U ostalim uzorcima t.j. kod monacita i kaolina primećujemo iznimke, u glavnom kod upotrebe elektrolita NaOH i HCl . Ovo primećuje se samo kod monacita i kaolina jer obađva sadržavaju mnogo SiO_2 (kaolin na primer 69,7 % a i za monacit poznato je, da sadrži više kiselih grupa i istovremeno mnogo SiO_2 , koji u vodnom rastvoru predstavlja negativni naboј). Kod kaolina svakako utiče na djelimično anomalne rezultate hidrofilni karakter uzorka te veći udeo koloidnih čestica,

dok bi kod monacita mogao doći do izražaja pomenuti negativni naboј SiO_2 jona. Schulze-Hardy-jevo pravilo dopunjuje se sa primerom elektrolita iste valentnosti. U tom slučaju jače su aktivni joni sa većim promerom. Kod naših opita dobili smo u tom smislu odgovarajuće rezultate sa uzorkom limonita, dok su kod ostalih uzoraka dobivene izvesne anomalije.

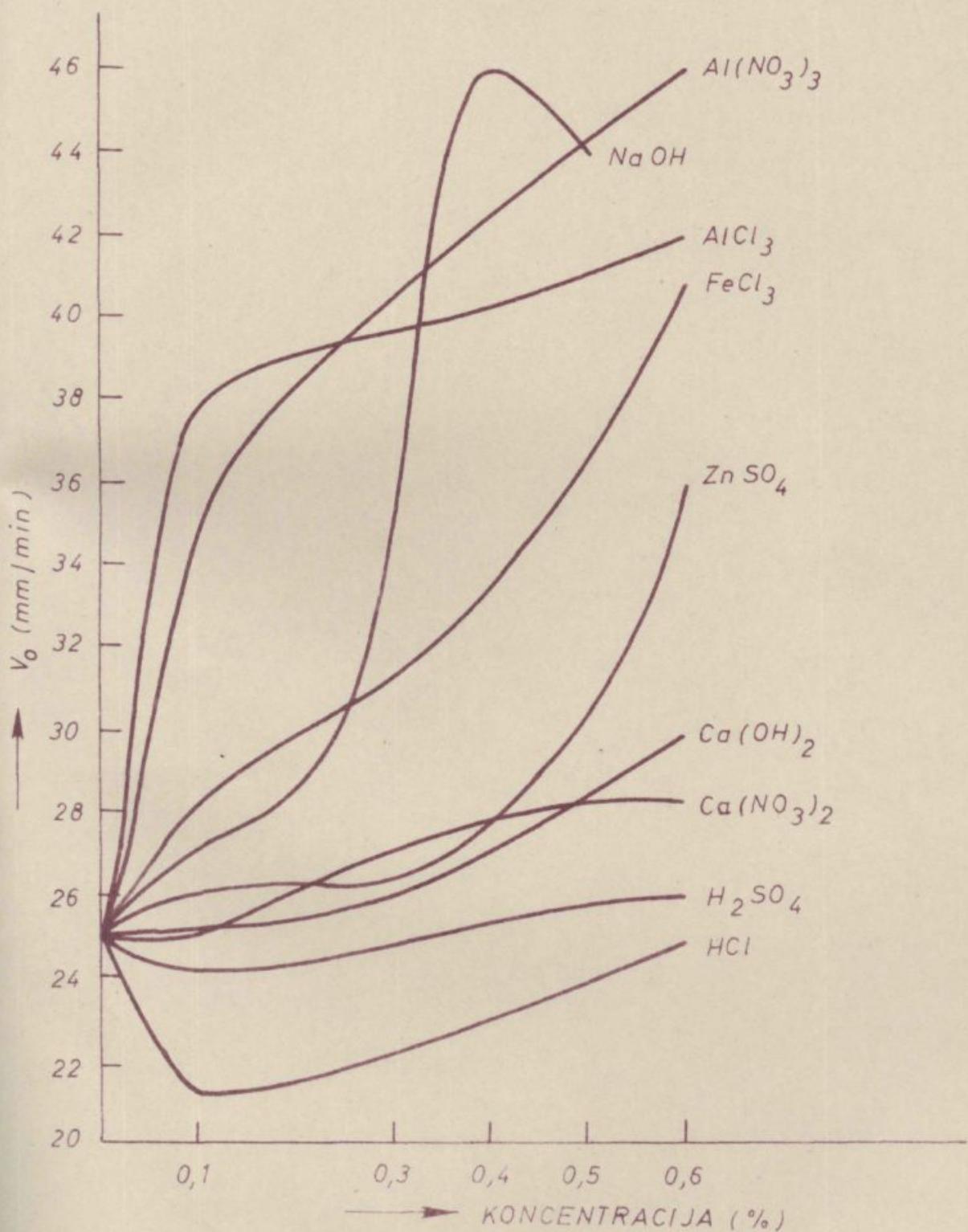
MONACIT



TEMP.: 24°C

GUSTINA SUSP.: 25 g/l

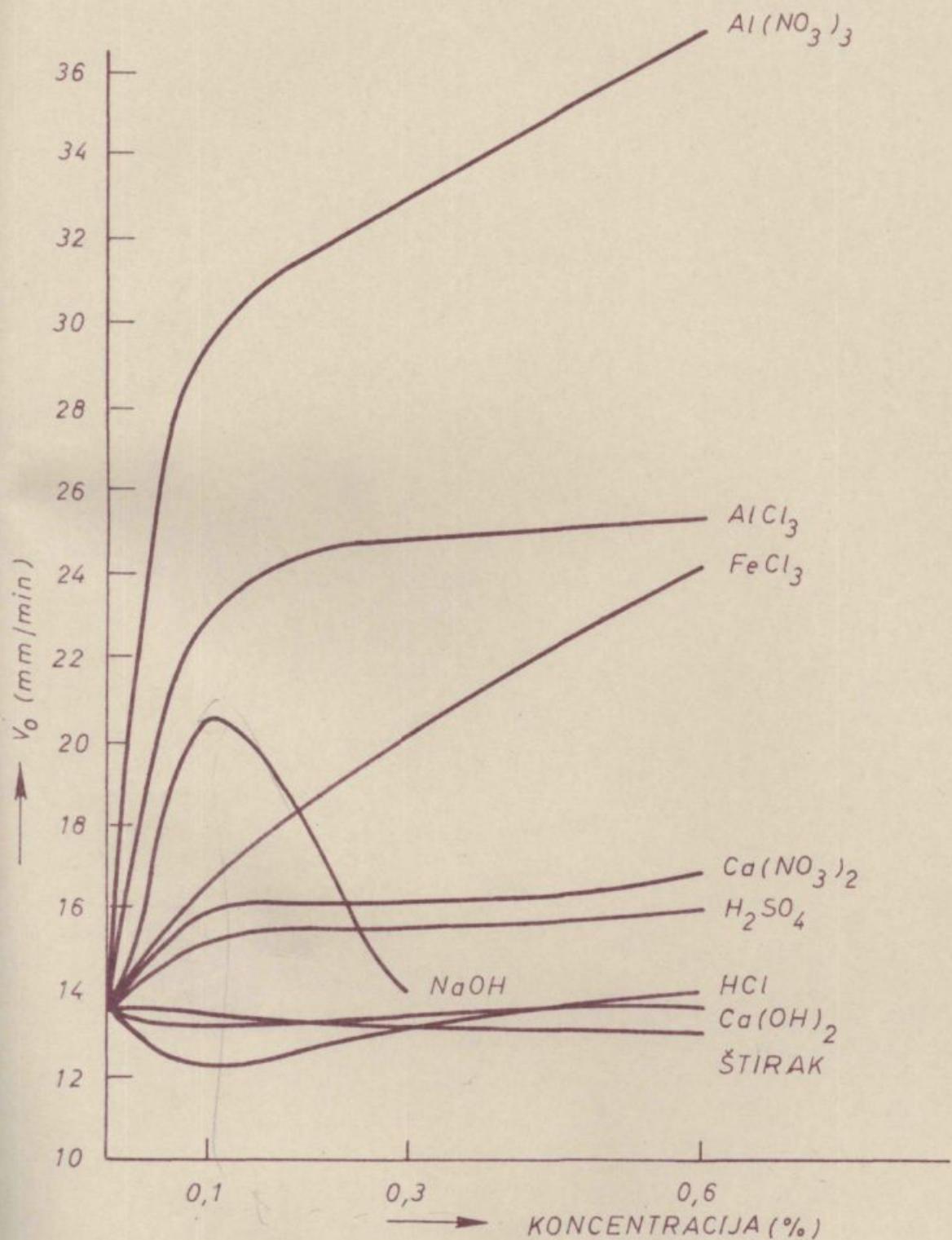
MONACIT



TEMP.: 24 °C

GUSTINA SUSP.: 50 g/l

KAOLIN

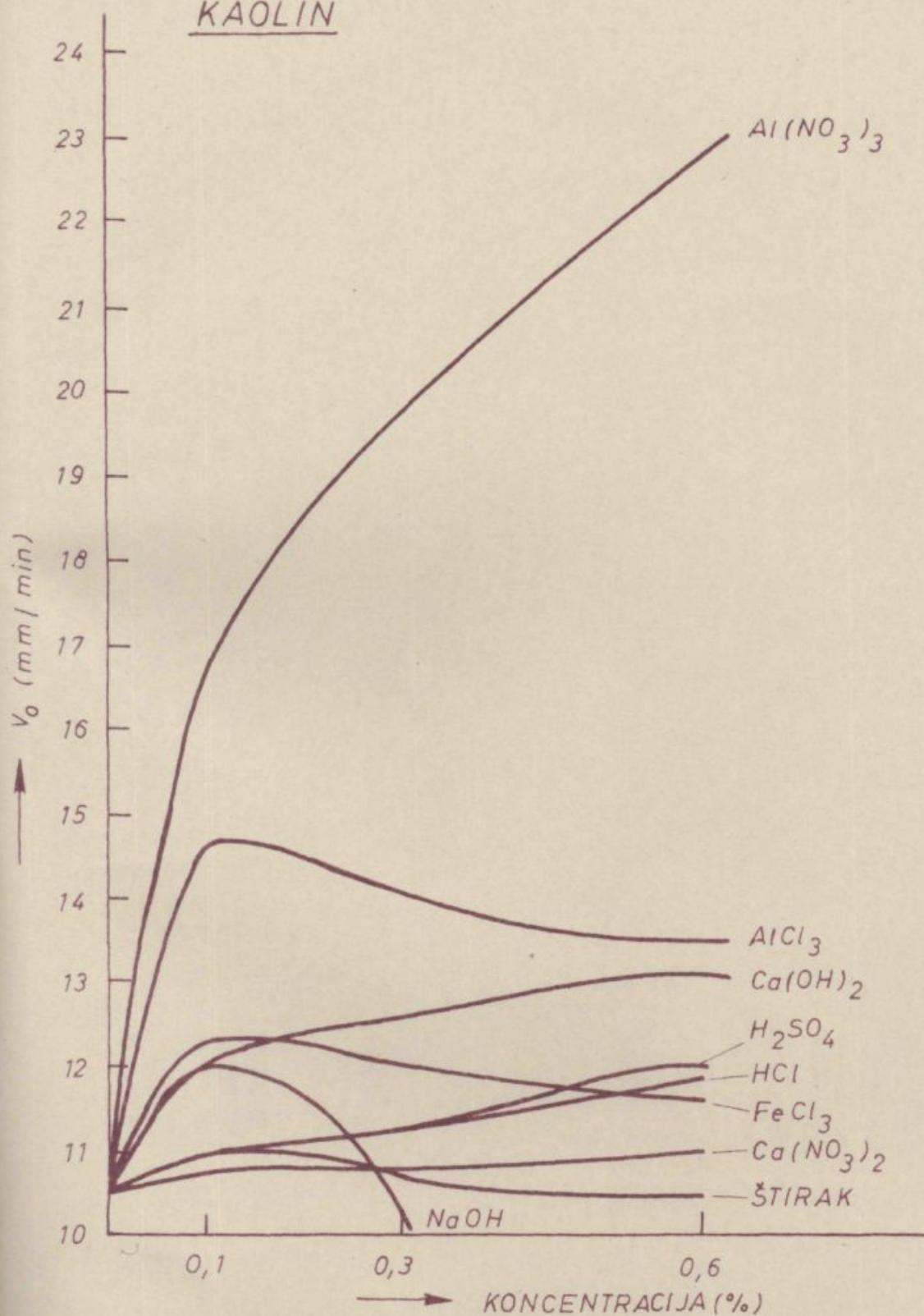


TEMP.: 24°C

SI. 12

GUSTINA SUSP.: 25 g/l

KAOLIN

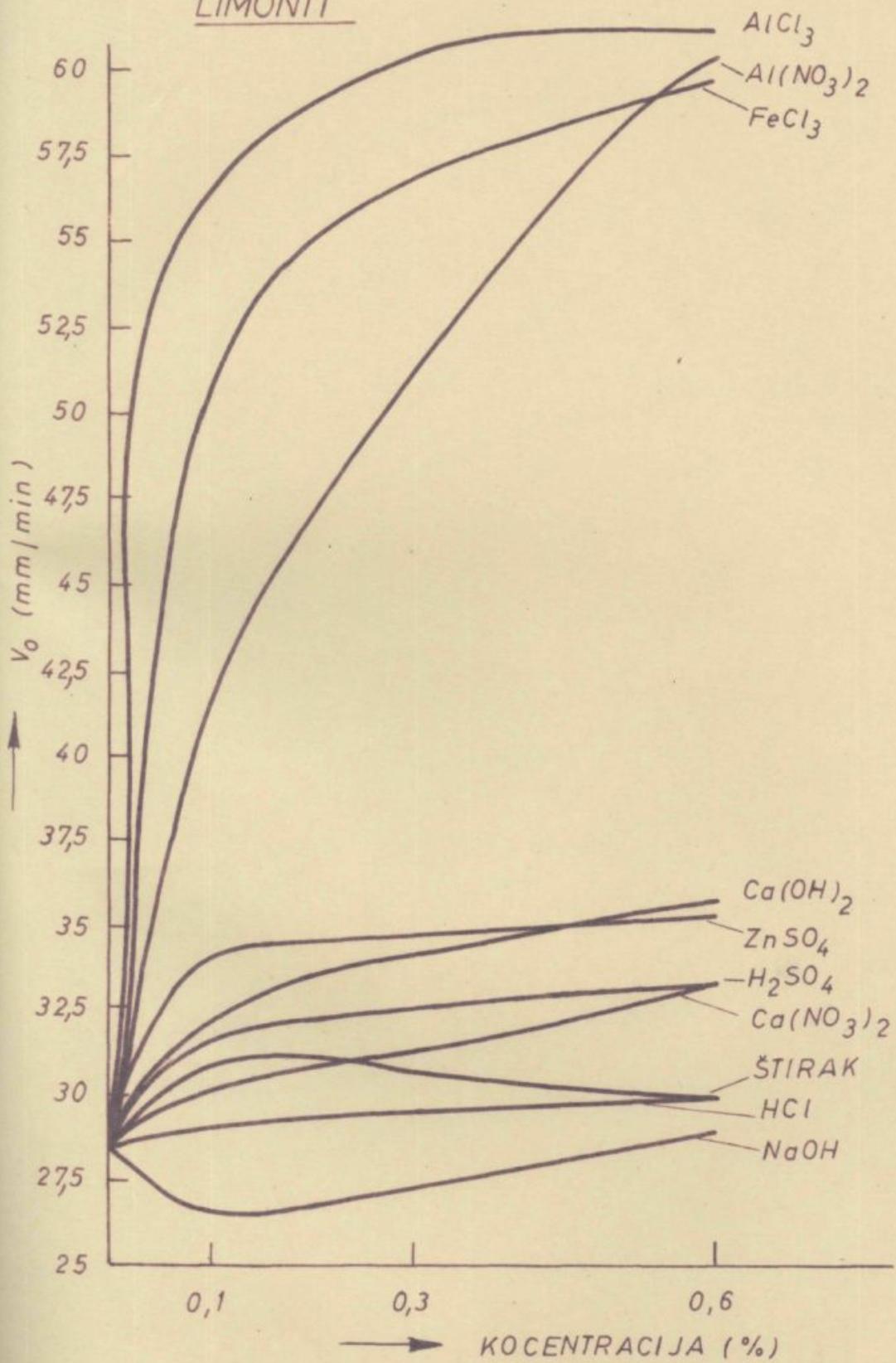


TEMP.: 24 °C

SI. 13

GUSTINA SUSP.: 50 g/l

LIMONIT

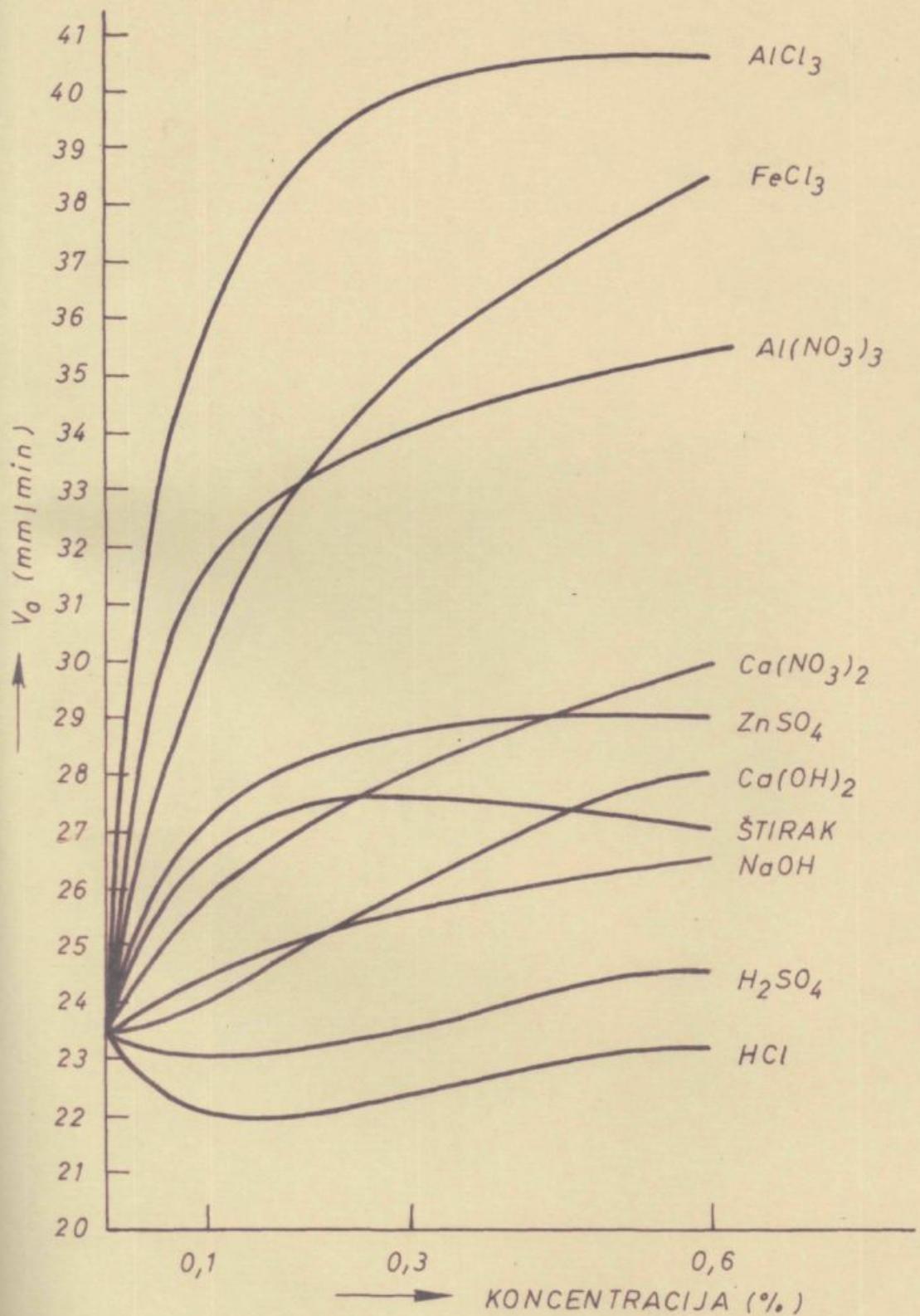


TEMP.: 24 °C

SI. 14

GUSTINA SUSP.: 25g/l

LIMONIT

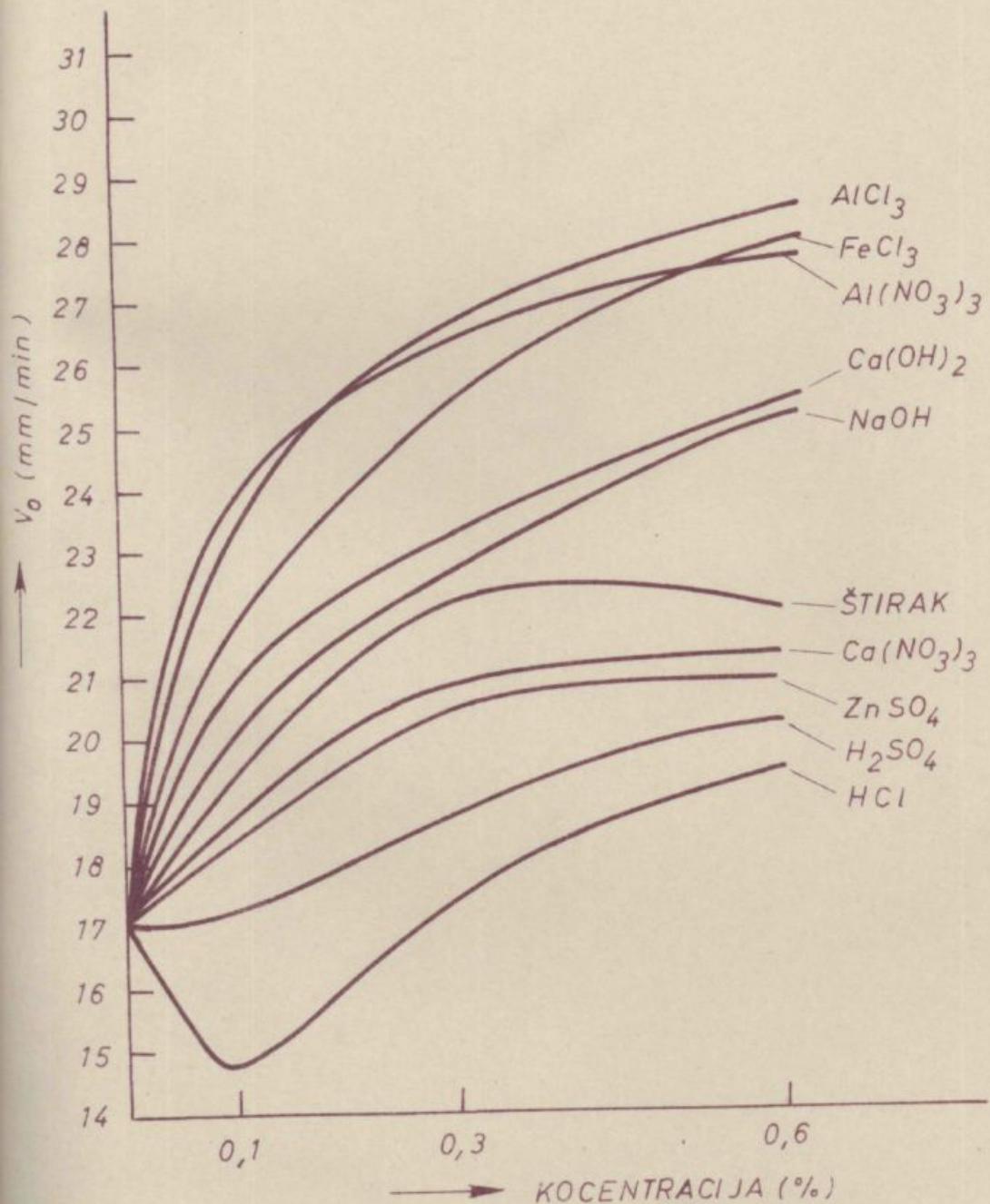


TEMP.: 24 °C

SI. 15

GUSTINA SUSP.: 50 g/l

UGALJ

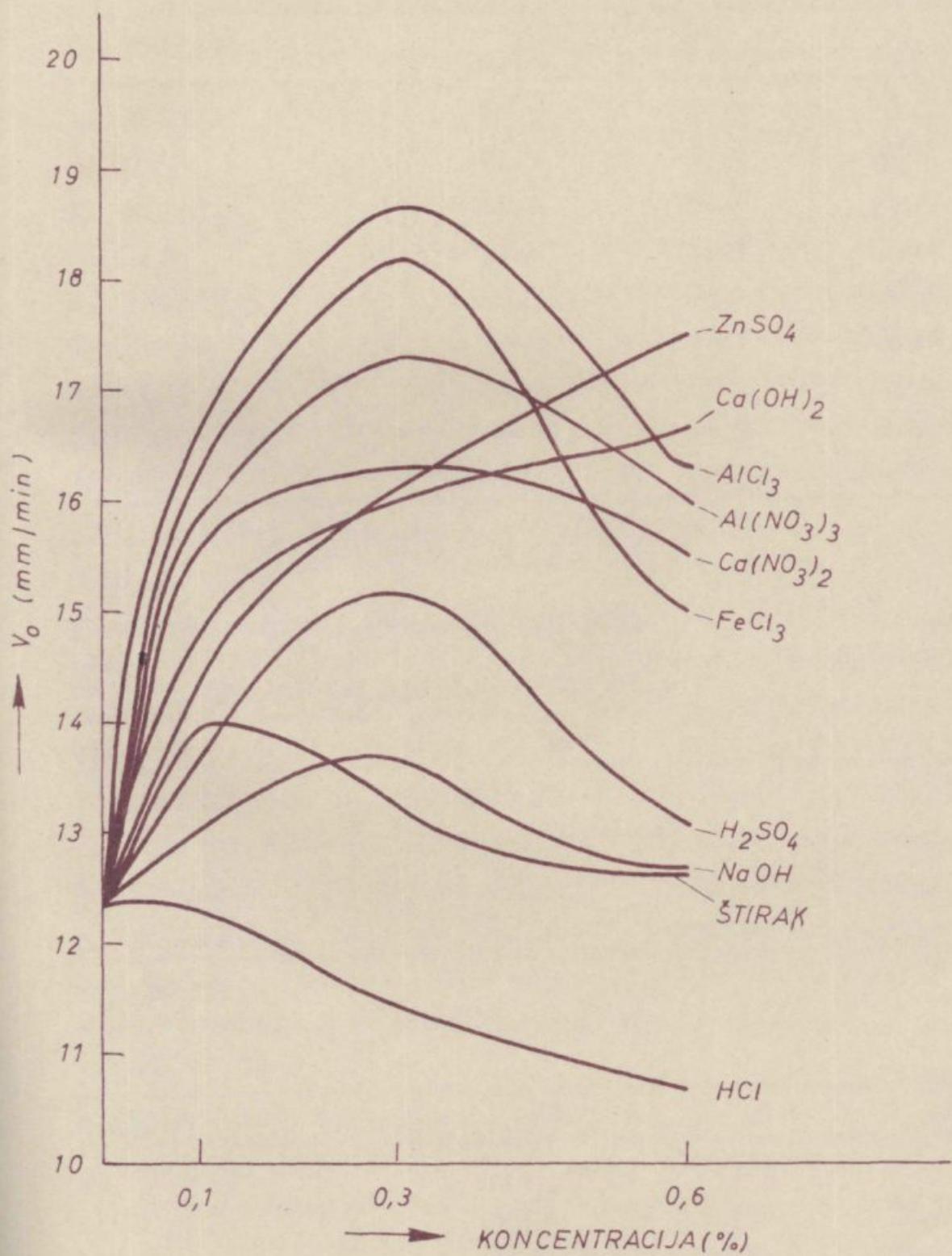


TEMP.: 24 °C

SI . 16

GUSTINA SUSP.: 25 g/l

UGALJ



TEMP.: 24°C

SI. 17

GUSTINA SUSP.: 50 g/l

Tabela I.

Brzina padanja zrna limonita (mm/min)
Gustina suspenzija: 25 g/l, temper. 24°C

Elektrolita	Koncentracije		
	0,1 %	0,3 %	0,6 %
1. AlCl ₃	60,5	60,5	61,0
2. FeCl ₃	54,5	54,5	59,5
3. Al(NO ₃) ₃	42,5	51,5	60,5
4. H ₂ SO ₄	32,0	32,5	33,0
5. Ca(OH) ₂	32,5	34,0	36,0
6. Ca(NO ₃) ₂	30,5	31,5	33,0
7. ZnSO ₄	34,0	34,5	35,5
8. HCl	29,0	29,5	30,0
9. NaOH	26,5	27,5	29,0

a/ Uporedjenje koncentracije elektrolita

Tabela II.

Brzina padanja zrna uzorka (mm/min)

Elektrolita: HCl

Gustina suspenzije: 25 g/l, temp. 24°C

Uzorka	0,1 %	0,3 %	0,6 %
1. Kaolin	12,25	13,0	14,0
2. Ugalj	14,7	17,5	19,75
3. Limonit	29,0	29,5	30,0
4. Monacit	34,0	36,0	41,0

Tabela III.

Brzina padanja zrna uzorka (mm/min)

Elektrolita: Ca(NO₃)₃

Uzorka	0,1 %	0,3 %	0,6 %
1. Kaolin	16,0	16,25	16,75
2. Ugalj	20,5	20,75	21,25
3. Limonit	30,5	31,5	33,0
4. Monacit	46,0	51,0	54,0

Tabela IV.

Brzina padanja zrna uzorka (mm/min)

Elektrolita: FeCl_3

Uzoraka	0,1 %	0,3 %	0,6 %
1. Kaolin	16,75	20,5	24,25
2. Ugalj	23,25	25,5	28,0
3. Limonit	54,5	57,0	59,5
4. Monacit	-	-	-

Iz tabele II do IV vidimo, da sa porastom koncentracije elektrolita od 0,1 do 0,6 % raste brzina sedimentacije u sledećem redu: kaolin, ugalj, limonit i monacit.

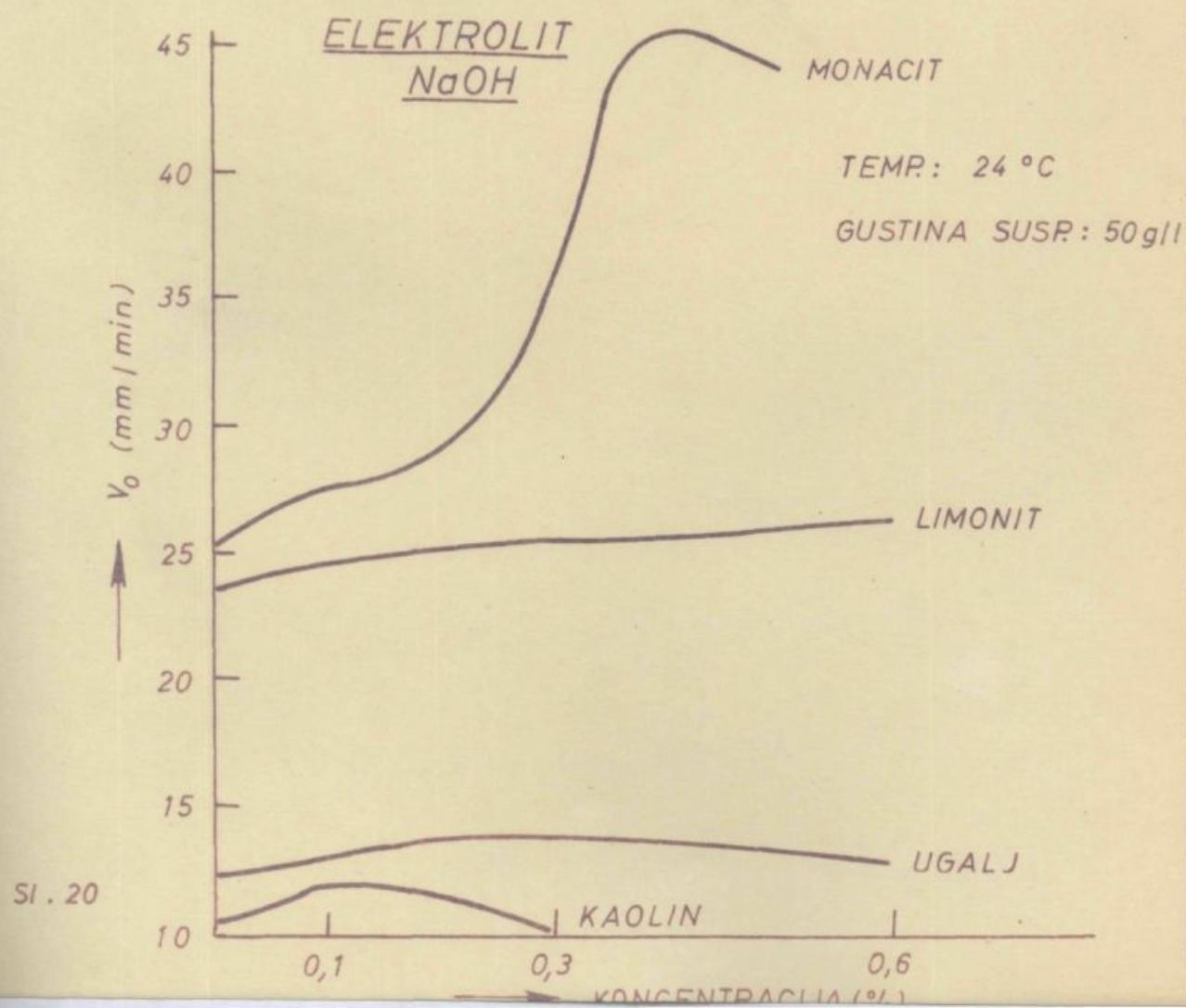
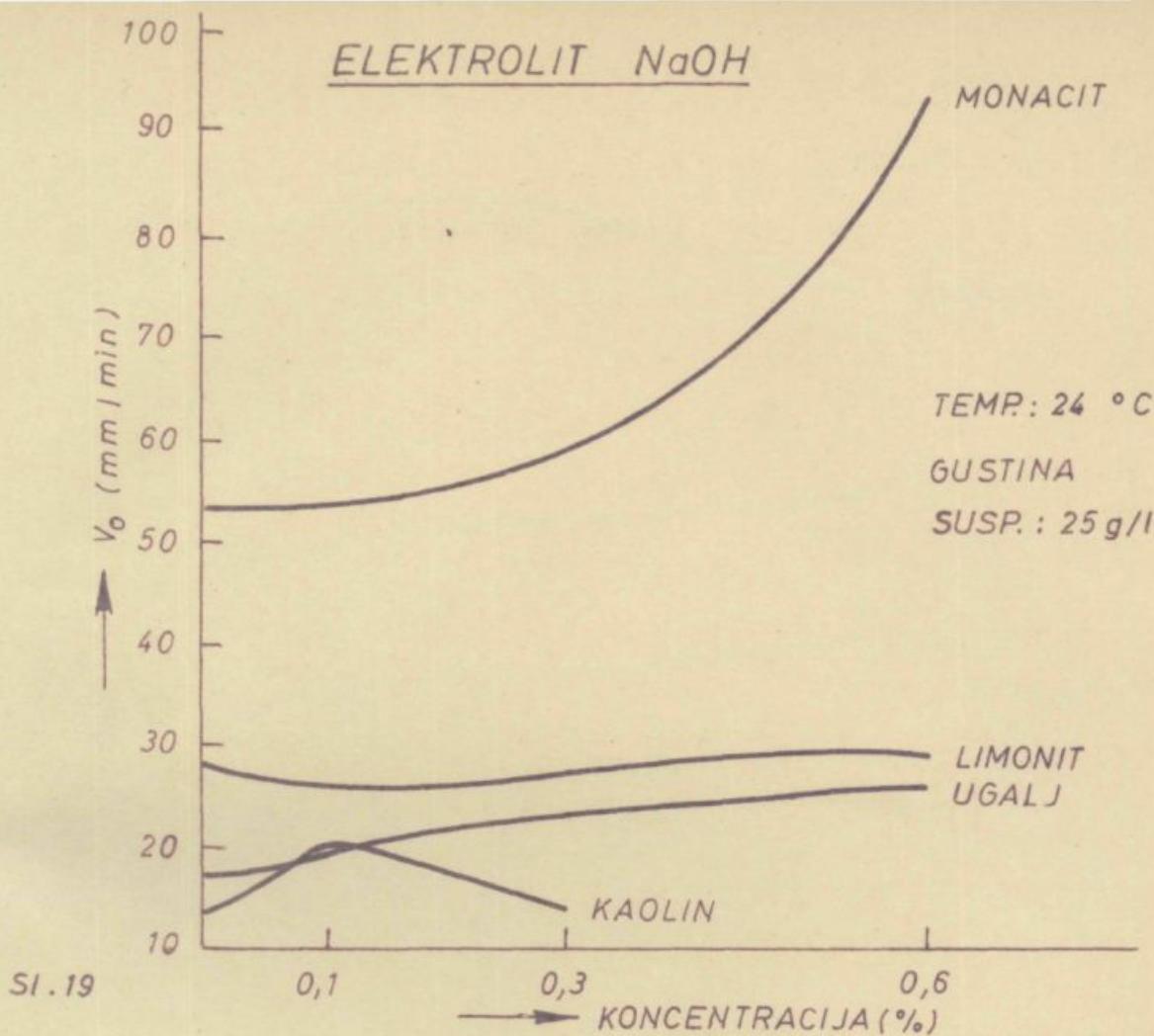
Vidimo, da najmanje sedimentira kaolin i zbog toga jer kaolin ima mnogo koloidnih čestica (viđi granulacijski sastav uzorka). Pored toga kaolin daje u vodi SiO_2 , koji u vodnom rastvoru predstavljaju negativni naboј.

Ako posmatramo brzinu sedimentiranja kod različitih koncentracija elektrolita vidimo, da sa porastom iste nalazimo se u području izoelektričke tačke gde je brzina sedimentiranja najveća. Iznimke su kod kaolina sa gustoćom 25 i 50 g/l i elektrolitom NaOH gde se već kod koncentracije 0,1 % nalazimo u području izoelektrične tačke i kod monacita sa istim elektrolitom kod gustoće 50 g/l gde se približavamo izoelektričkoj tački već kod koncentracije 0,4 %.

Kod uglja sa gustoćom suspenzije 50 g/l skoro svi elektroliti gde se već kod koncentracije 0,3 % nalazimo u području izoelektrične tačke.

b/ Uporedjenje uticaja elektrolita na različite materijale

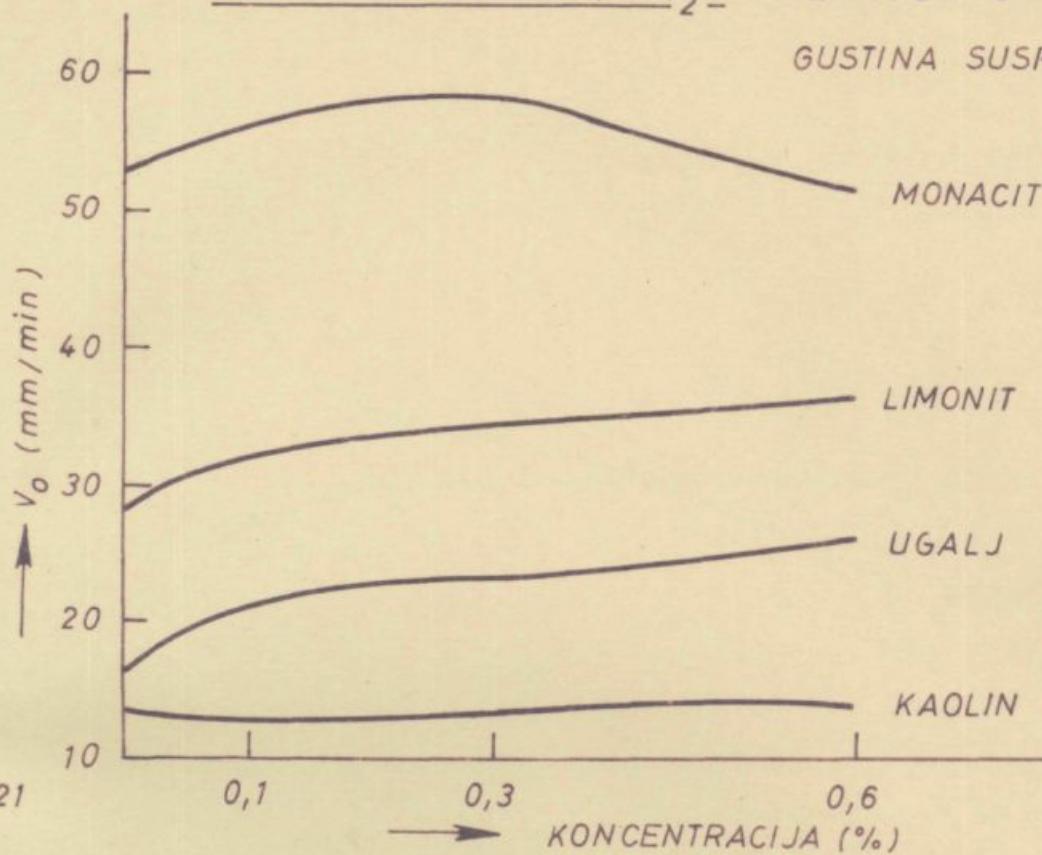
Iz slika 29 i 30 vidimo, da kod svih uzorka sa upotrebom elektrolita $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pojavljuje se iznimka gde najpre sedimentira onaj, koji ima najveću težinu, i to najpre monacit, a tome sledi limonit, kaolin i ugalj, dok iz slika 19 do 29



ELEKTROLIT Ca(OH)_2-

TEMP.: 24 °C

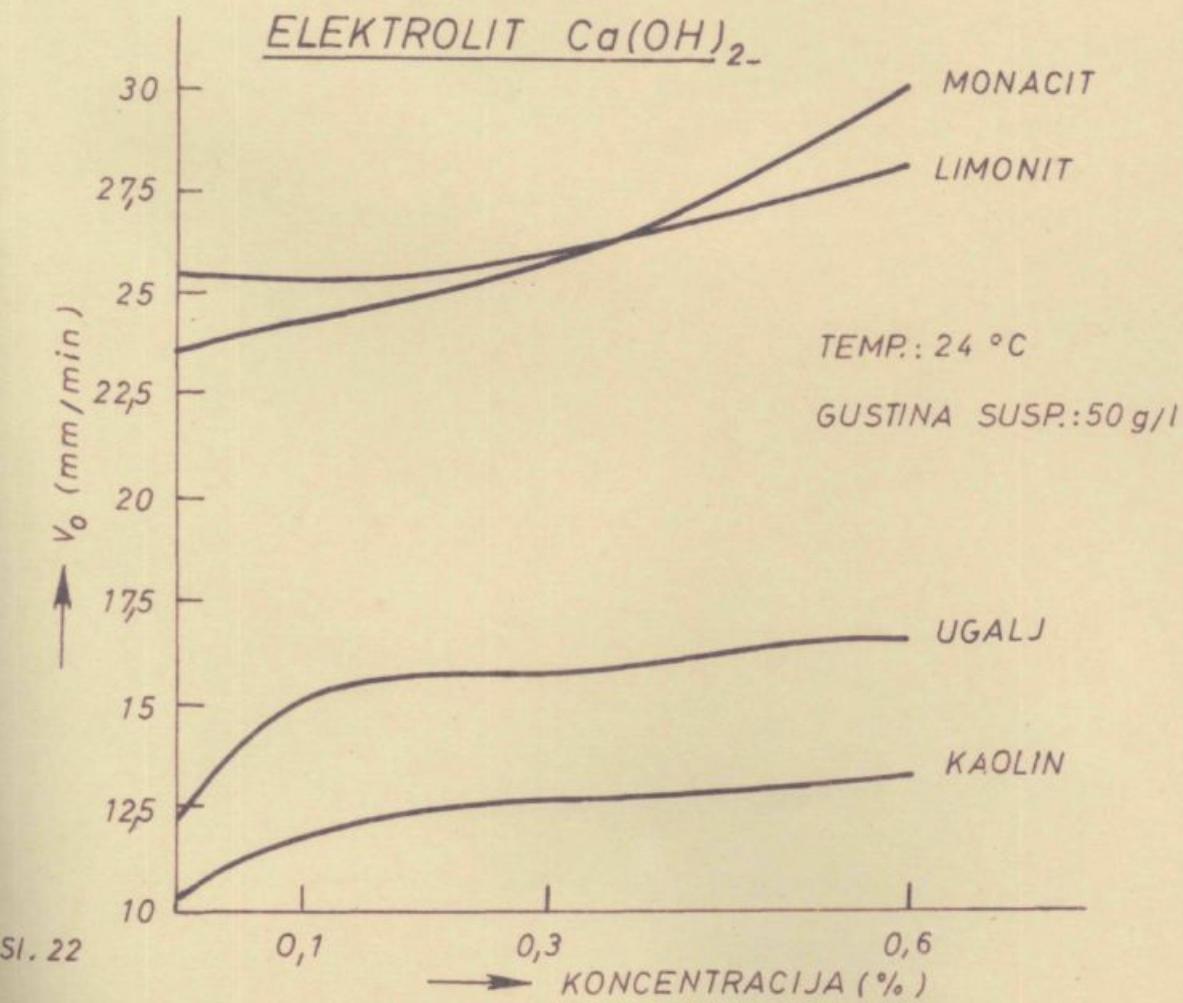
GUSTINA SUSP.: 25 g/l



ELEKTROLIT Ca(OH)_2-

TEMP.: 24 °C

GUSTINA SUSP.: 50 g/l

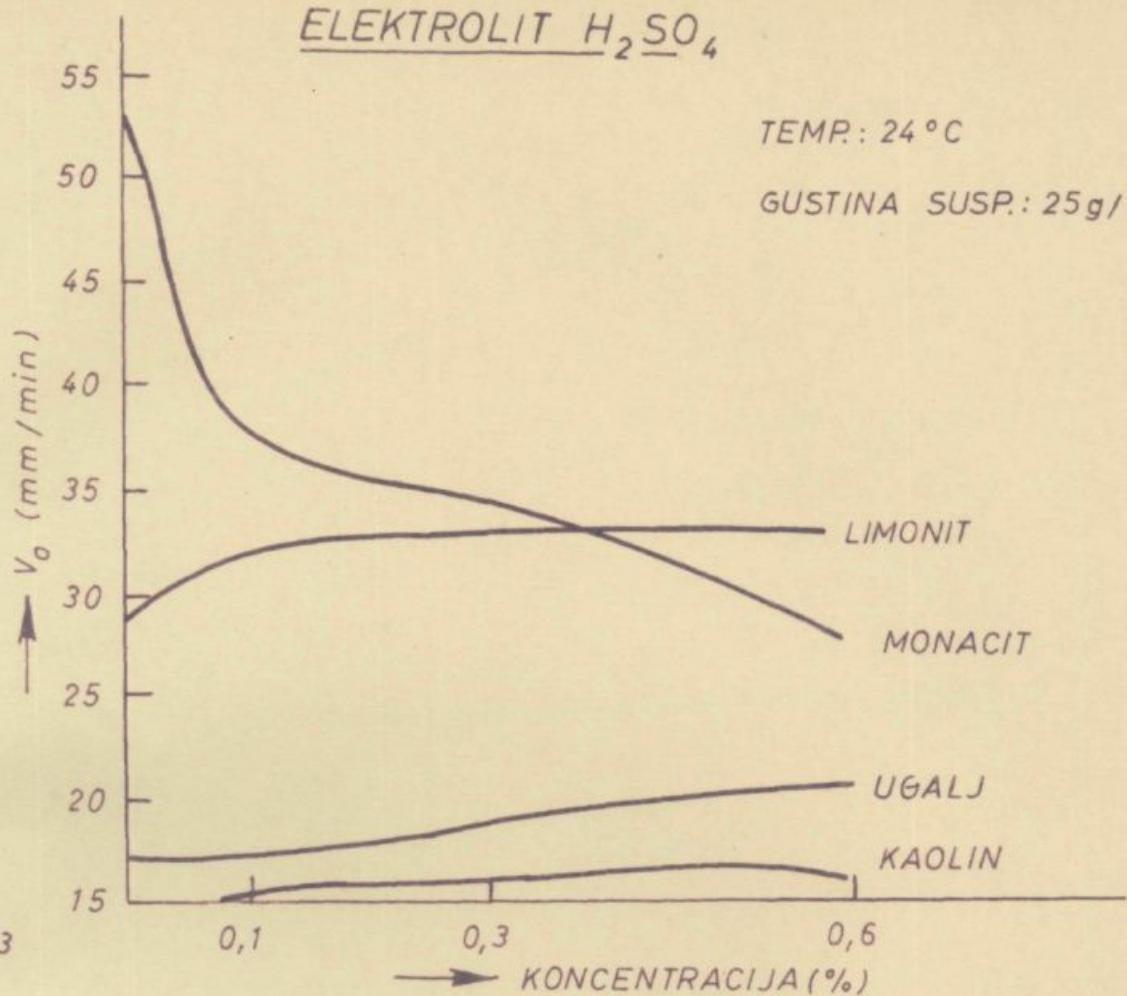


ELEKTROLIT H_2SO_4

TEMP.: $24^\circ C$

GUSTINA SUSP.: $25 g/l$

SI. 23

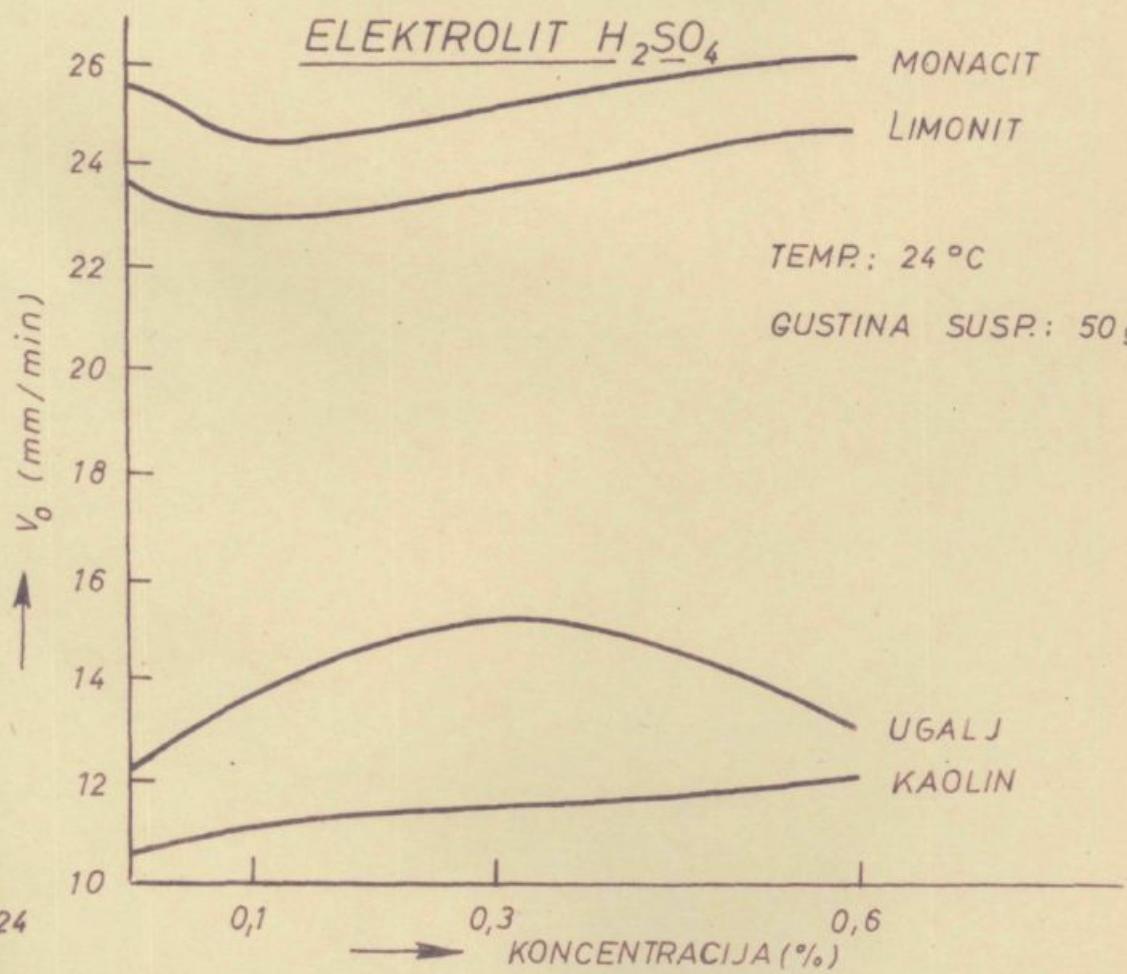


ELEKTROLIT H_2SO_4

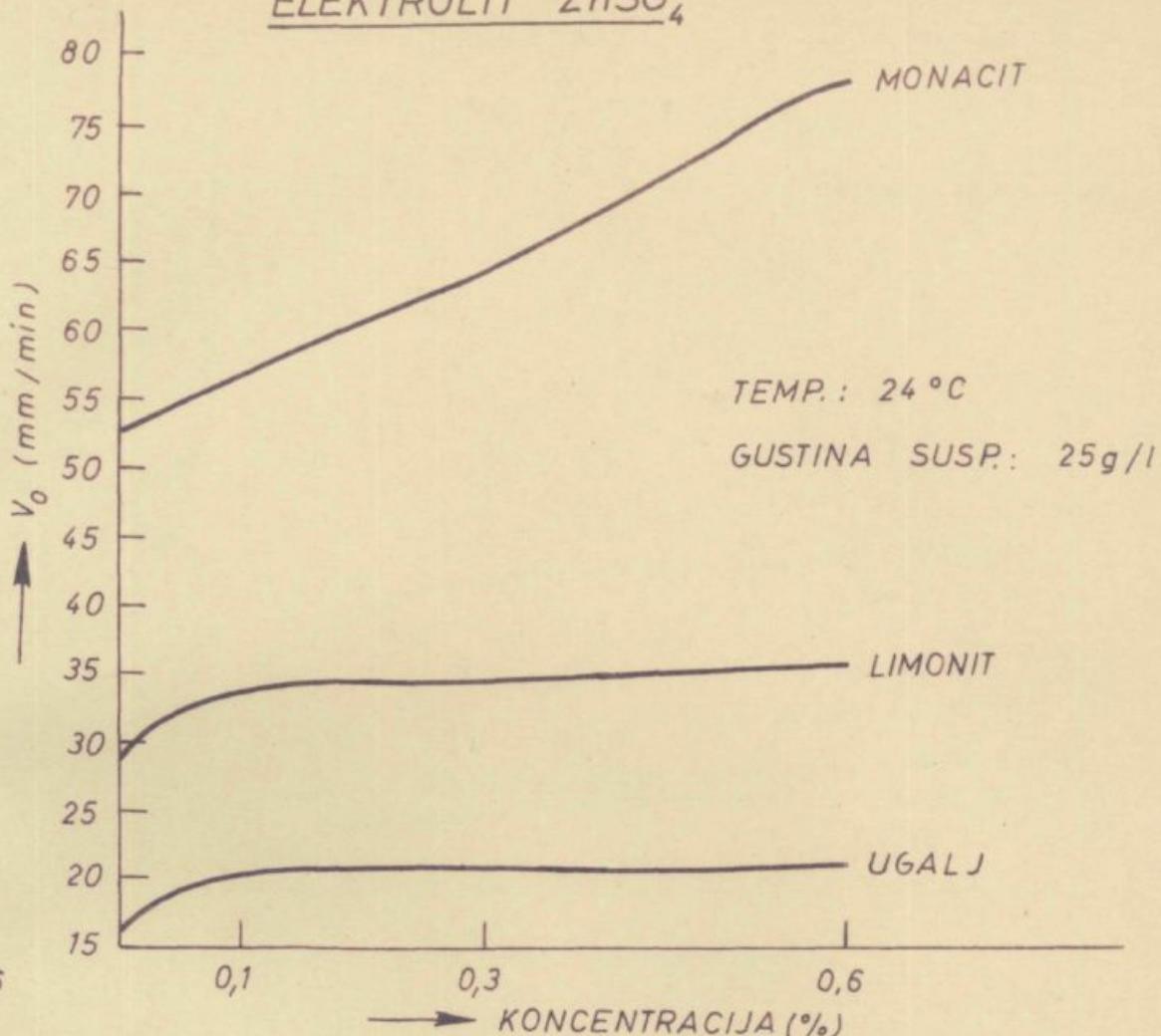
TEMP.: $24^\circ C$

GUSTINA SUSP.: $50 g/l$

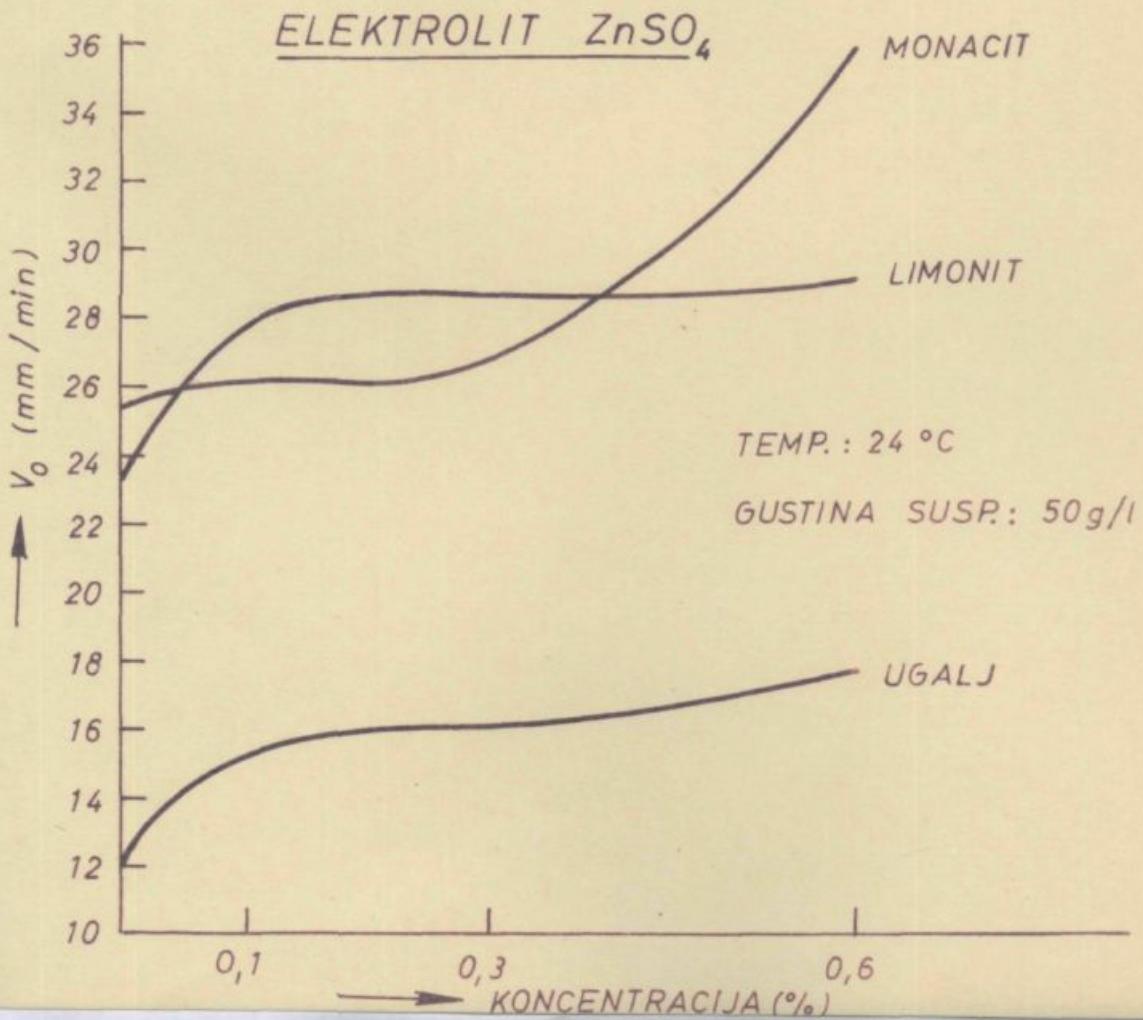
SI. 24



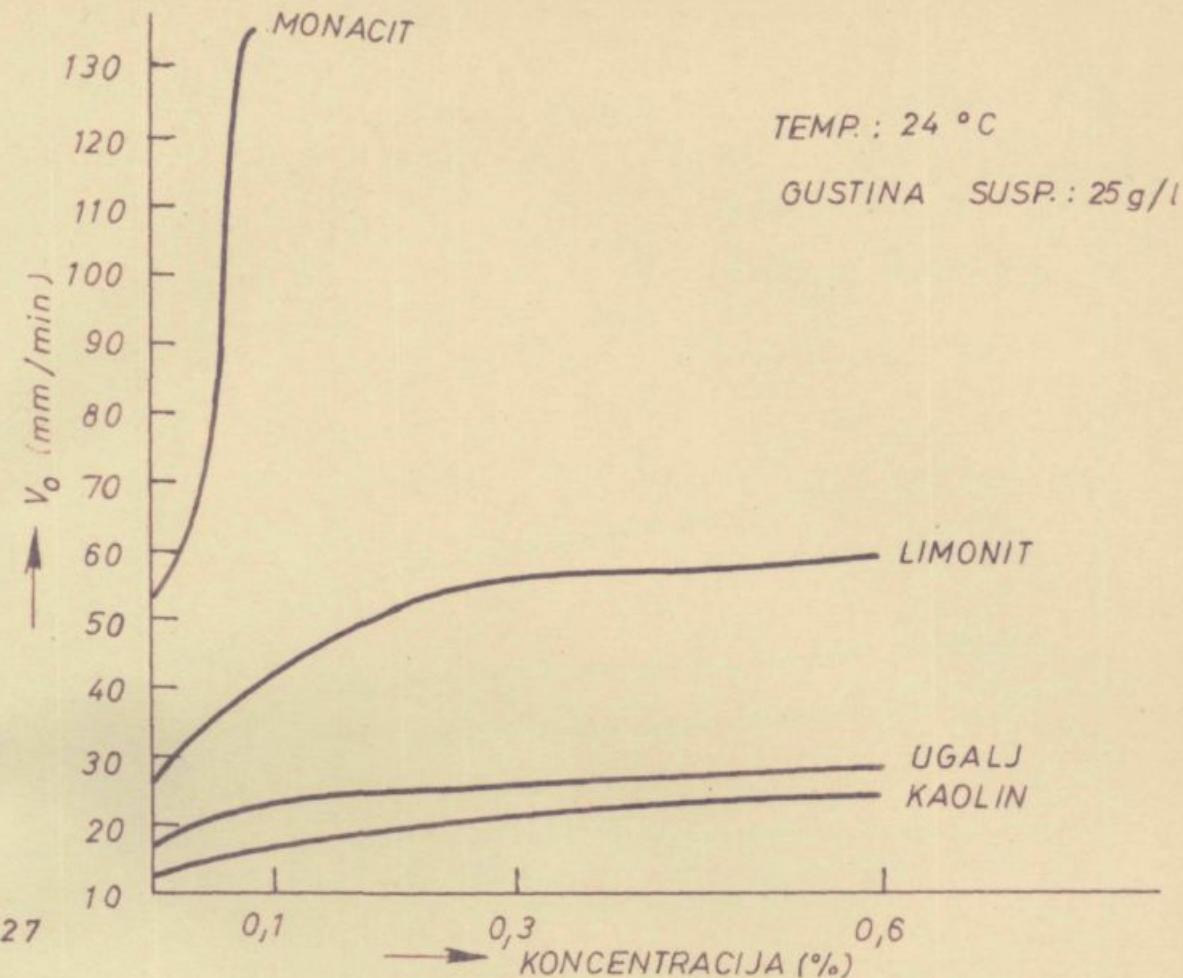
ELEKTROLIT $ZnSO_4$



ELEKTROLIT $ZnSO_4$

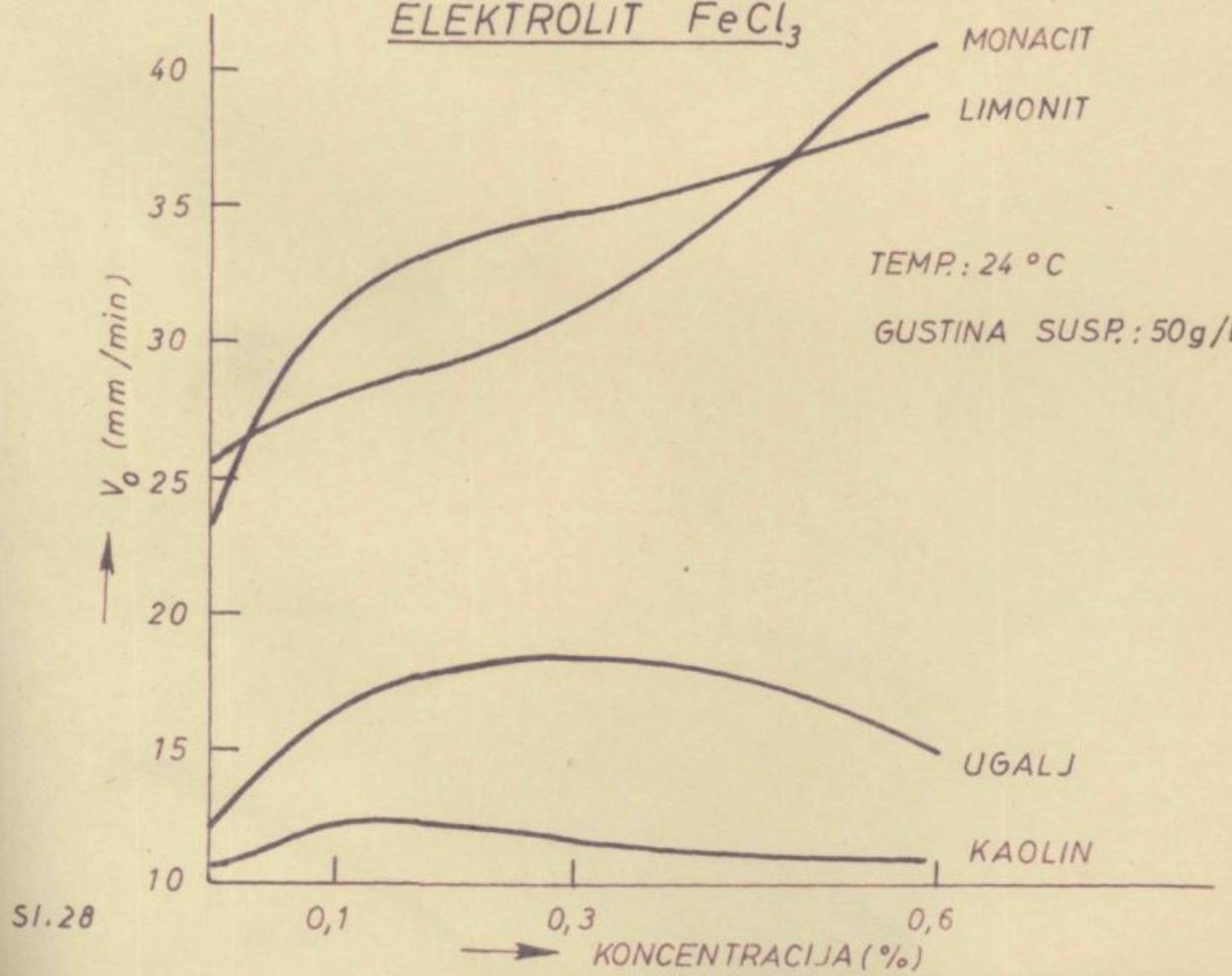


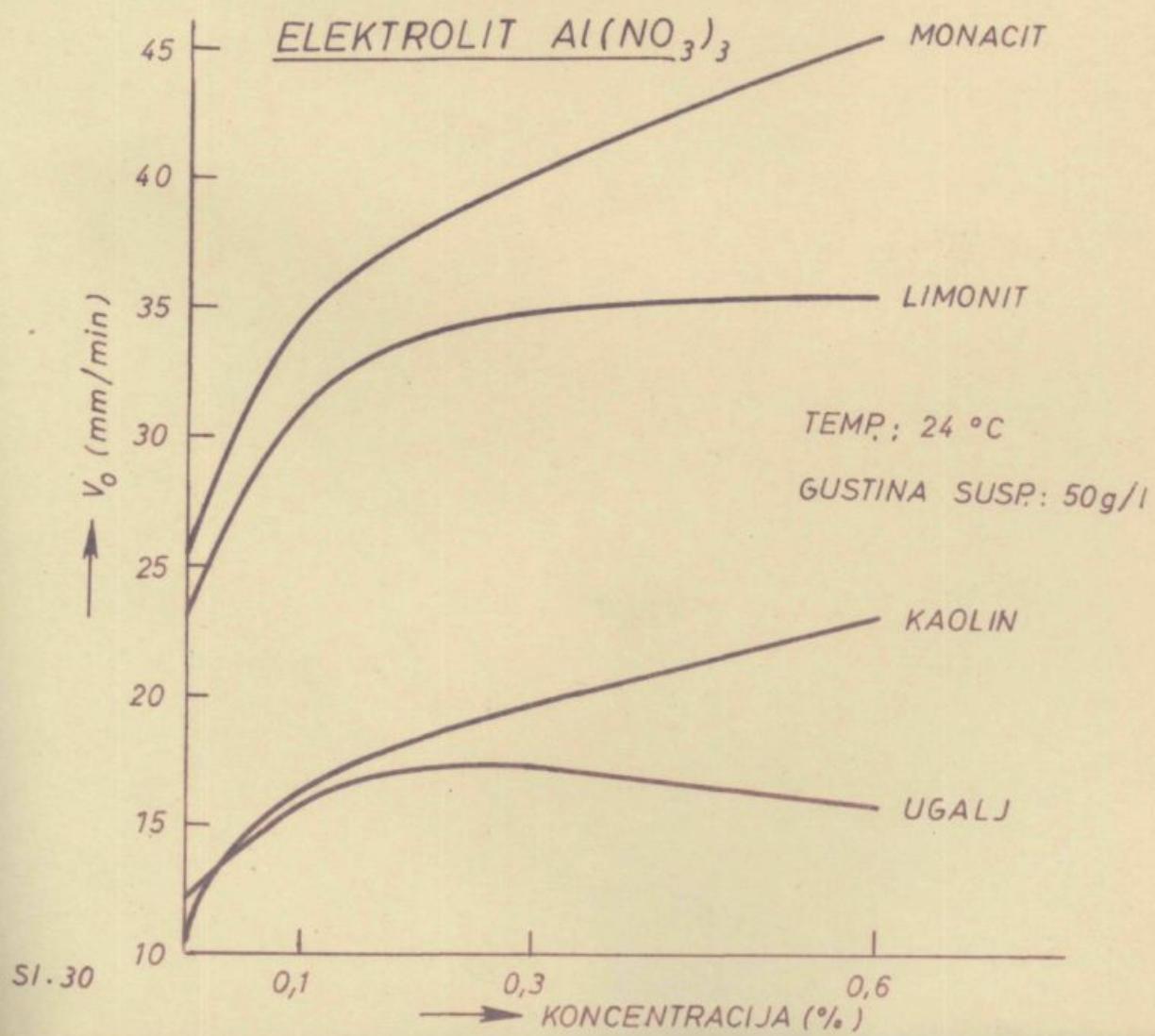
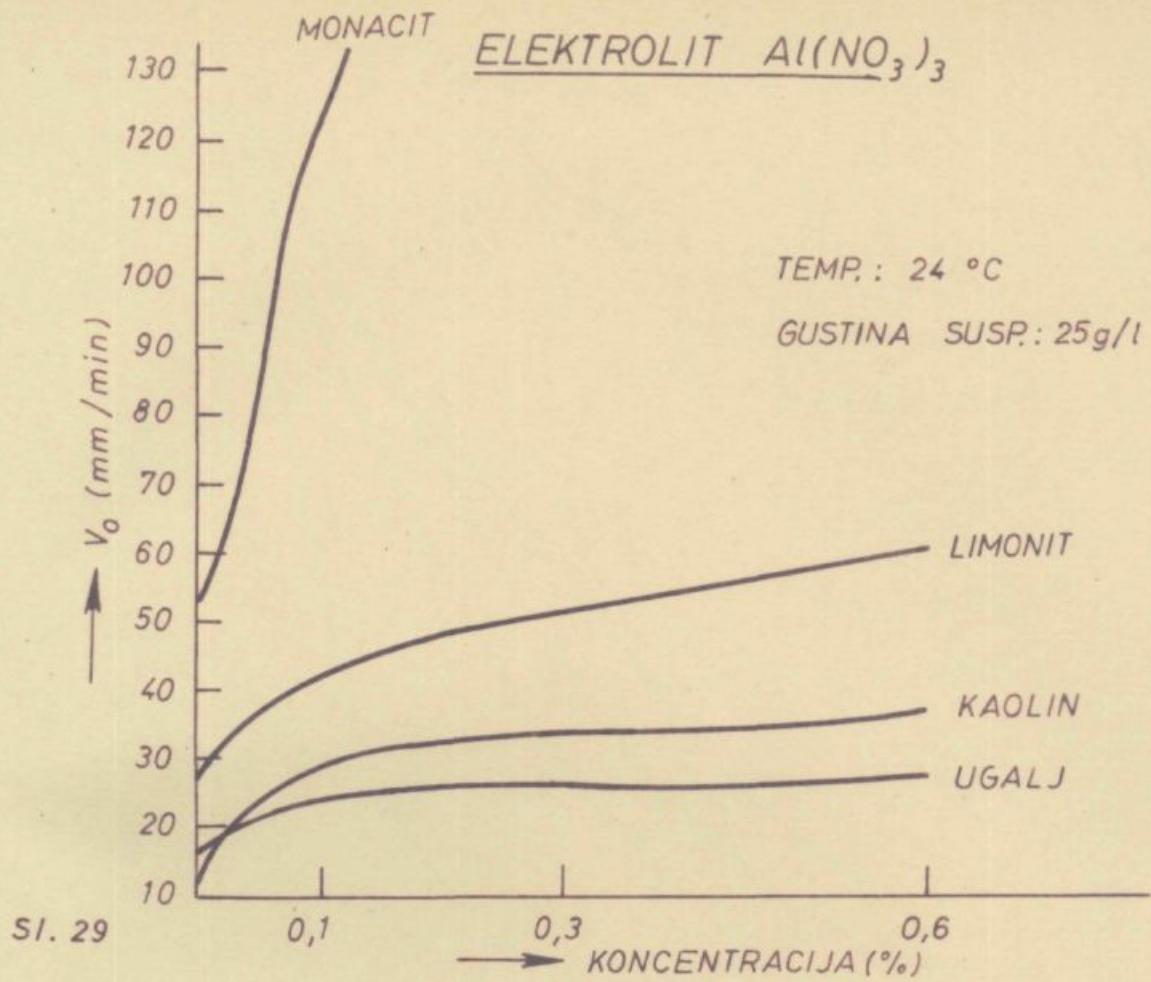
ELEKTROLIT FeCl_3



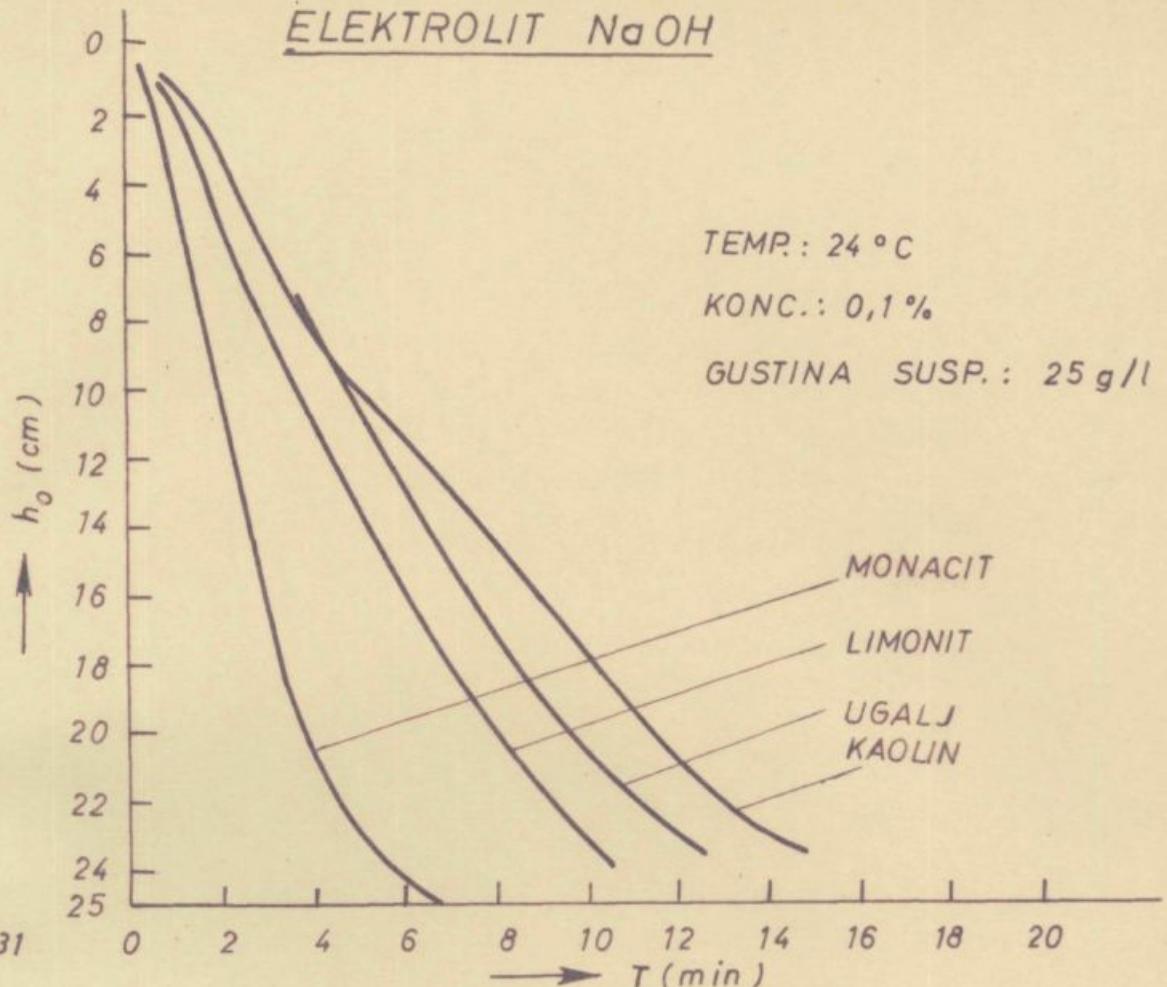
ELEKTROLIT FeCl_3

TEMP. : 24 °C
GUSTINA SUSP. : 50 g/l

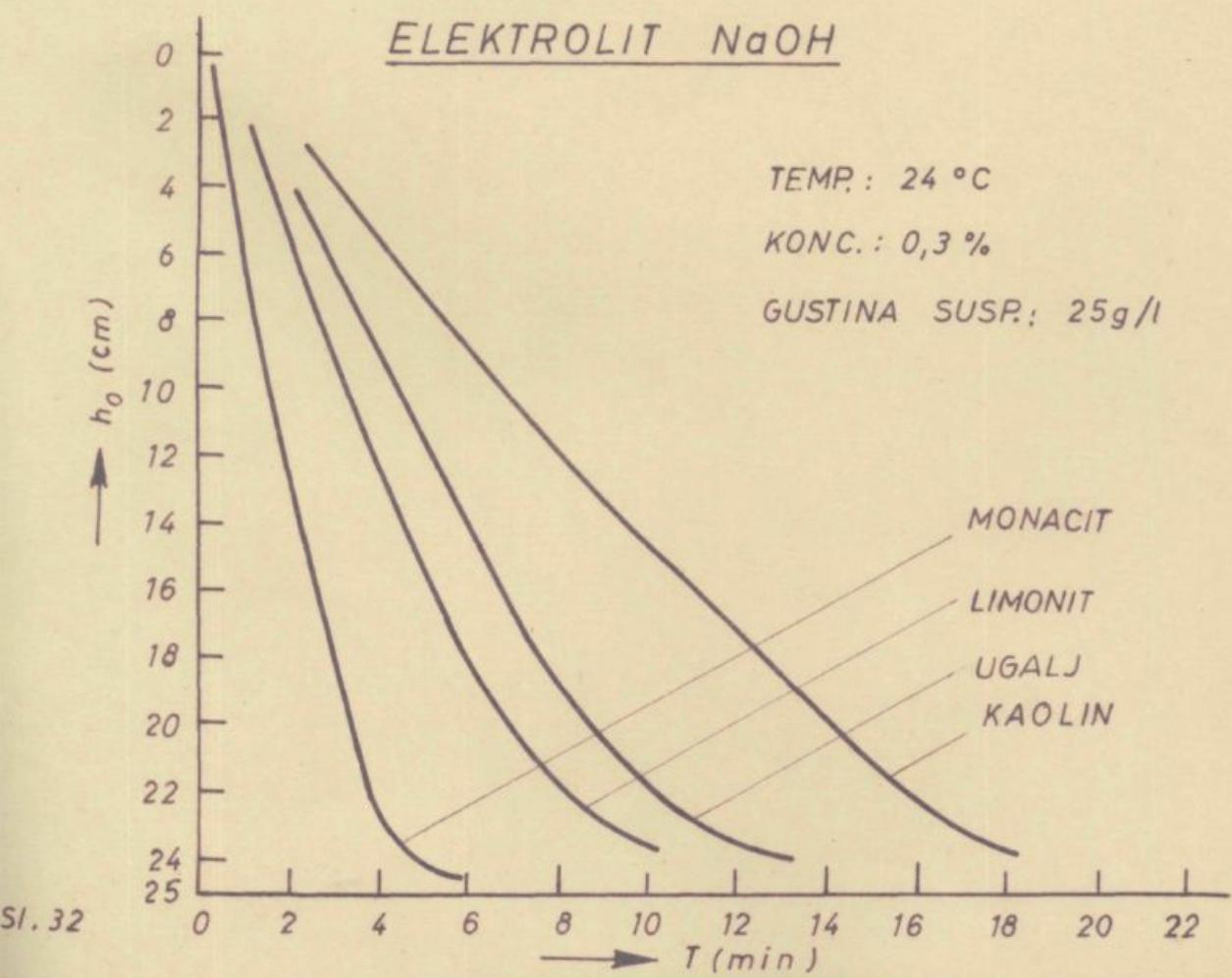




ELEKTROLIT NaOH



ELEKTROLIT NaOH

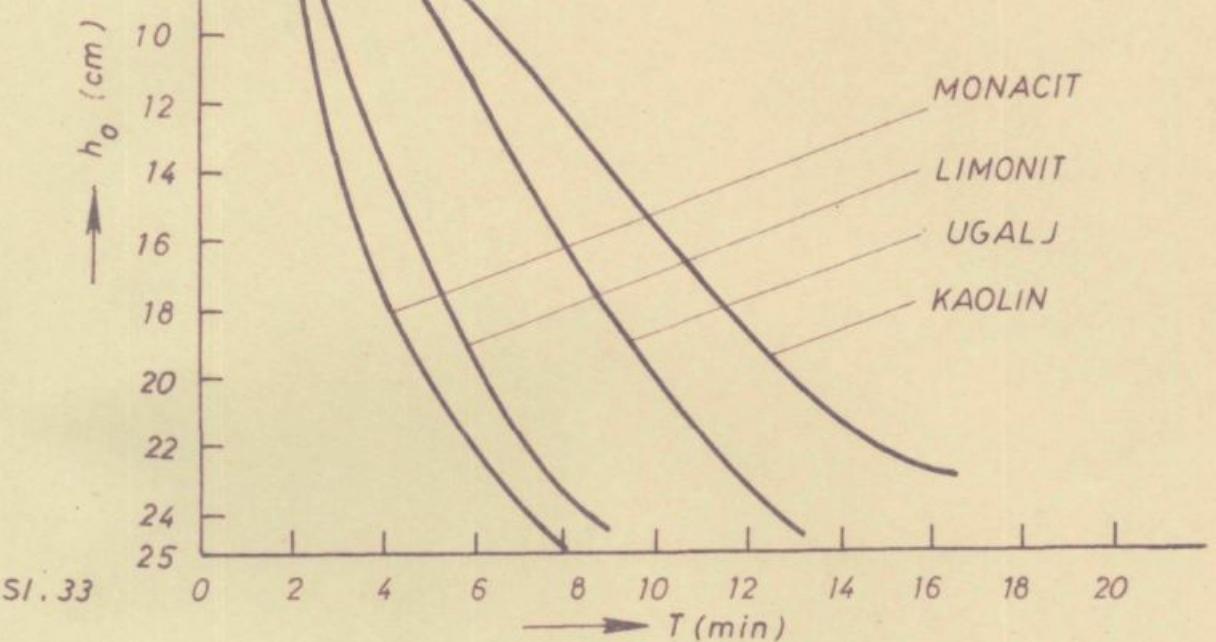


ELEKTROLIT H_2SO_4

TEMP. : $24^\circ C$

KONC. : 0,1 %

GUSTINA SUSP. : 25 g/l

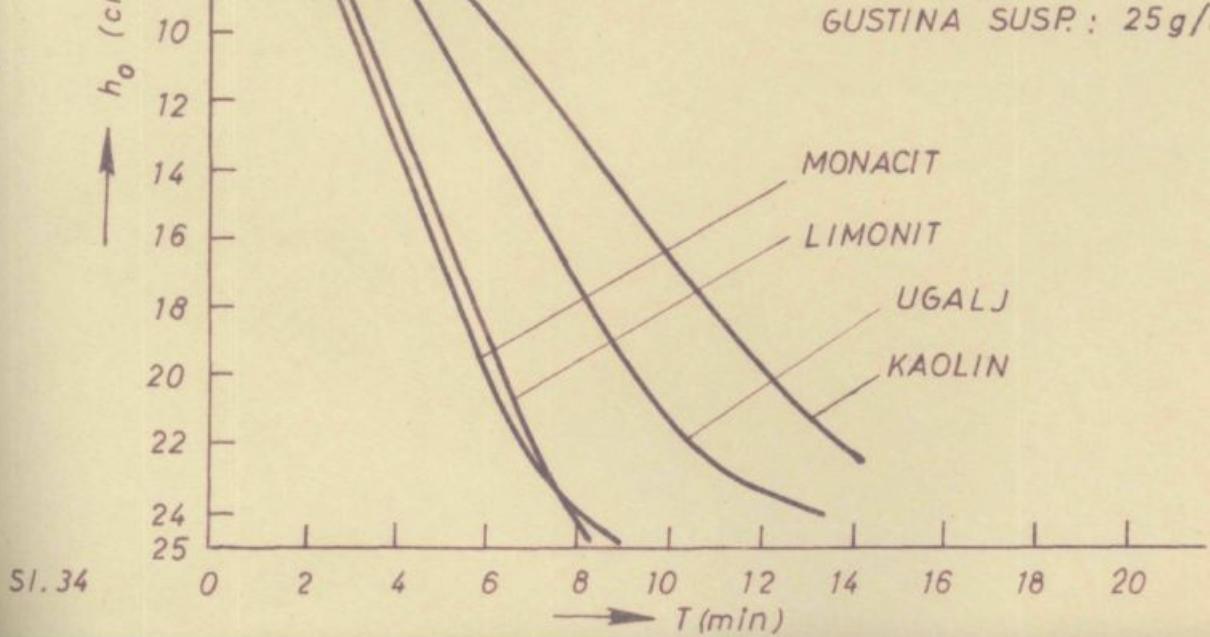


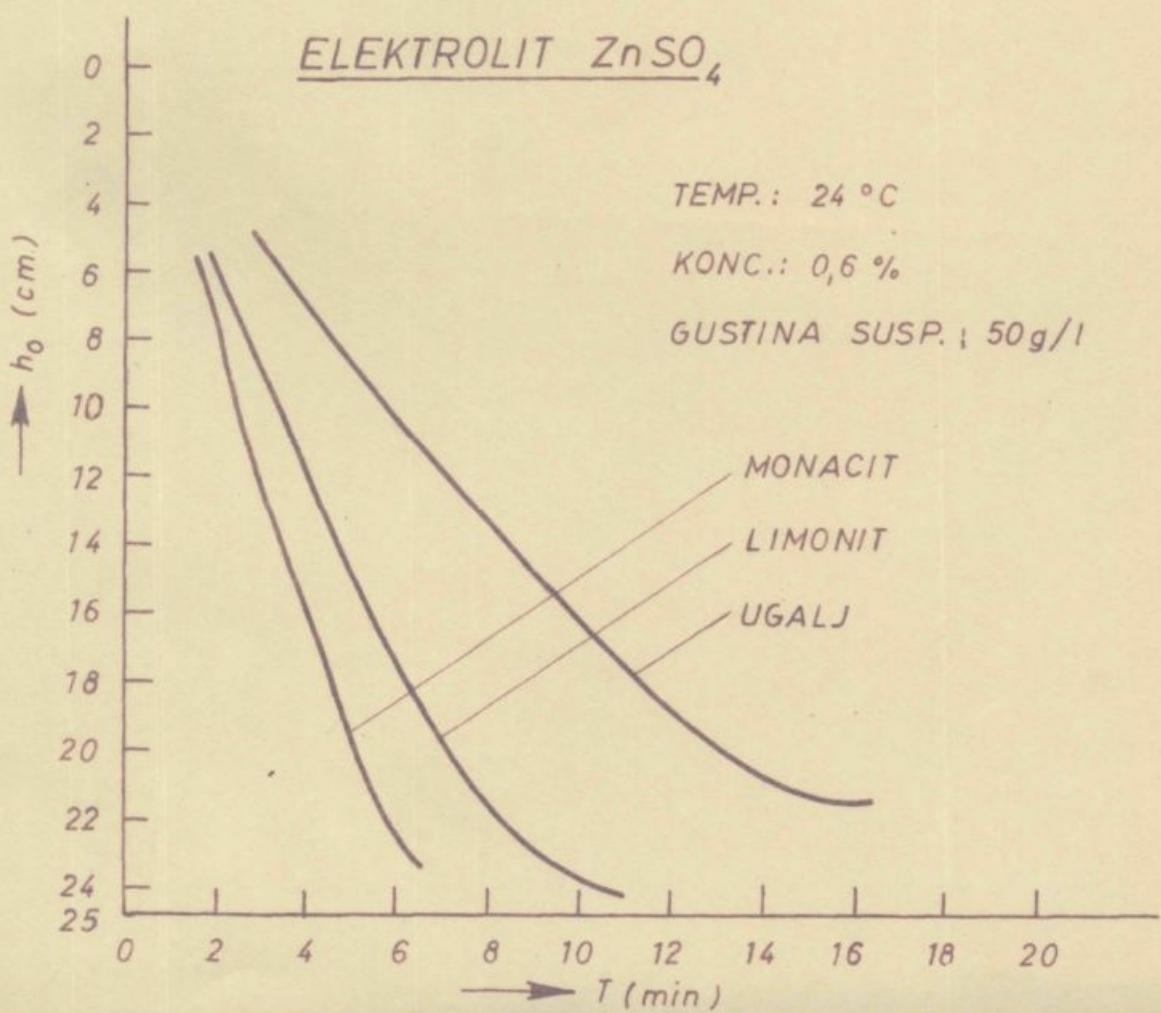
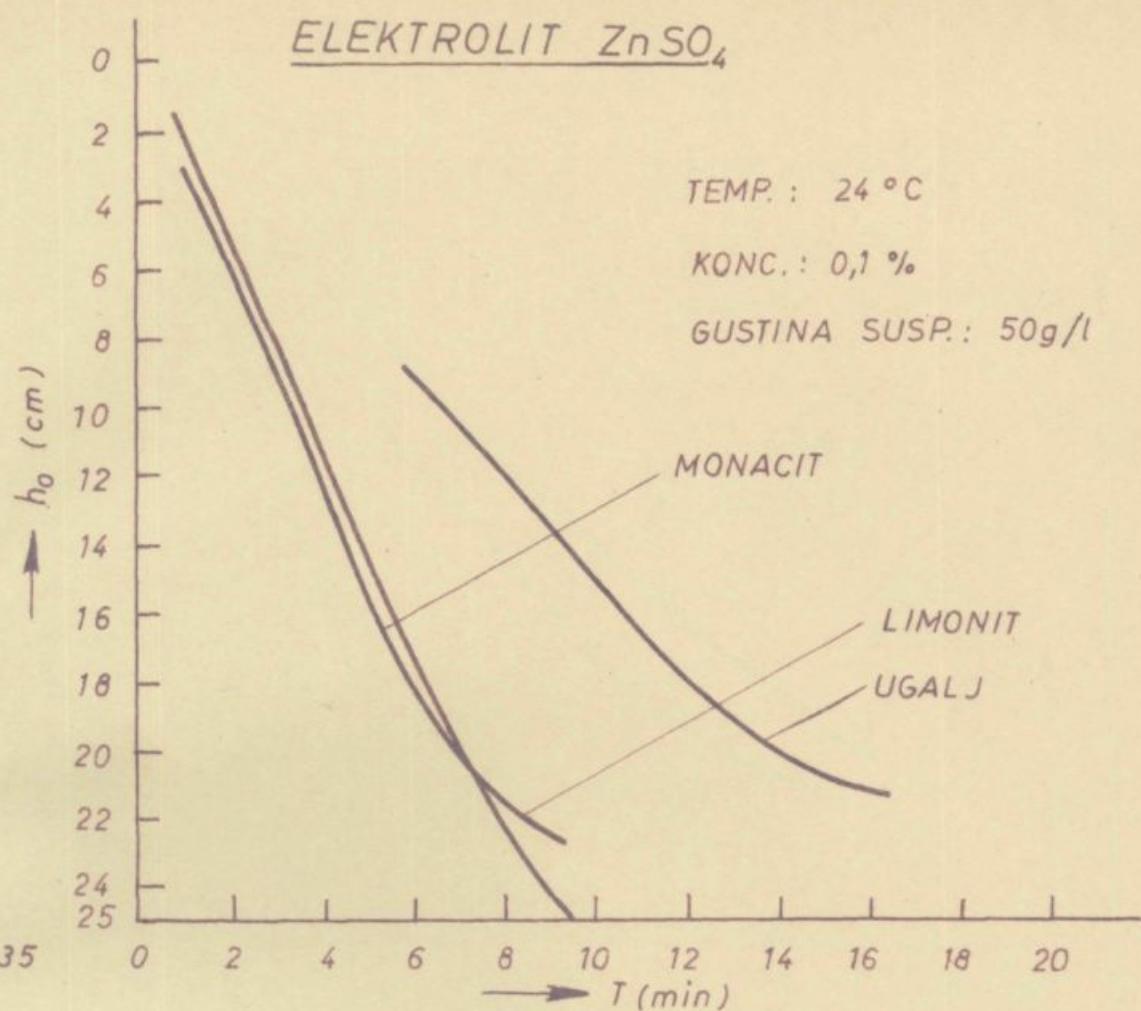
ELEKTROLIT H_2SO_4

TEMP. : $24^\circ C$

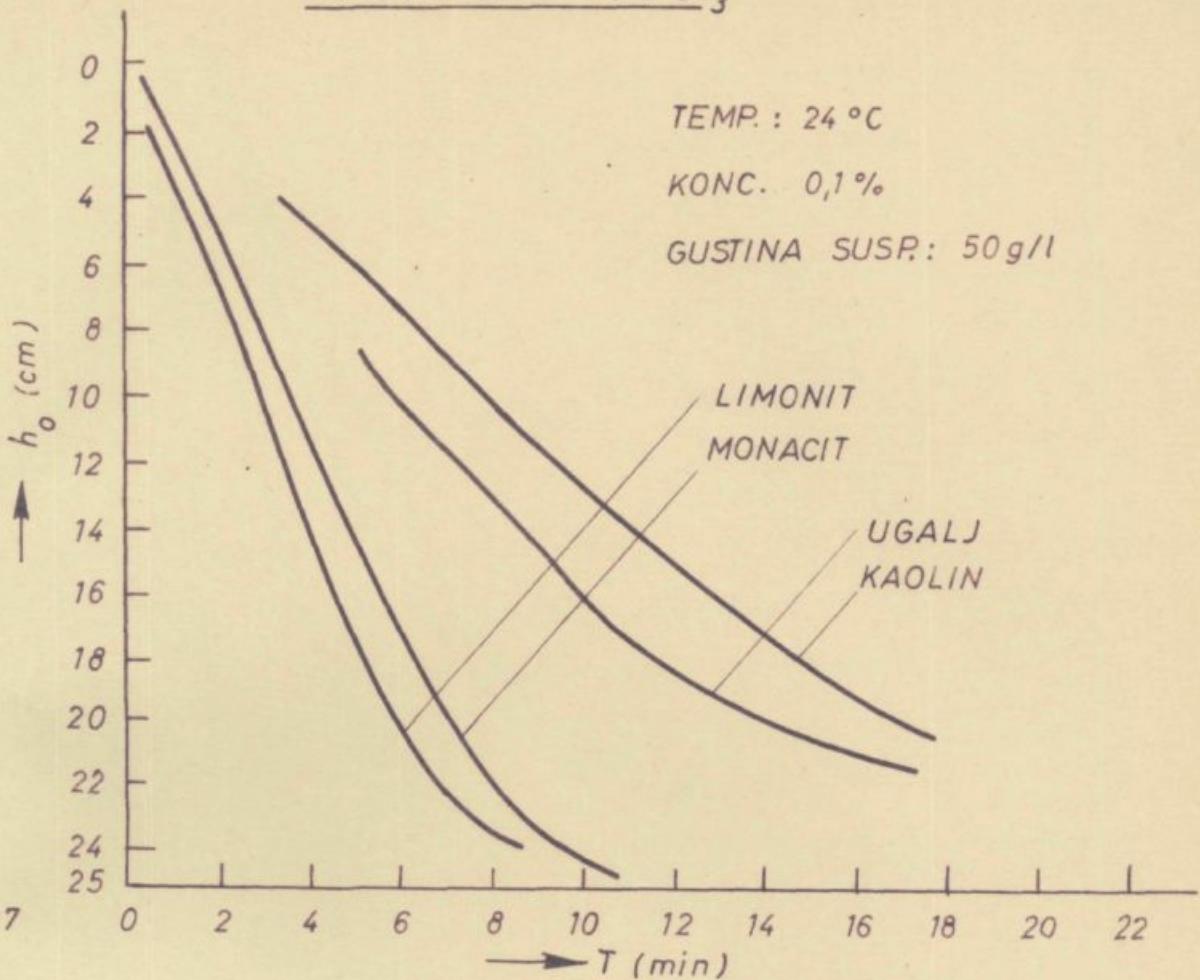
KONC. : 0,6 %

GUSTINA SUSP. : 25 g/l



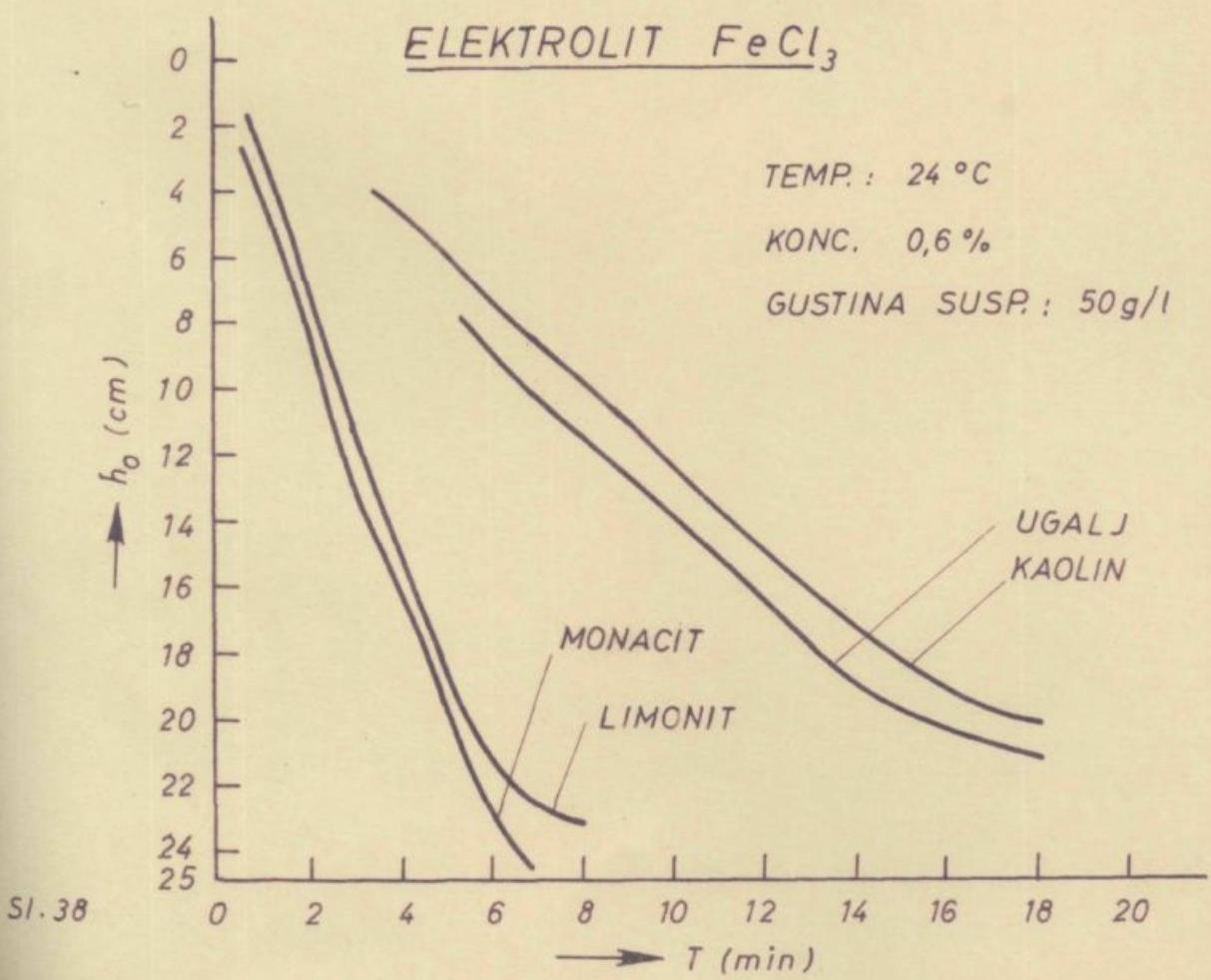


ELEKTROLIT $FeCl_3$

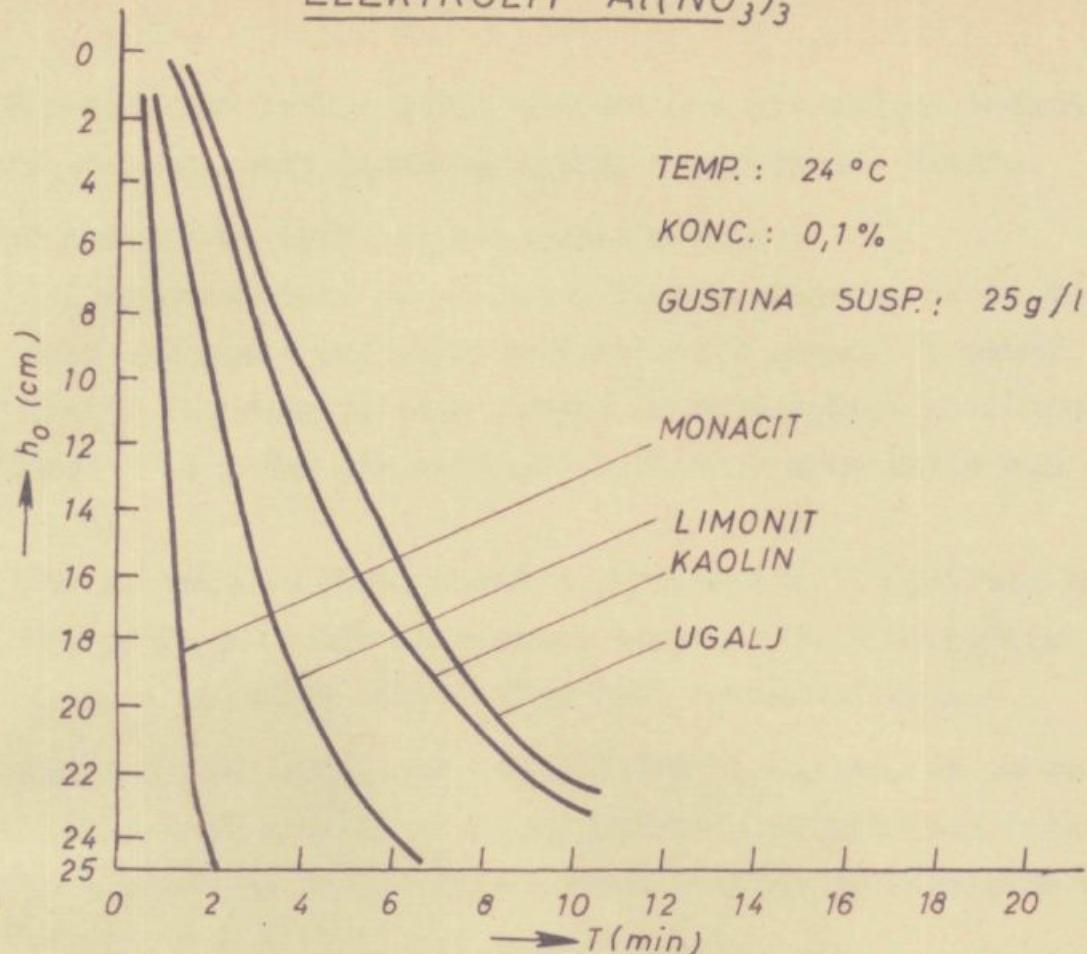


ELEKTROLIT $FeCl_3$

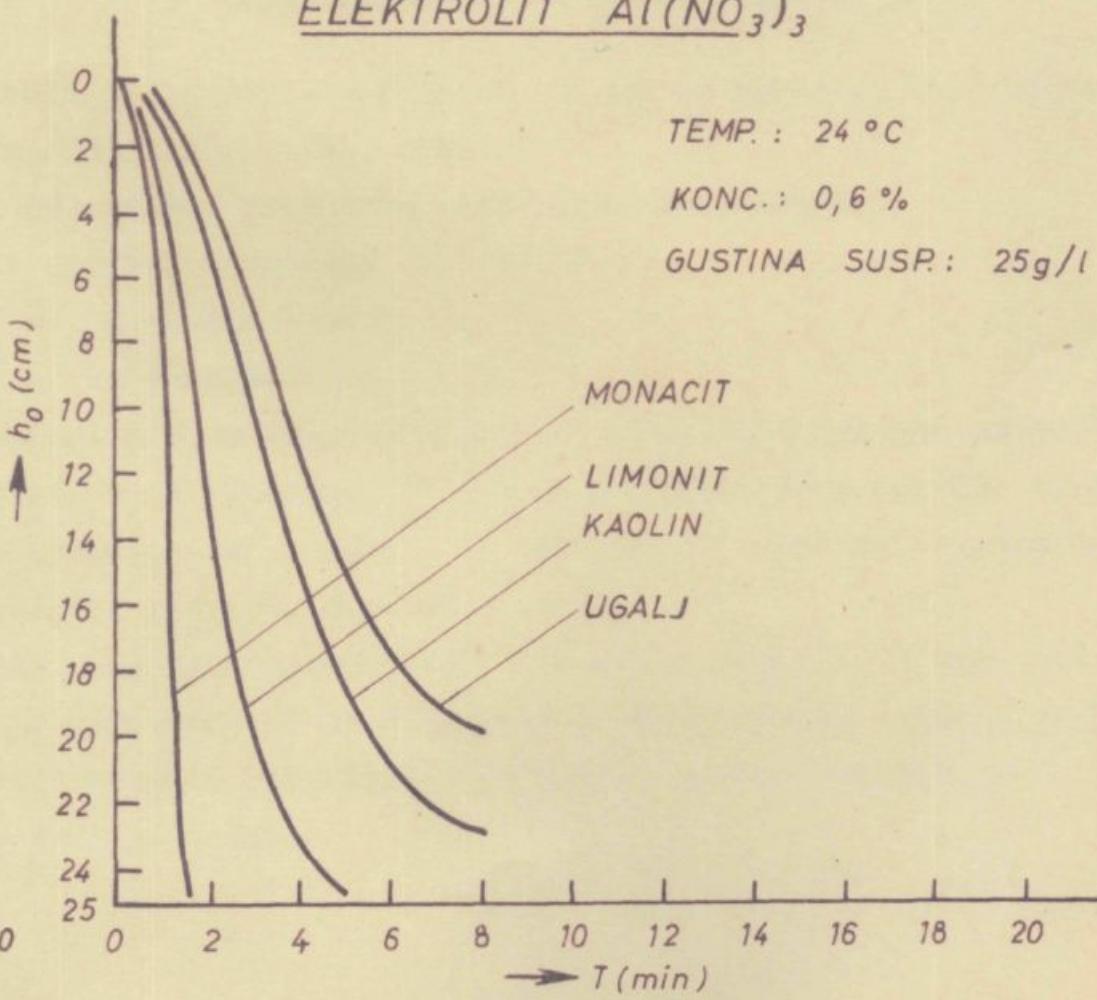
TEMP. : $24^\circ C$
KONC. 0,6%
GUSTINA SUSP. : 50 g/l



ELEKTROLIT $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$



ELEKTROLIT $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$



i 31 do 40 kod svih ostalih elektrolita gde najpre sedimentira monacit, onda limonit, ugalj, a najslabije kaolin.

Ovaj iznimak za ugalj objašnjavamo ovako:

1. Kod eksperimenata sa ugljem uvek primećujemo, da je tečnost još posle završene sedimentacije mutna. To znači, da proces flokulacije nije potpun te delići koji se flokuliraju brzo padnu dok puštaju najsitnija zrna još u suspenziji.
2. Jer su upotrebljeni uzorci u granulaciji do 0,05 mm, imali smo posla sa grubo disperznom suspenzijom i koloidnim delićima, pojedini uzorci nisu bili homogenizirani.

Jedino kod upotrebe elektrolita $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ vidimo, da je sedimentacija svih uzoraka analogna njihovoj specifičnoj težini, iz toga sledi da je površina uzorka kaolina senzibilnija prema elektrolitu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ od uzorka uglja.

XV. UTICAJ POLIMERA NA PROCES SEDIMENTACIJE

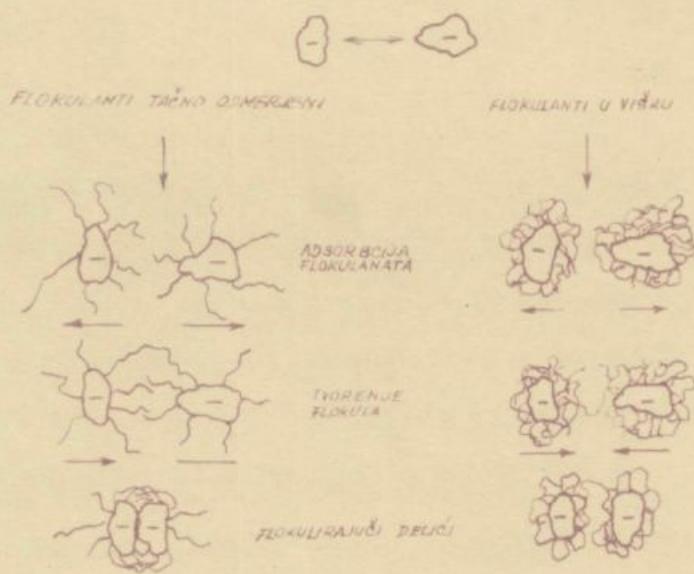
Visoko molekularne supstance možemo sa hemiskog stanovišta podeliti u dve velike grupe:

1. Nejonogene supstance sa hidroksilnim grupama
2. Ionogene supstance
 - a/ sa polikationima
 - b/ sa polianionima.

U grupi 2/b su najpoznatiji flokulacijski reagenti na bazi poliakrilne kiseline, sa kojima je izvršeno i najviše eksperimenata. Ovi reagenti su poznati pod trgovaćkim nazivima sedipur, prestol, separan i slično.

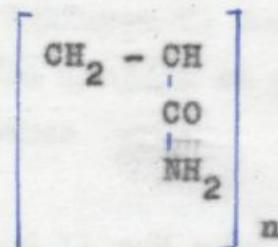
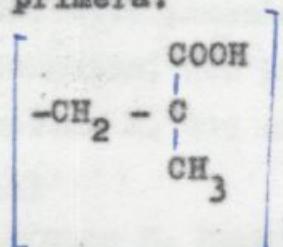
Ovim reagentima postižemo veoma dobre rezultate, iako još nije potpuno poznato djelovanje. Velik uticaj svakako imaju vezni mostovi vodonika, koje možemo predstavljati kod skoro svih polimera.

FINO PODELJENI ČVRSTIH DELICA



SI. 40a PRIKAZ ADSORBCIJE FLOKULANATA

Poznato je, da je vodonik polarnih grupa $-\text{NH}_2$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ sposoban vezati sa tkzv. sporednom valencijom na jako elektro-negativne elemente. Jačina takve veze iznosi 5000-10000 kal, što je svakako jače od van der Waalsovih, ali nešto slabije od kovalentnih veza. Gore pomenute polarne grupe su sastavni dio skoro svih polimera - flokulanta, što se debro vidi iz čviju primera:



polimetakrilna kiselina

poliakrilamid

Vodonik pomenutih grupa je u stanju vezati se sa kiseonikom mineralnih delića, koji se nalaze u suspenziji. Ukoliko imamo posla sa oksidima, je prisutnost kiseonika evidentna, dok kod sulfida računamo sa djelimičnom oksidacijom na površini te stvaranjem SO_4^{2-} aniona, koji se zatim () veže sa H.

Sintetične makromolekule imaju normalno oblik razgranatog lanca, koji je neregularno deformiran. Veliki broj aktivnih grupa u lancu daje nekoliko mogućnosti vezanja izmedju makromolekule i minerala (sl. 4a). Sa veznim mostovima vodonika ne možemo u potpunosti objasniti flokulirajući učinak polimera. Pod određenim uslovima može doći i do hemijske veze izmedju aktivnih grupa i mineralne površine, odnosno do razmene iona. Moguće je čak () čiste fizikalno objašnjenje.

Naime polimer stvara mrežastu strukturu u suspenziji te direktno hvata mineralnu česticu u mrežu i time omogućuje stvaranje flokula.

Za laboratorijske opite upotrebljavamo sledeće flokulante:

- | | |
|-----------------|---------------|
| 1. Separan-26lo | 4. S-3171 |
| 2. Flokal | 5. S-3160 |
| 3. Sulfopen K | 6. Jaguar-5e3 |

7. Jaguar-MD-A

9. Sedipur AD-4

8. Sedipur AV

10. Štirak

A. UPOREDJENJE KONCENTRACIJE POLIMERA NA PROCES SEDIMENTACIJE

Sa povećanjem koncentracije polimer brzine sedimentacije raste kod svih uzoraka, iznimka je Sulfopen K, S-3160 i Štirak kod monacita. Kod kaolina javlja se iznimka sa polimerom sulfopenom K. Ovo objašnjavamo ovako:

Monacit

- a/ Sulfopen K. Koncentracija $0,1; 0,3; 0,6 \text{ g/m}^3$ nalazi se u udaljenosti izoelektrične tačke (sl. 42).
- b/ S-3160. Koncentracija $0,1 \text{ g/m}^3$ nalazi se u udaljenosti od izoelektrične tačke dok se koncentracije $0,3$ i $0,6 \text{ g/m}^3$ nalaze u konstantnom području (sl. 42).
- c/ Štirak. Koncentracija $0,1 \text{ g/m}^3$ pri gustini suspenzije 50, 75 i 100 g/l nalazi se u području izoelektrične tačke.

B. UPOREDJENJE POLIMERA KOD RAZLIČITIH GUSTINA PRI MONACITU

U dijagramu br. 75 do 78 vidimo kako se ponašaju različiti polimeri kod različitih gustina monacita.

Možemo zaključiti da uglavnom brzina sedimentiranja sa povećanjem gustina suspenzija od 25 g/l do 100 g/l pada.

Ovo objašnjavamo:

Kod veće gustoće veći je broj čestica u suspenziji i zbog toga više ometaju jedna drugu kod sedimentacije. Sudari izmedju delića smanjuju se. Posledica toga jeste, da je zeta potencijal još uvek velik. Proces flokulacije ne može biti potpun. Ima iznimka kod sulfopona K, S-3160 i Štiraka. Objašnjenje toga je slično kao ranije.

C. UPOREDJENJE DEJSTVA POLIMERA NA PROCES SEDIMENTACIJE

Po formuli Gardner-Ray odredili smo sposobnost sedimentiranja naših uzoraka kod dodatka različitih polimera.

$$I_s = \frac{l}{v} \text{ sek/cm}$$

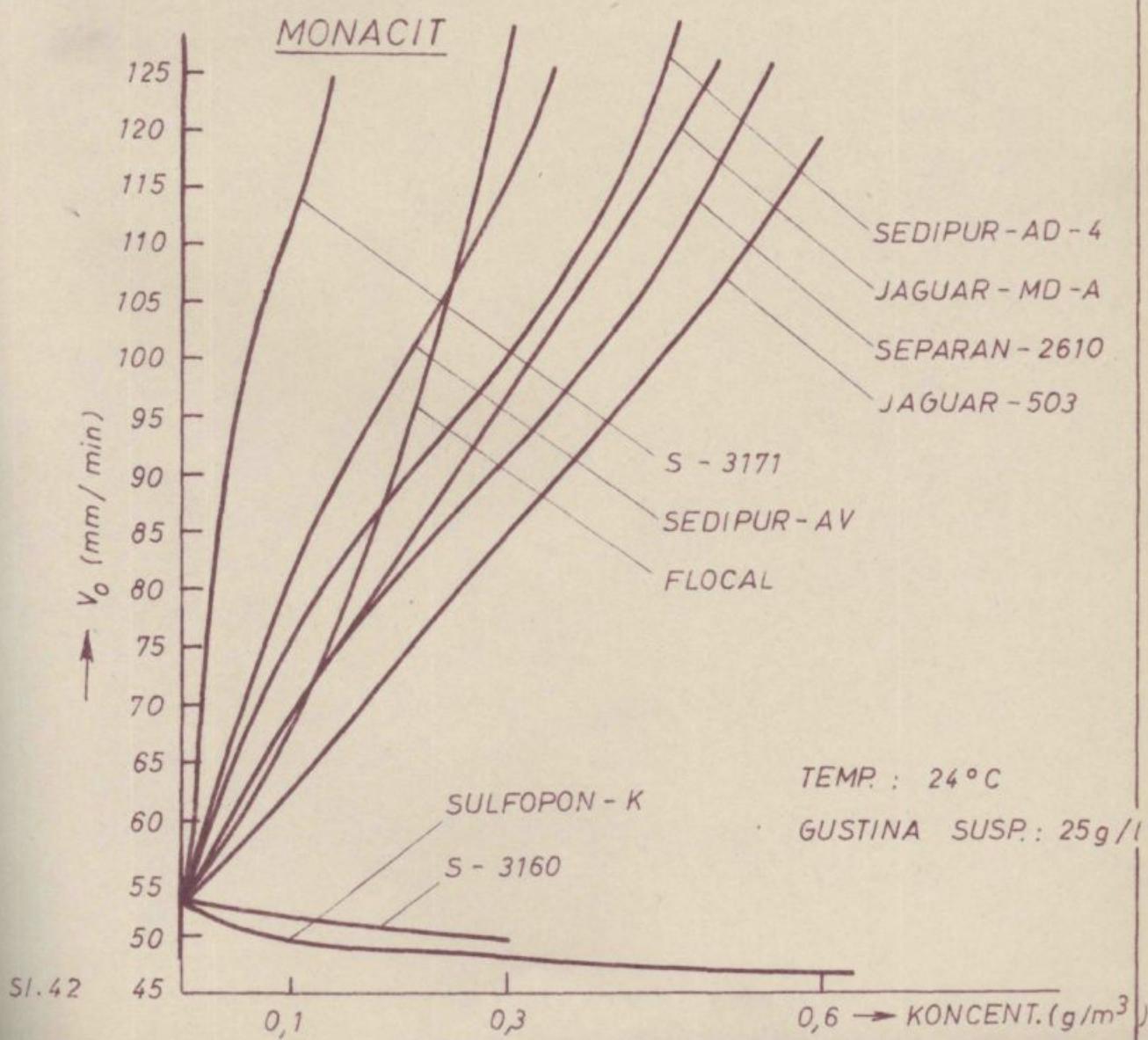
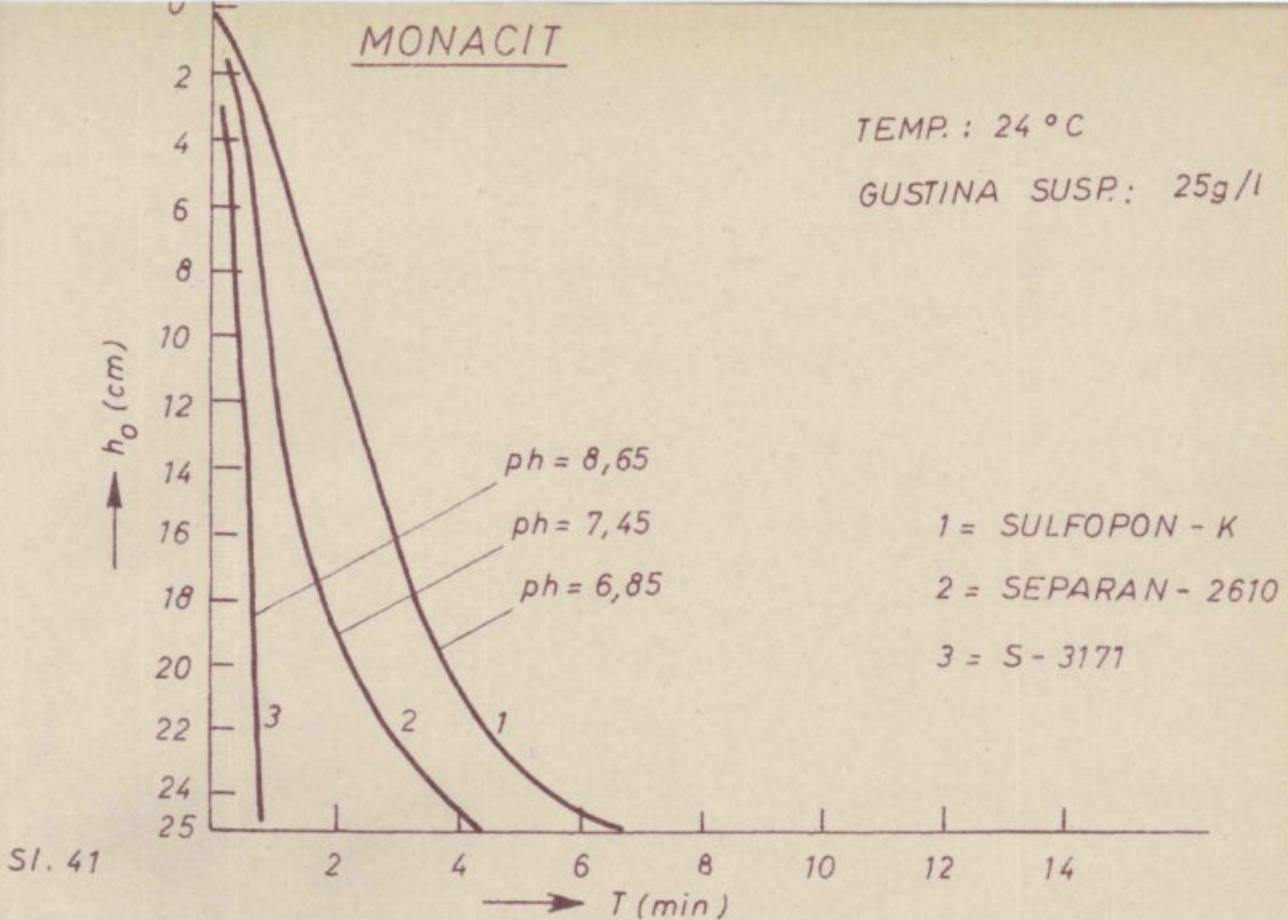
I_s	Klasa	Sposobnost sedimentiranja
+ 20	V	vrlo slabo
10 - 20	IV	slabo
5 - 10	III	dovoljno
4 - 5	II	dobro
- 4	I	vrlo dobro

Kod monacita vidimo, da se ponaša vrlo dobro separan-26lo, flokal, S-3171, sedipur AV i sedipur AD-4. Kod najviših koncentracija ($0,6 \text{ g/m}^3$) i to kod gustina 25 g/l , svi ostali polimeri spadaju u grupu slabijih.

Kod kaolina svi upotrebljeni polimeri imaju vrlo slabo sposobnost sedimentiranja, jedino kod najvećih koncentracija ponašaju se dovoljno sposobnim (flocal, jaguar MD-A, S-3171 i sedipur AD-4).

Kod limonita vidimo slično ponašanje polimera koje je vrlo slabo. U grupu dovoljno dobrih spadaju S-3171, sedipur AV i sedipur AD-4, a to samo kod najviših koncentracija ($0,6 \text{ g/m}^3$).

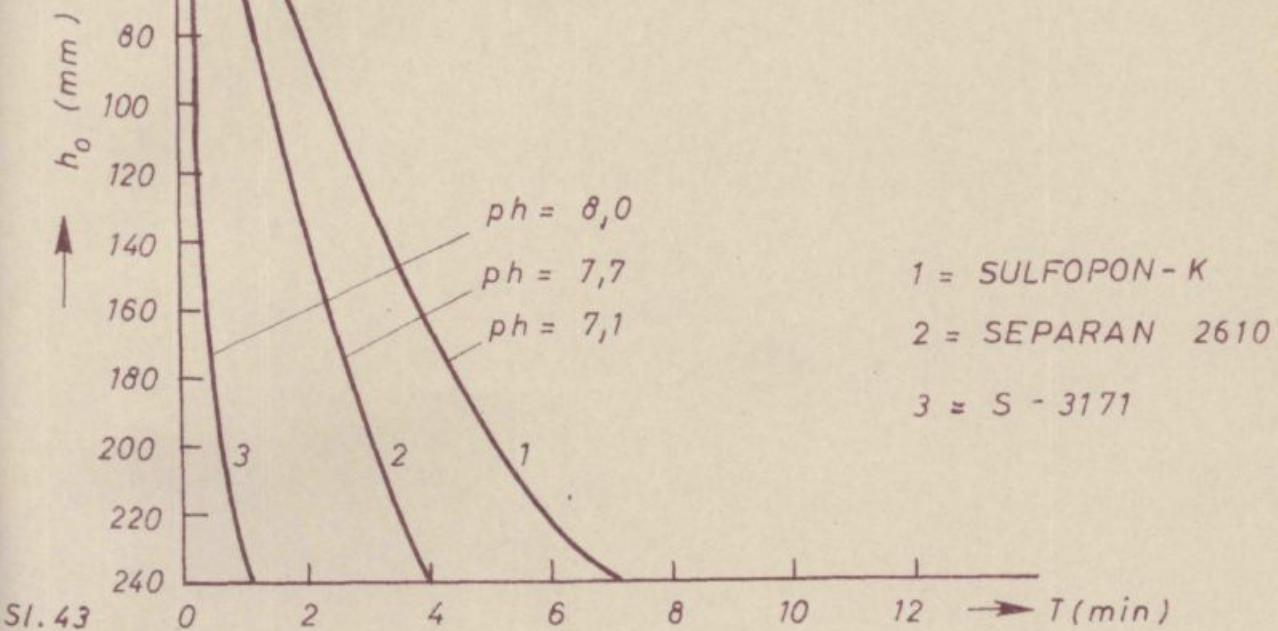
Svi upotrebljeni polimeri kod uglja slabi su.



MONACIT

TEMP.: 24 °C

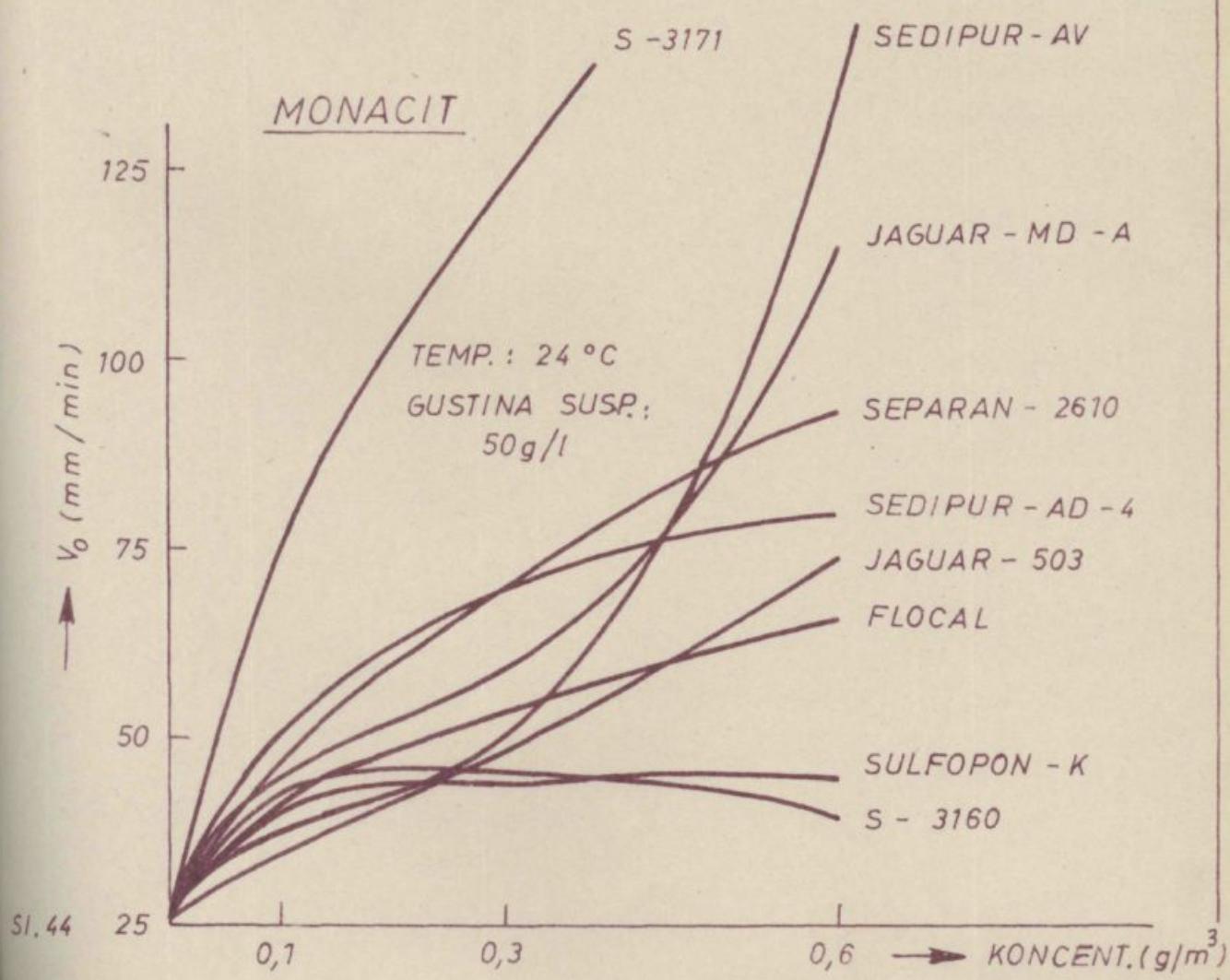
GUSTINA SUSP.: 50 g/l



MONACIT

TEMP.: 24 °C

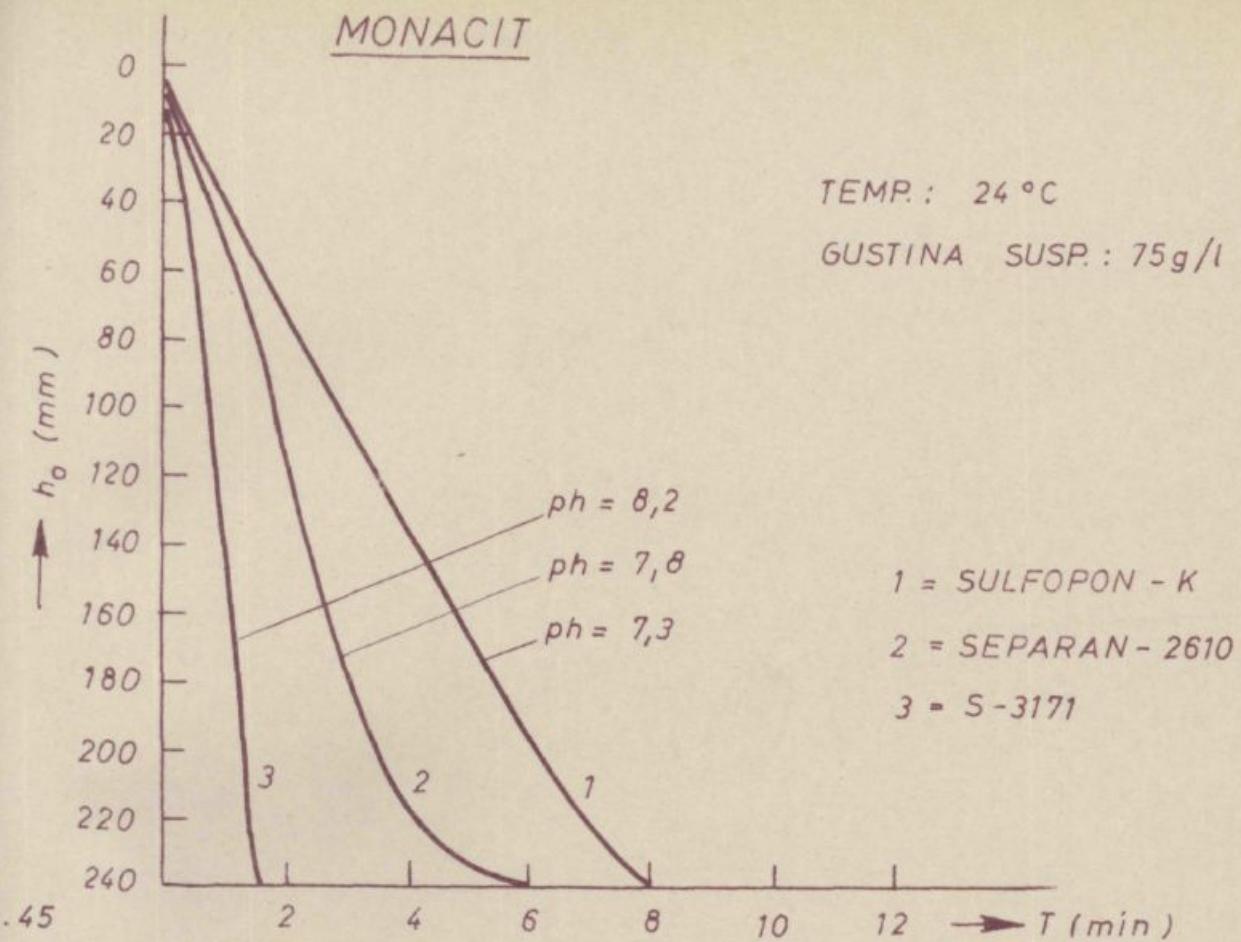
GUSTINA SUSP.:
50 g/l



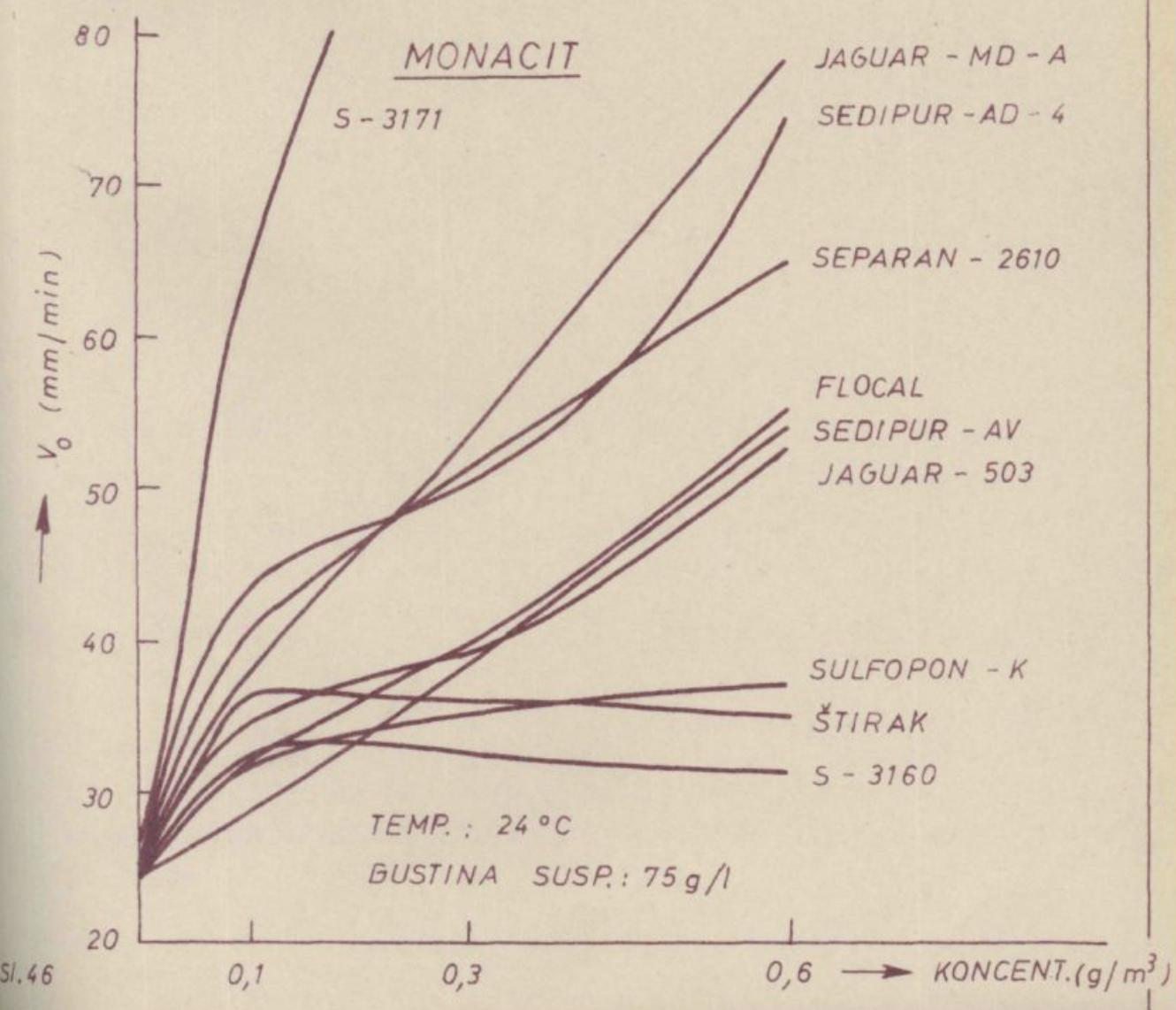
MONACIT

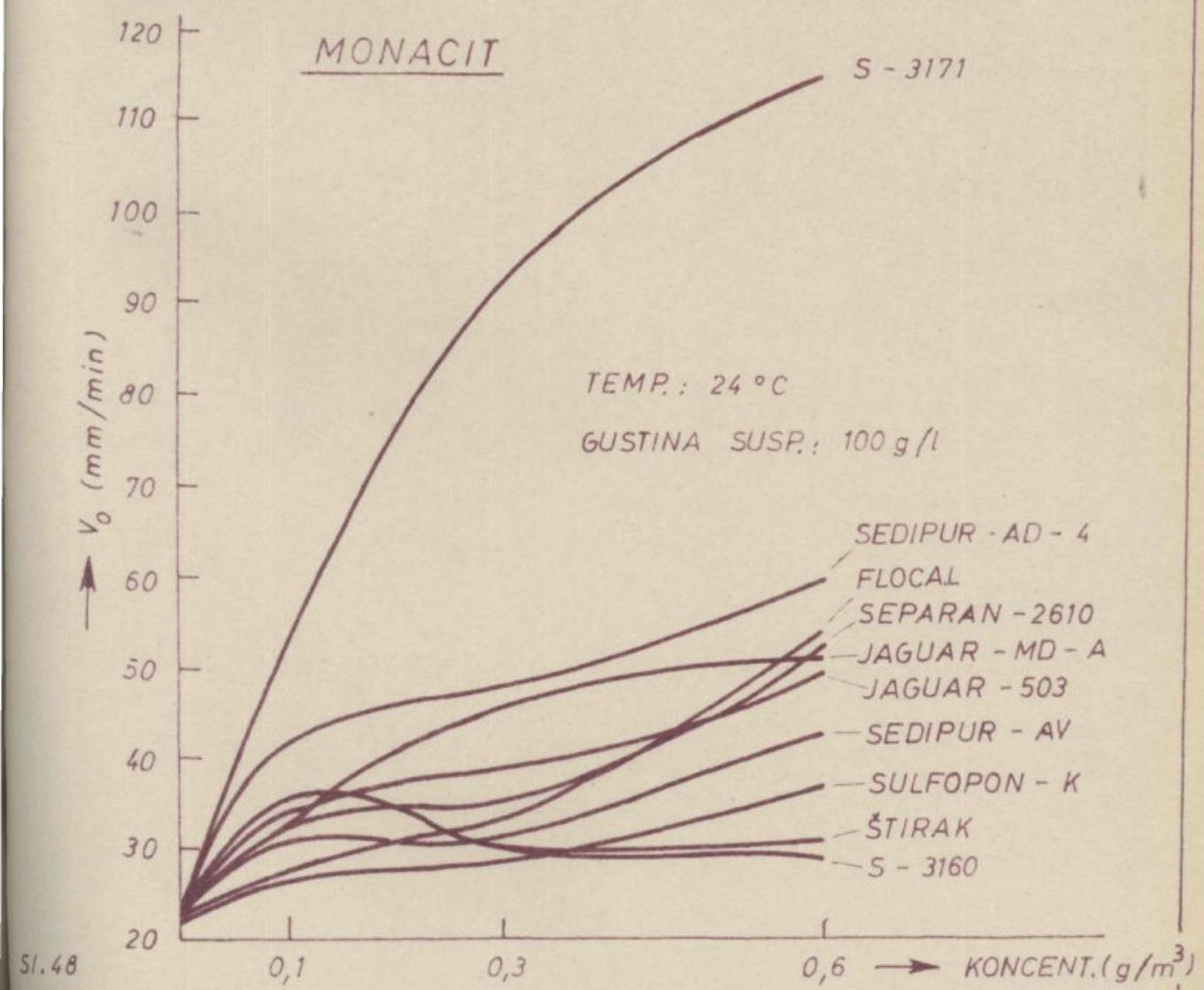
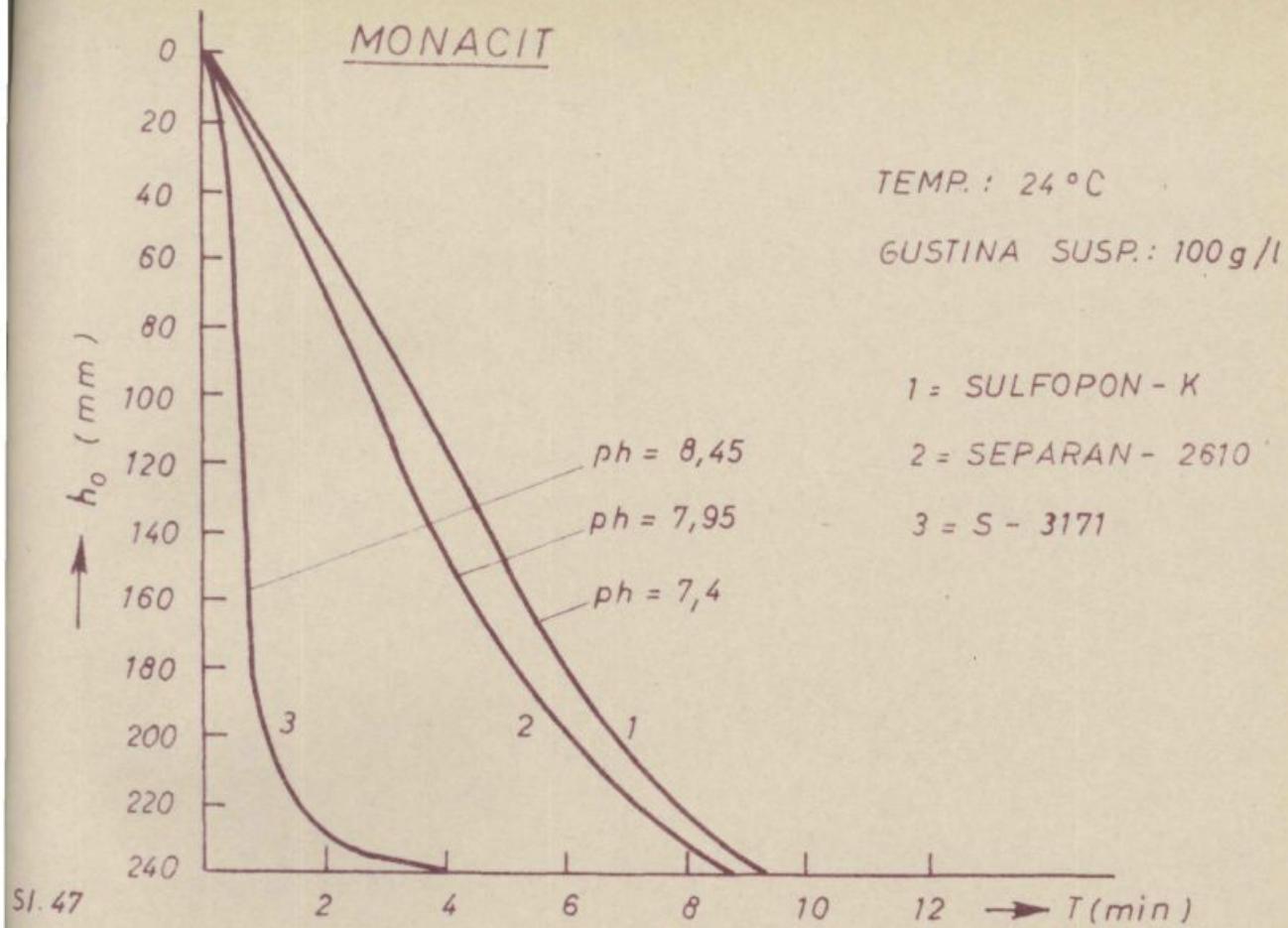
TEMP.: 24 °C

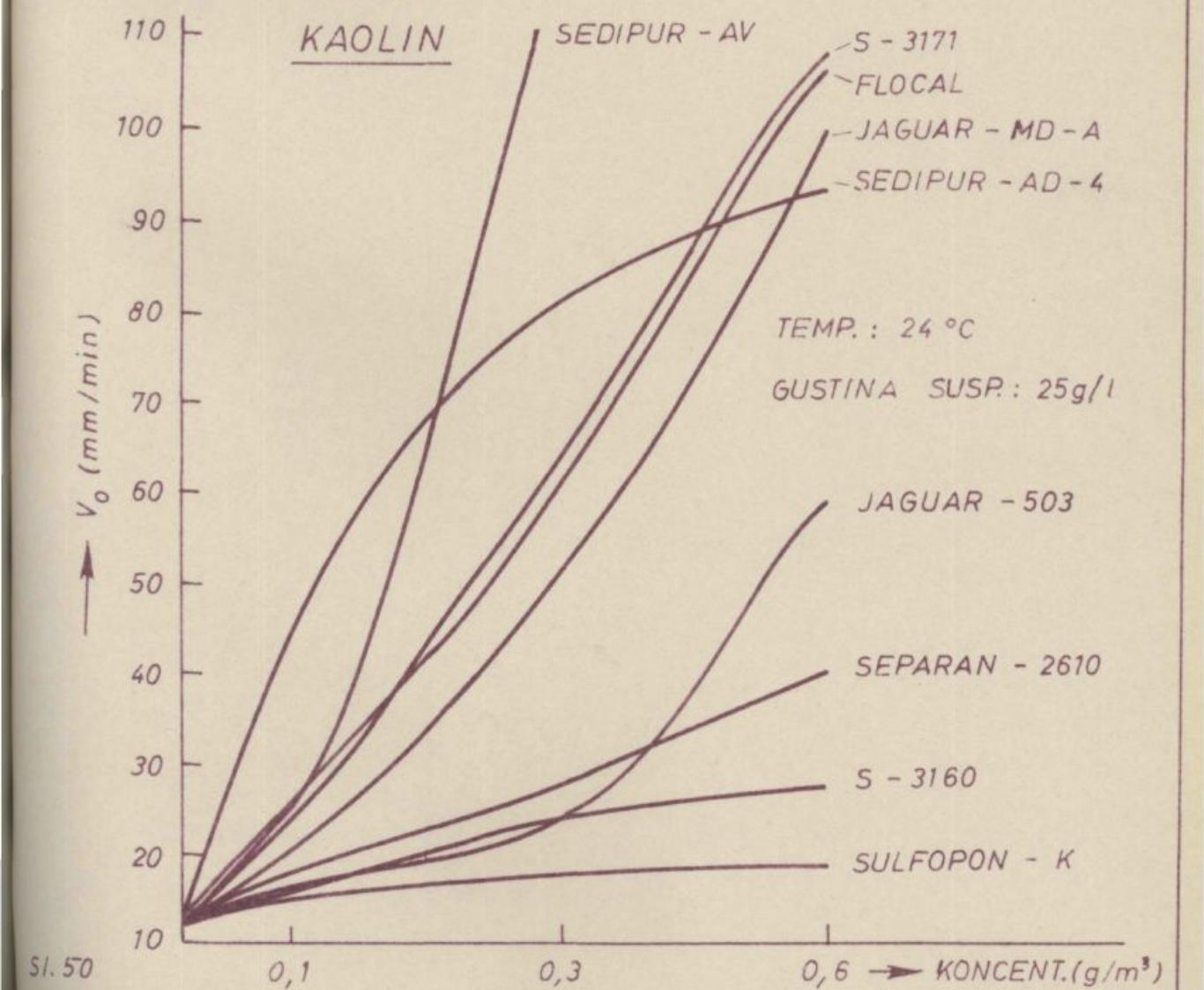
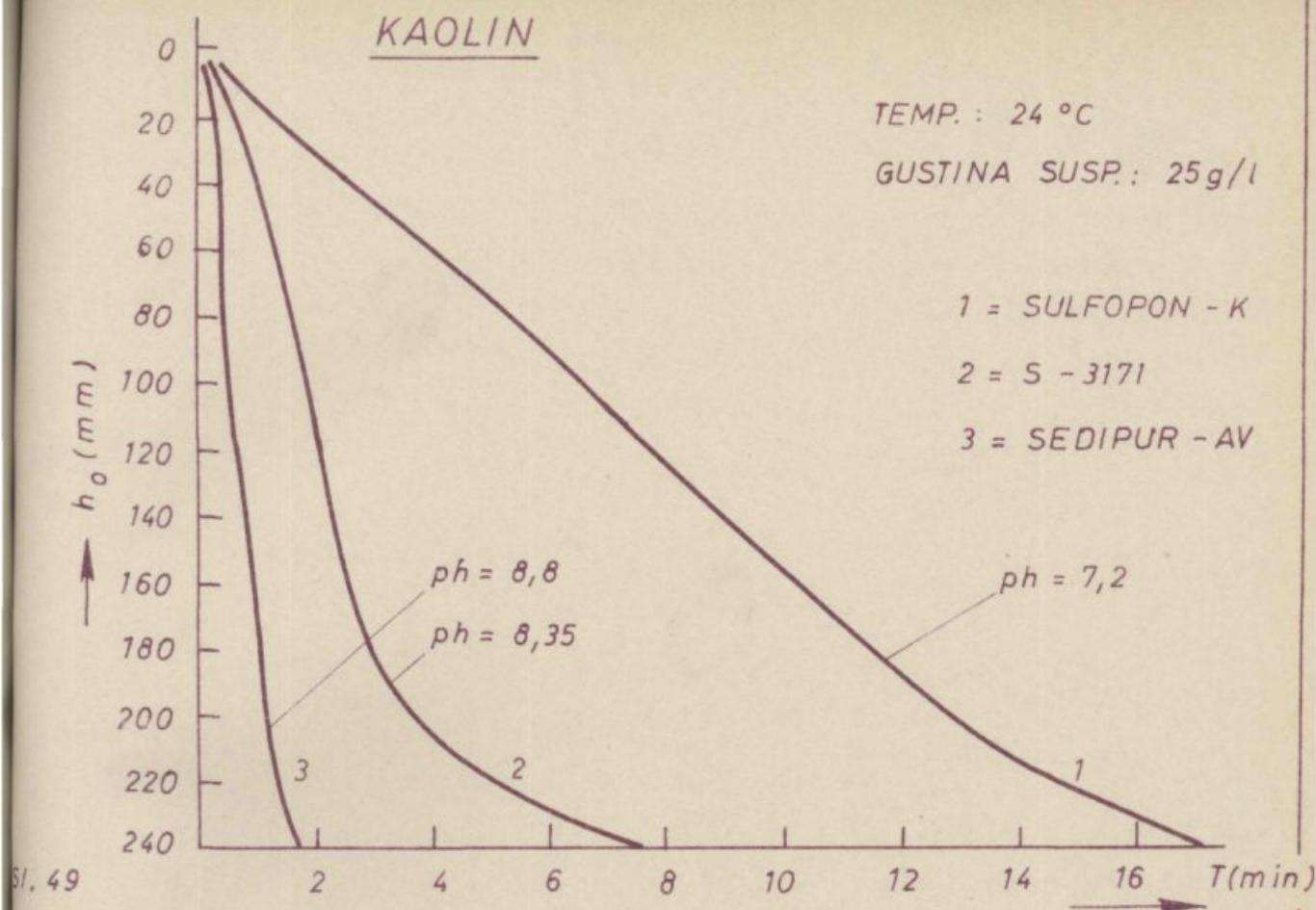
GUSTINA SUSP.: 75 g/l

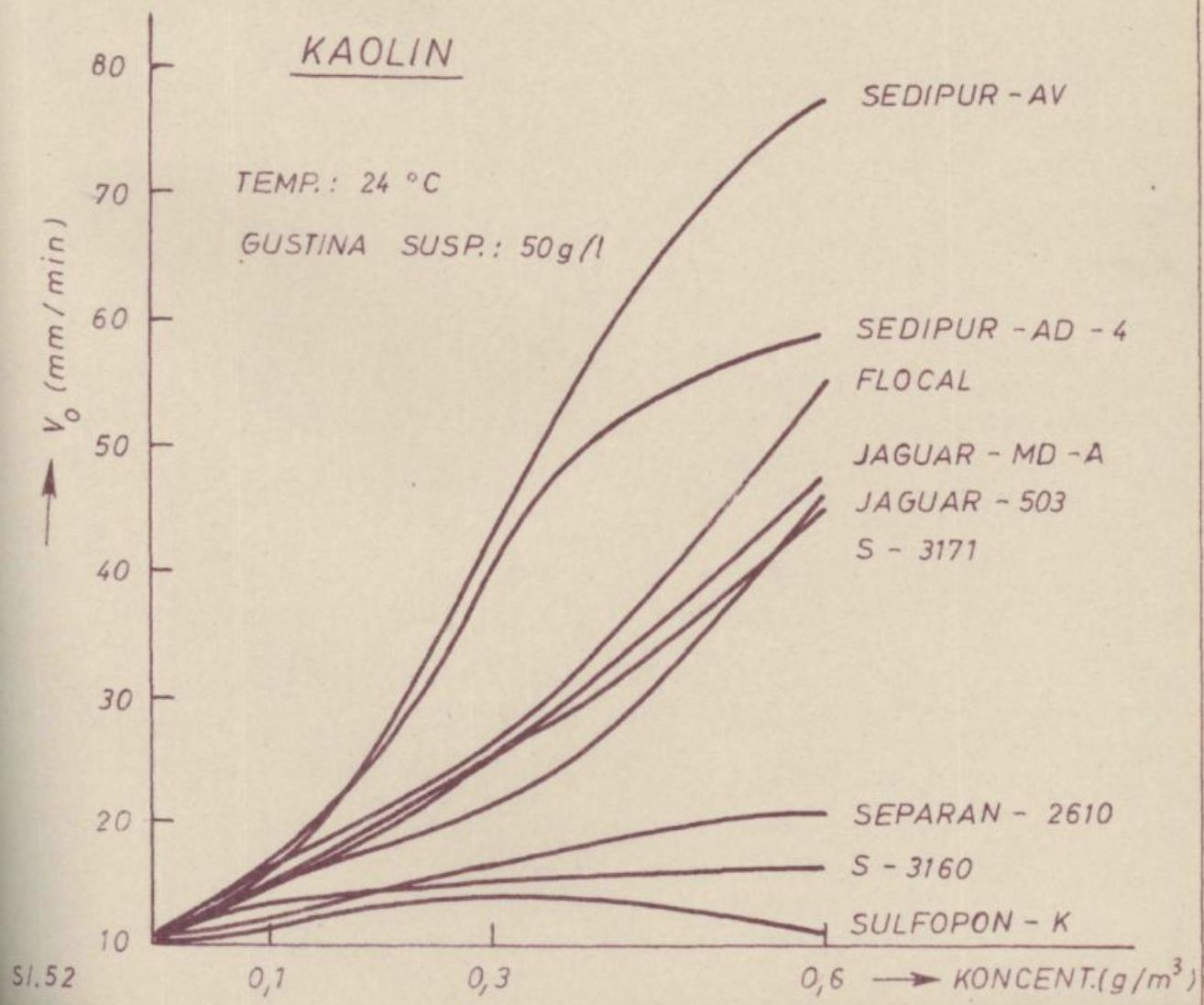
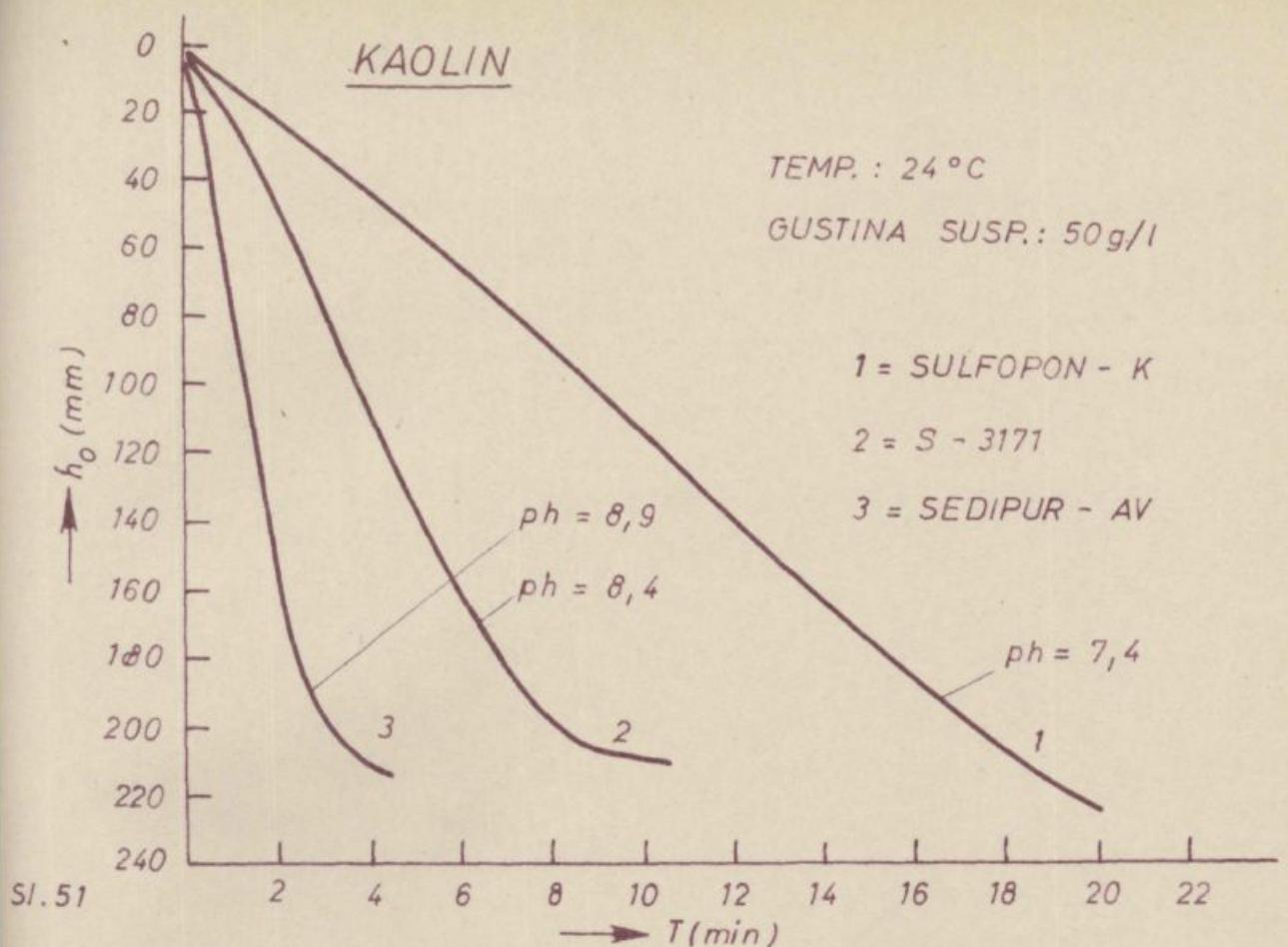


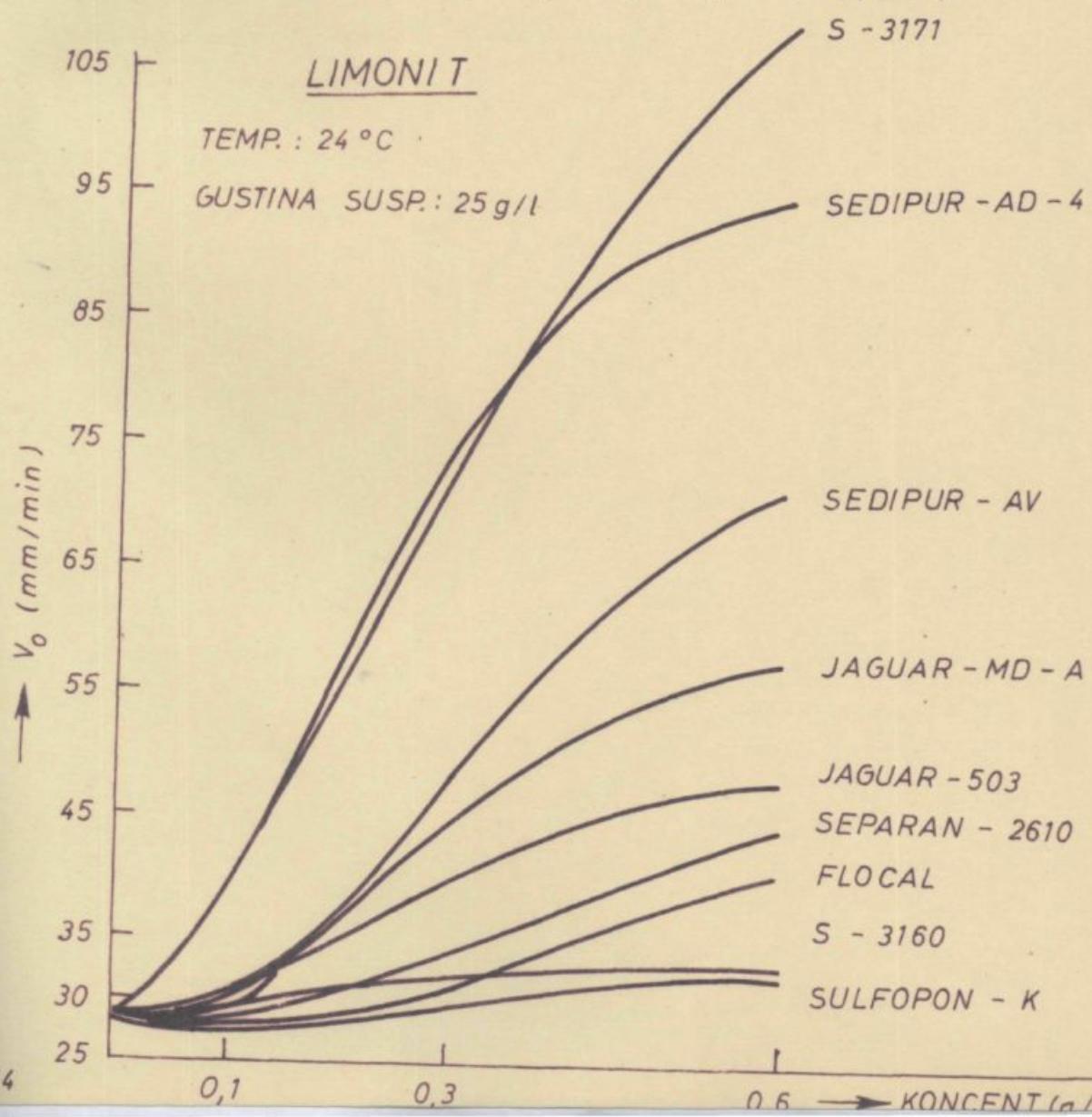
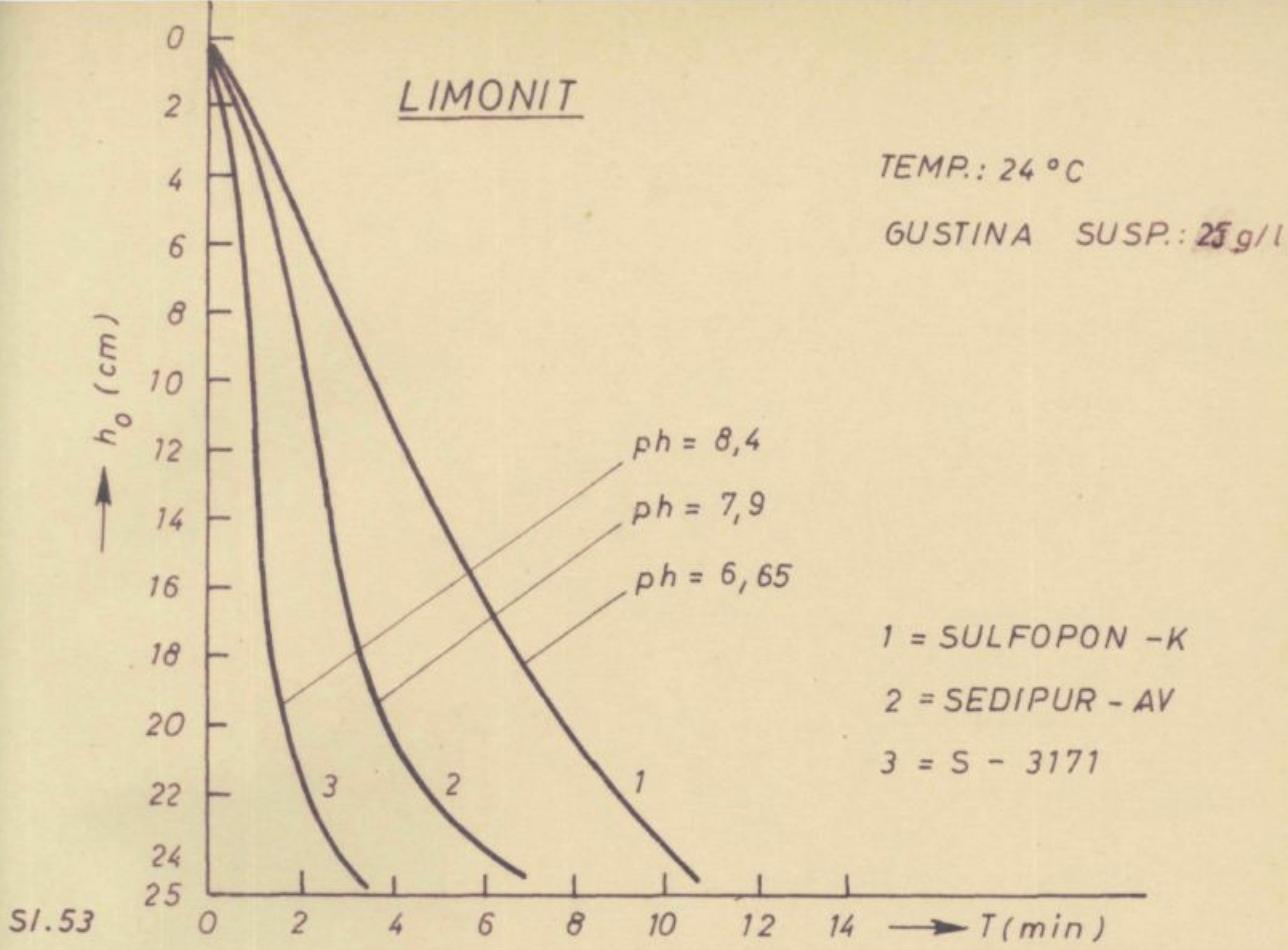
MONACIT

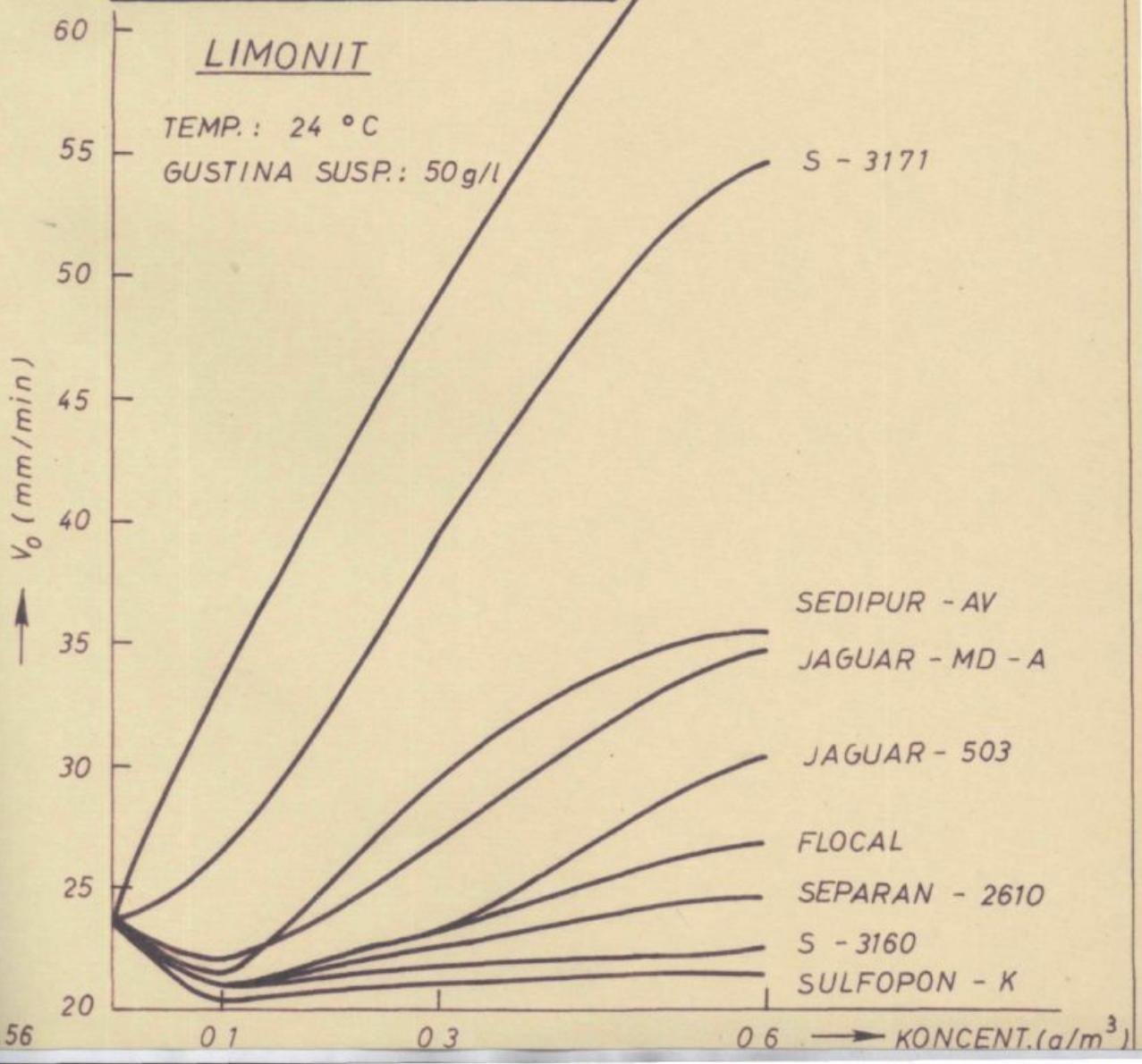
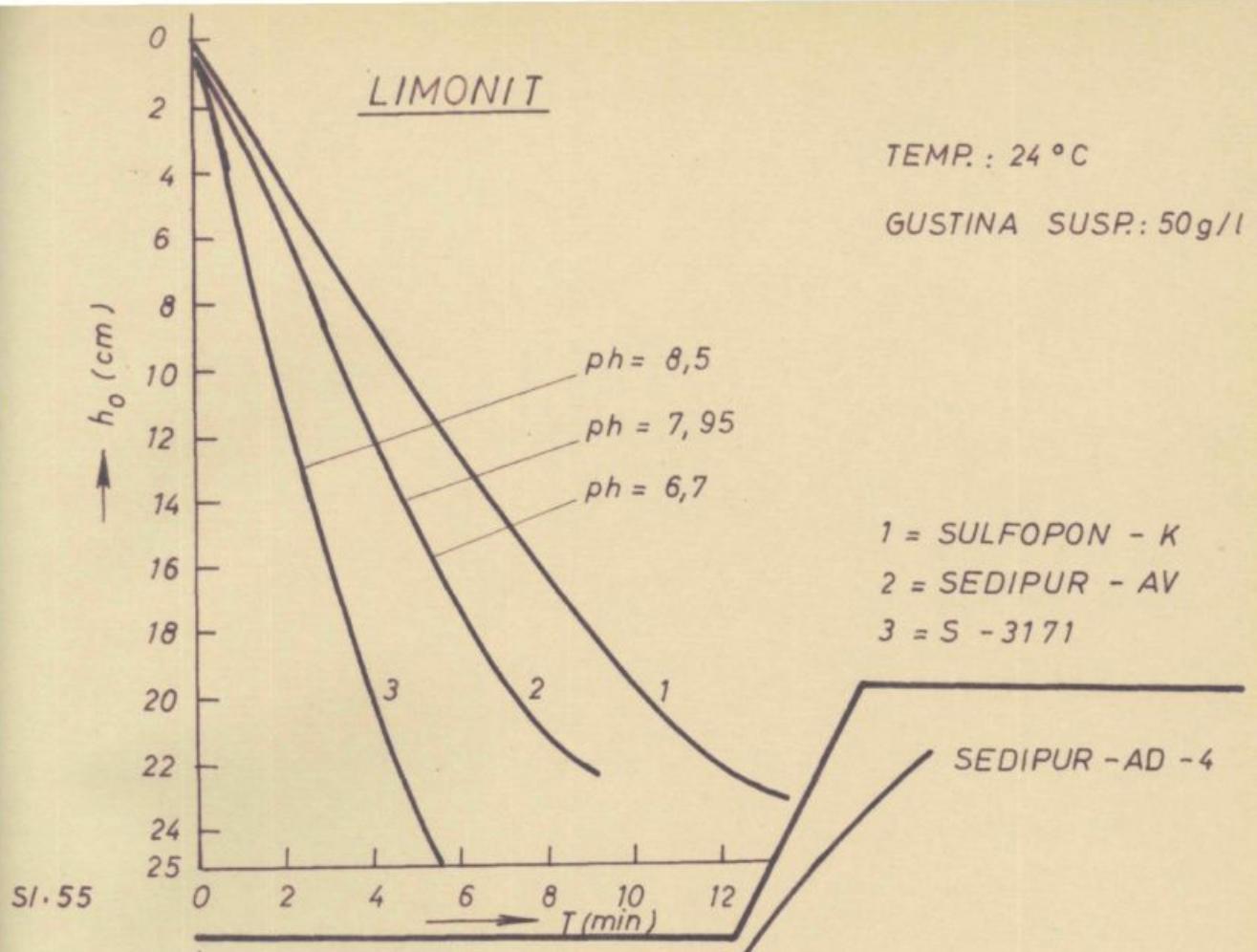




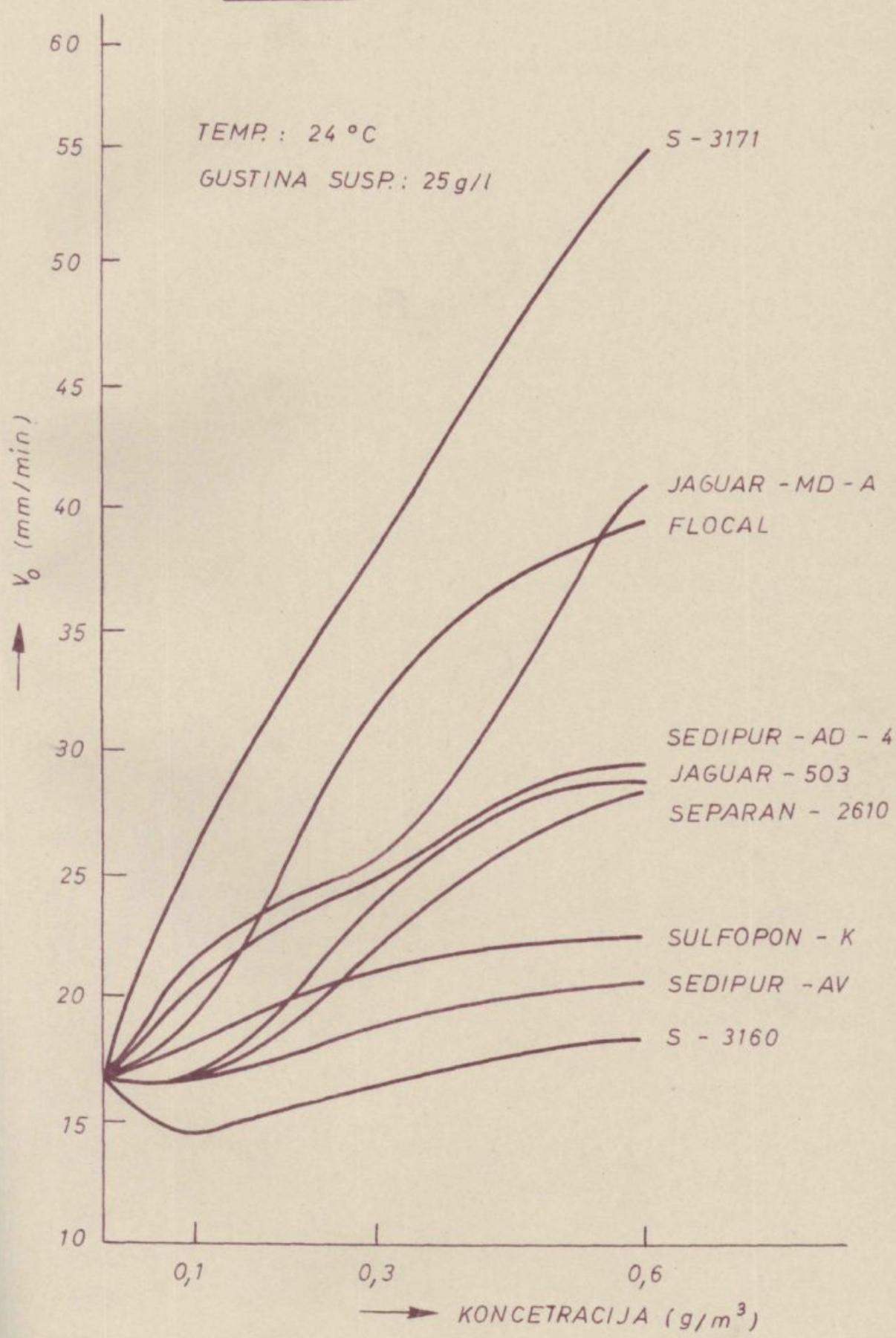




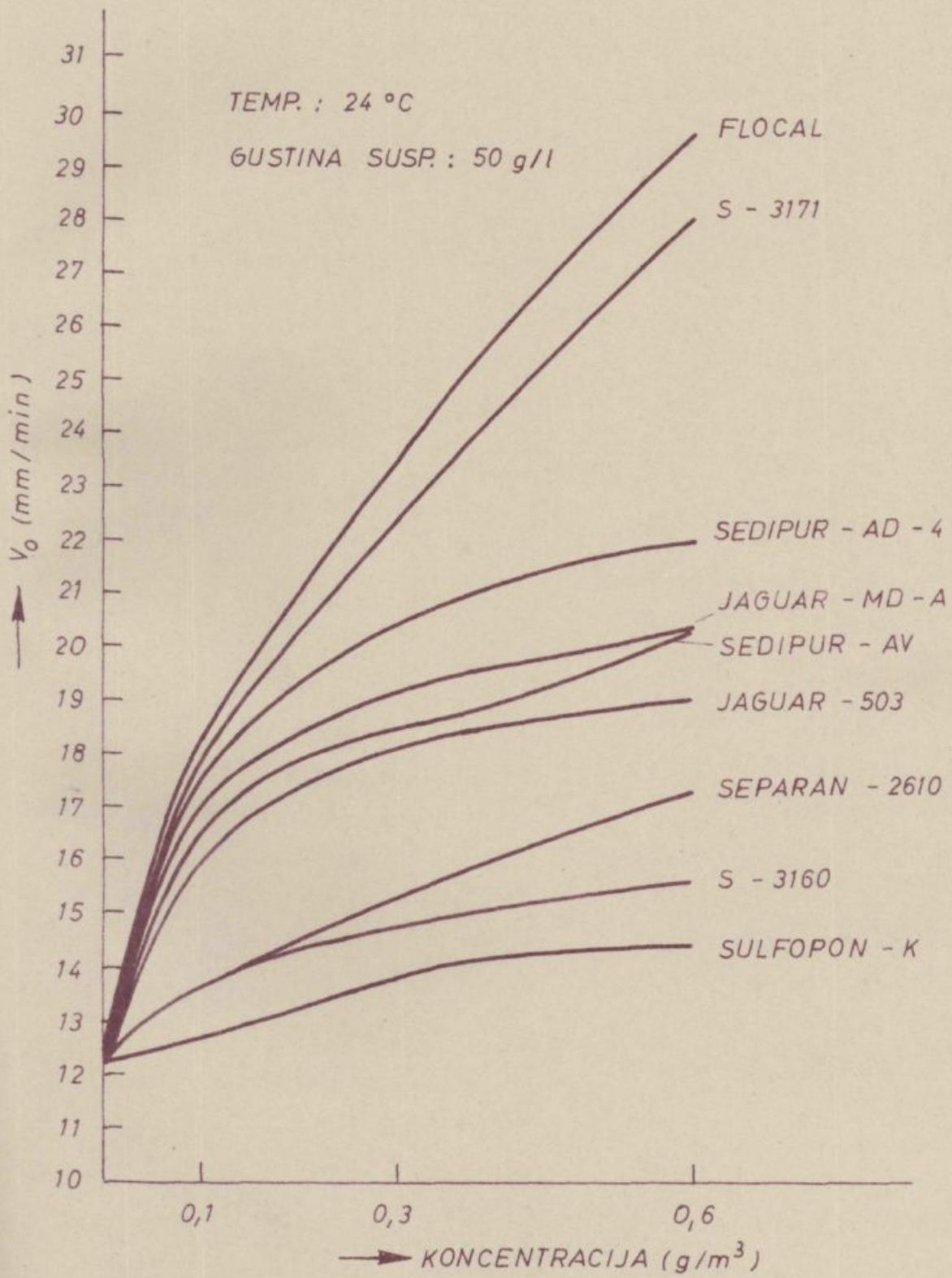




UGALJ



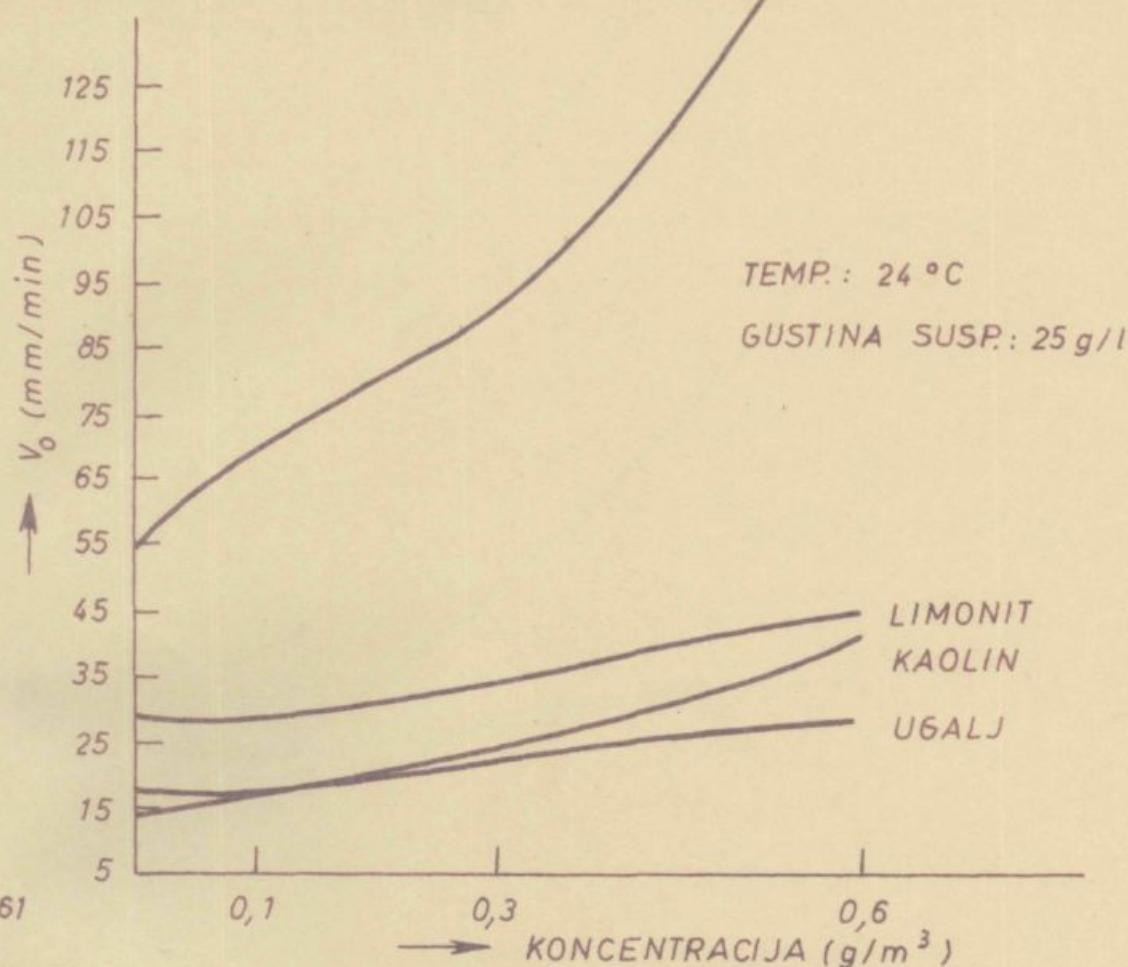
UGALJ



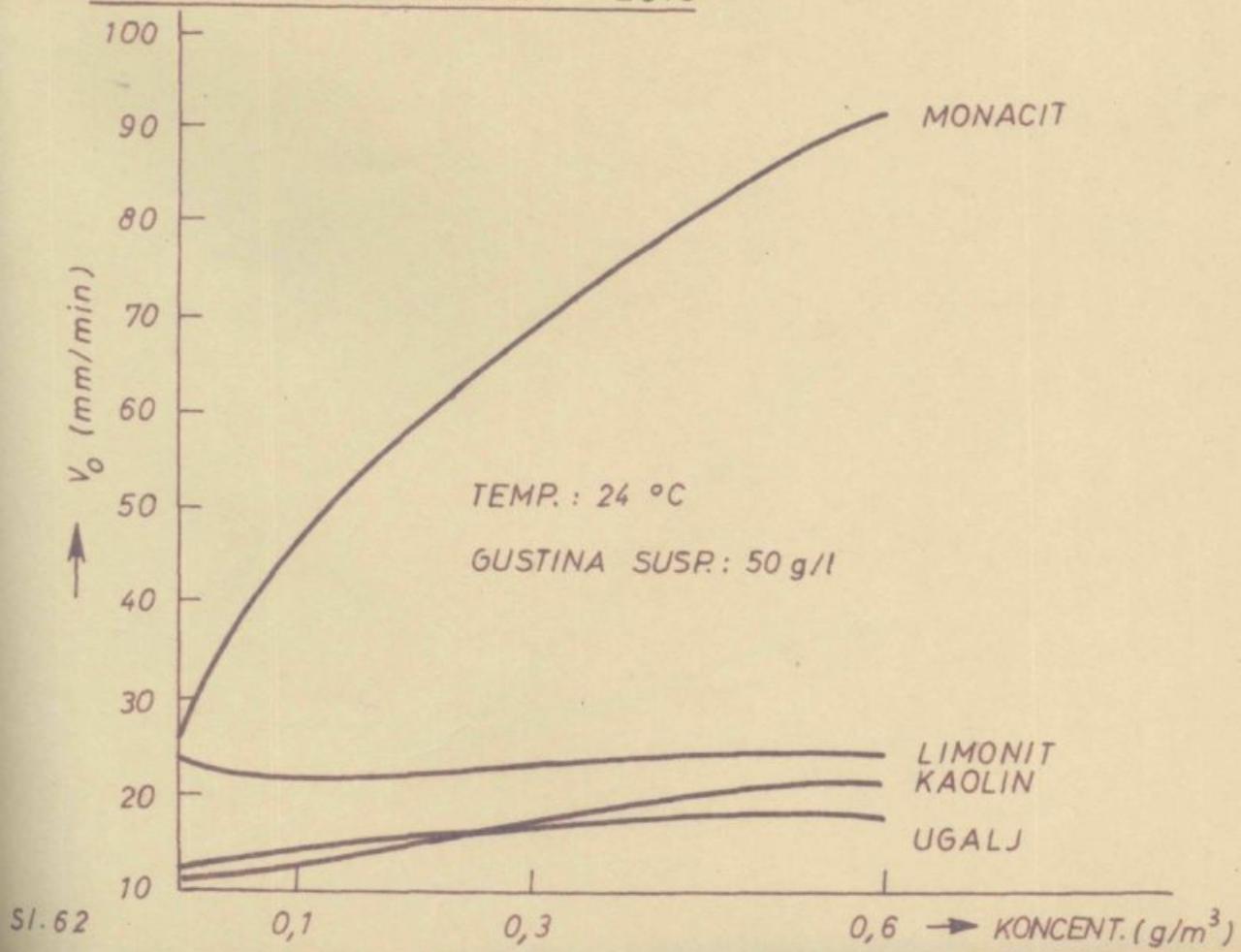
SI - 60

REAGENT : SEPARAN - 2610

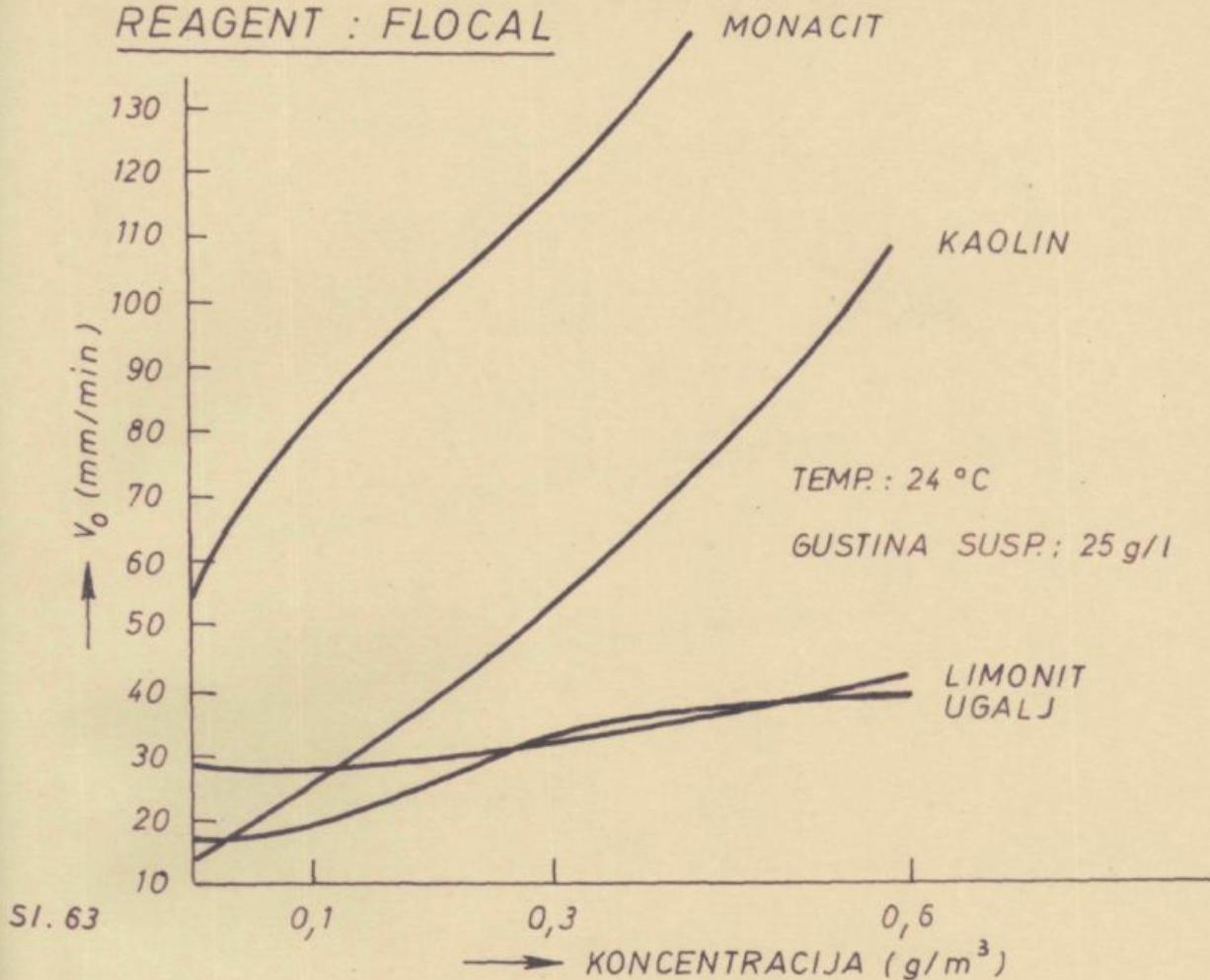
MONACIT



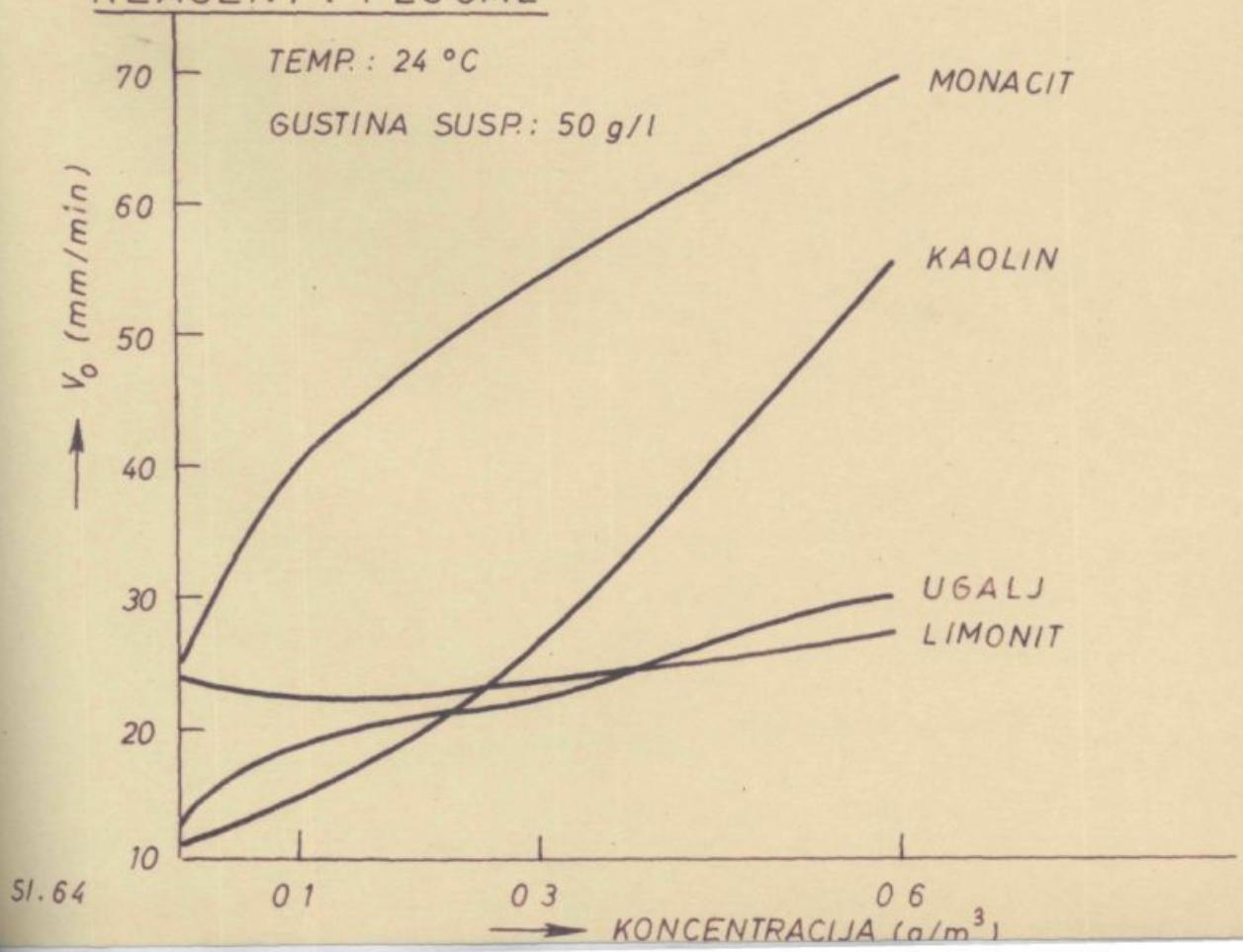
REAGENT : SEPARAN - 2610

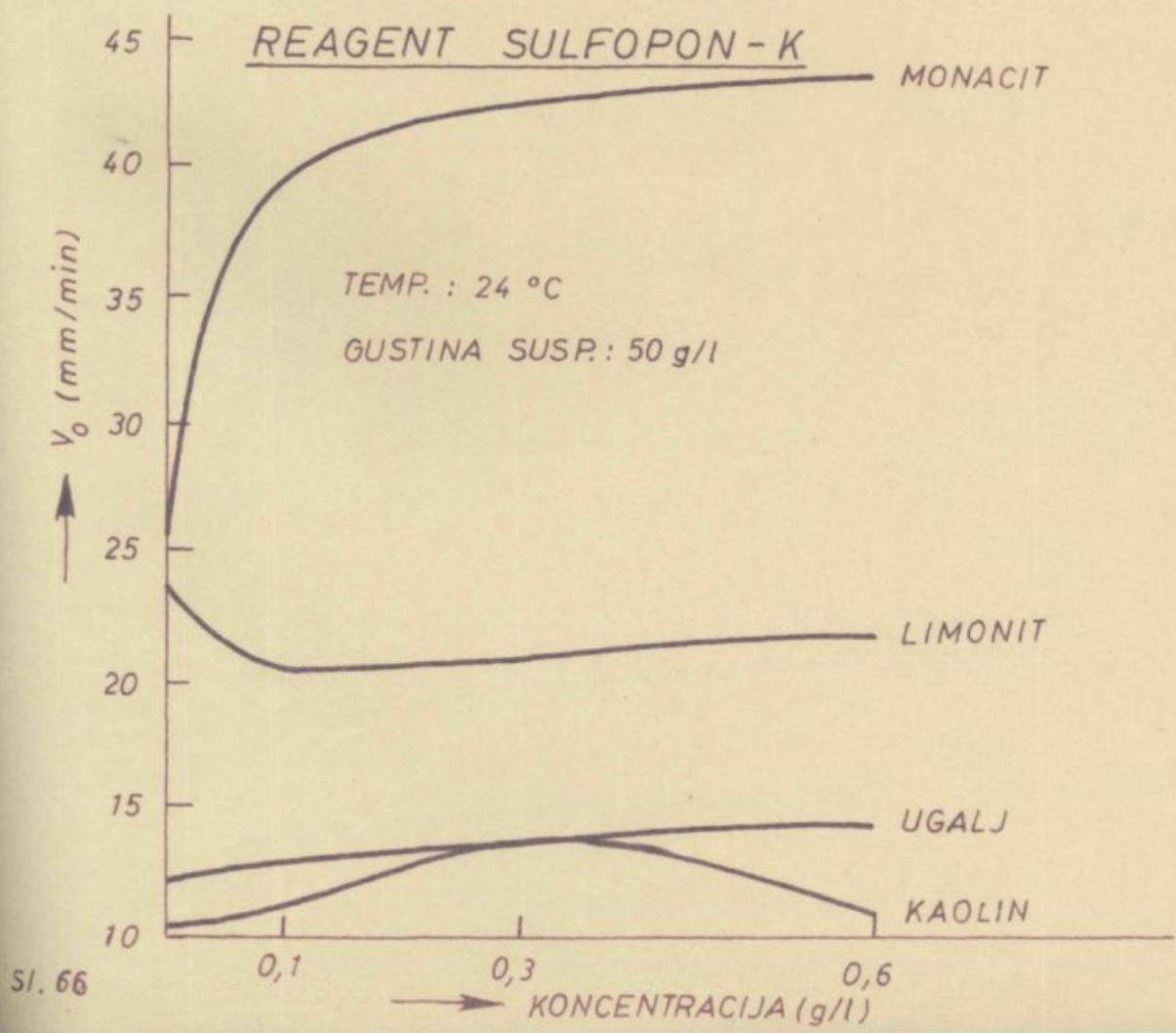
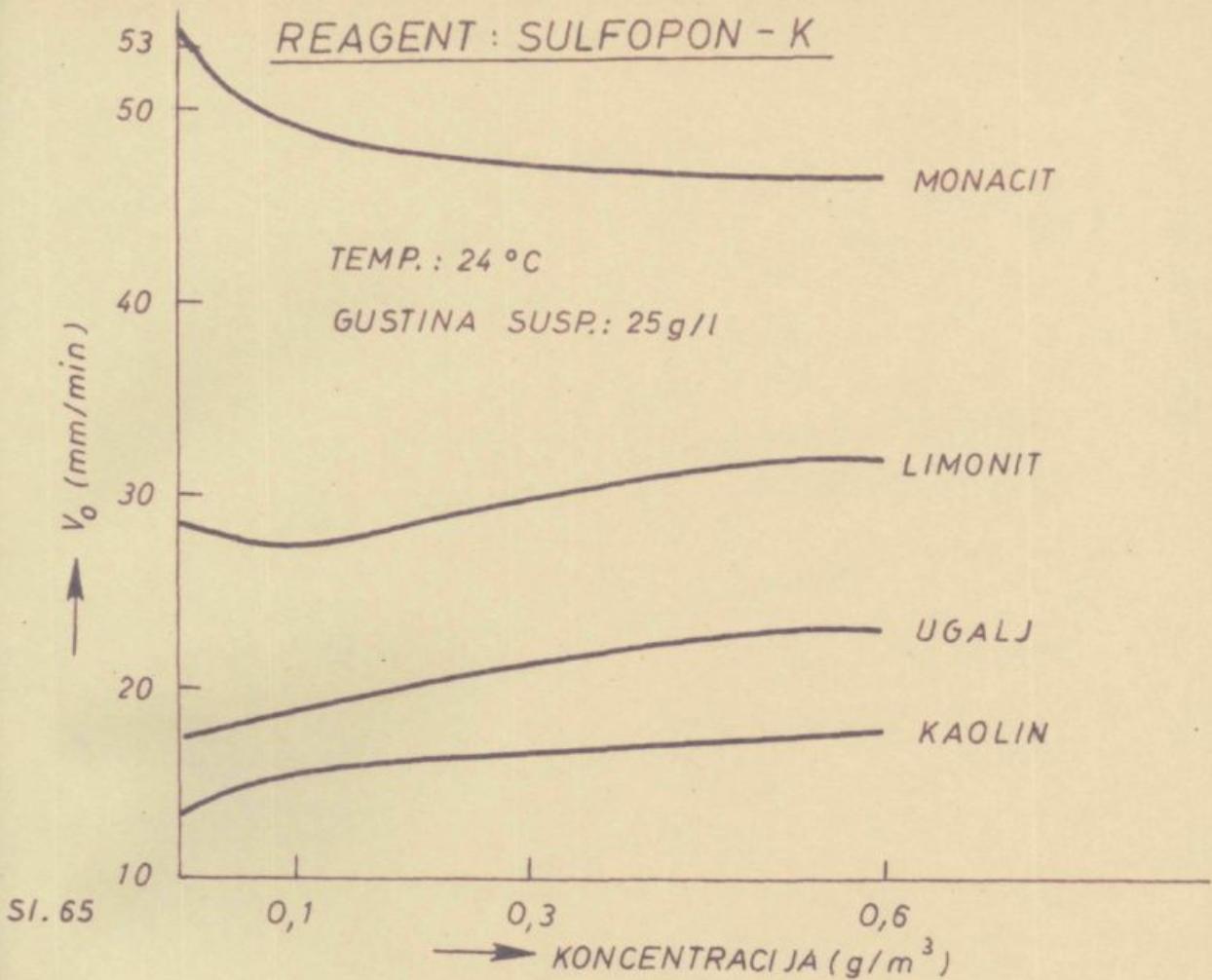


REAGENT : FLOCAL

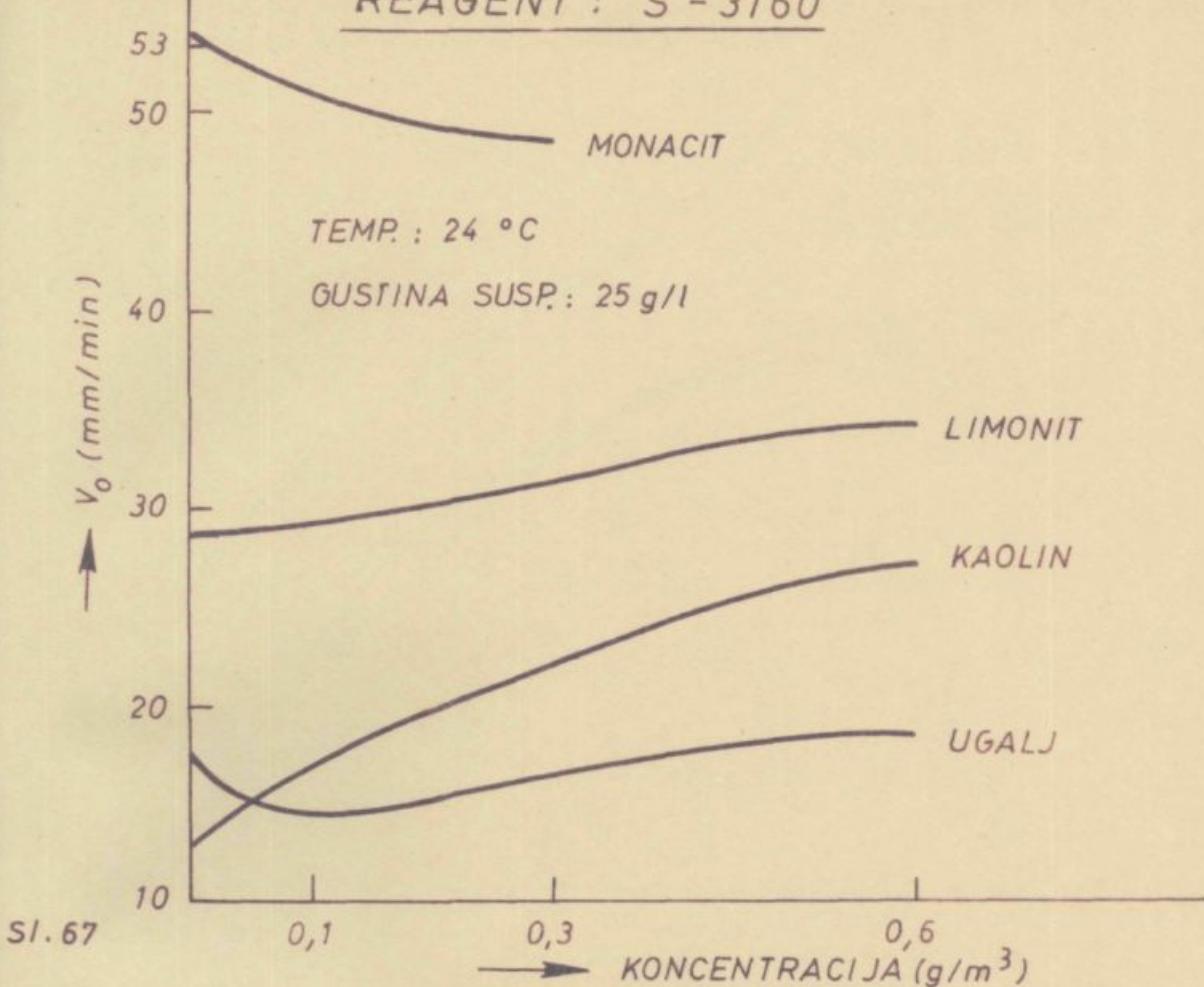


REAGENT : FLOCAL

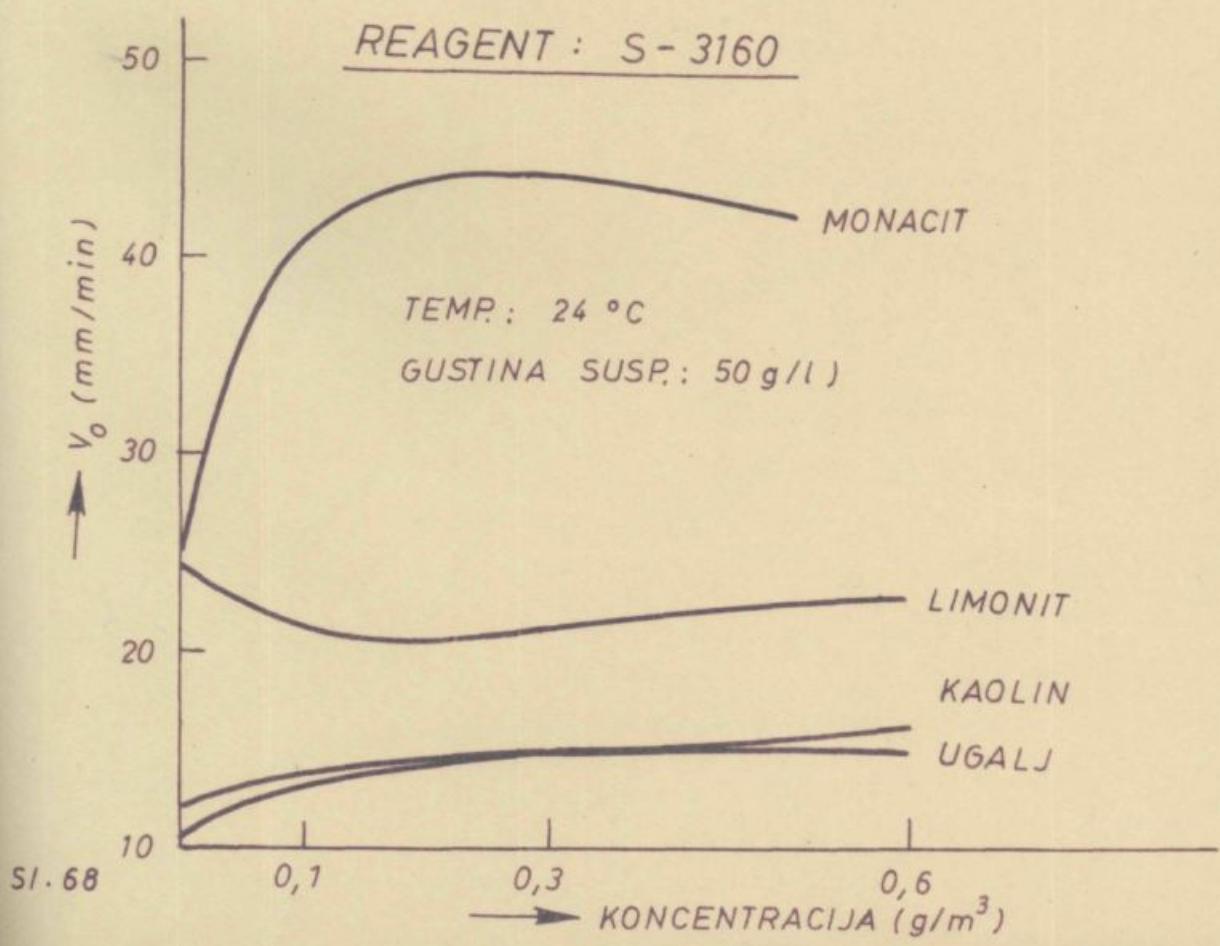




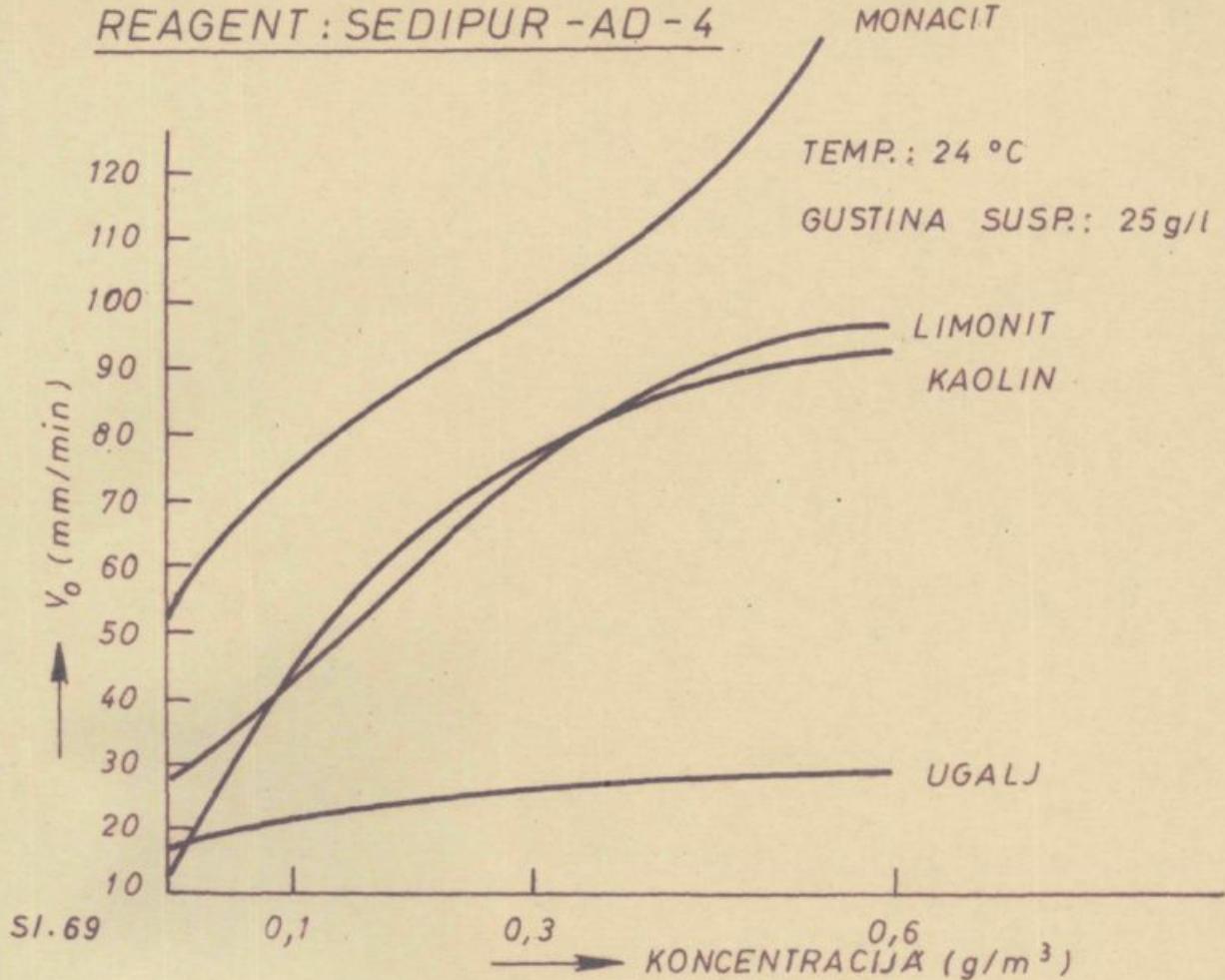
REAGENT : S - 3160



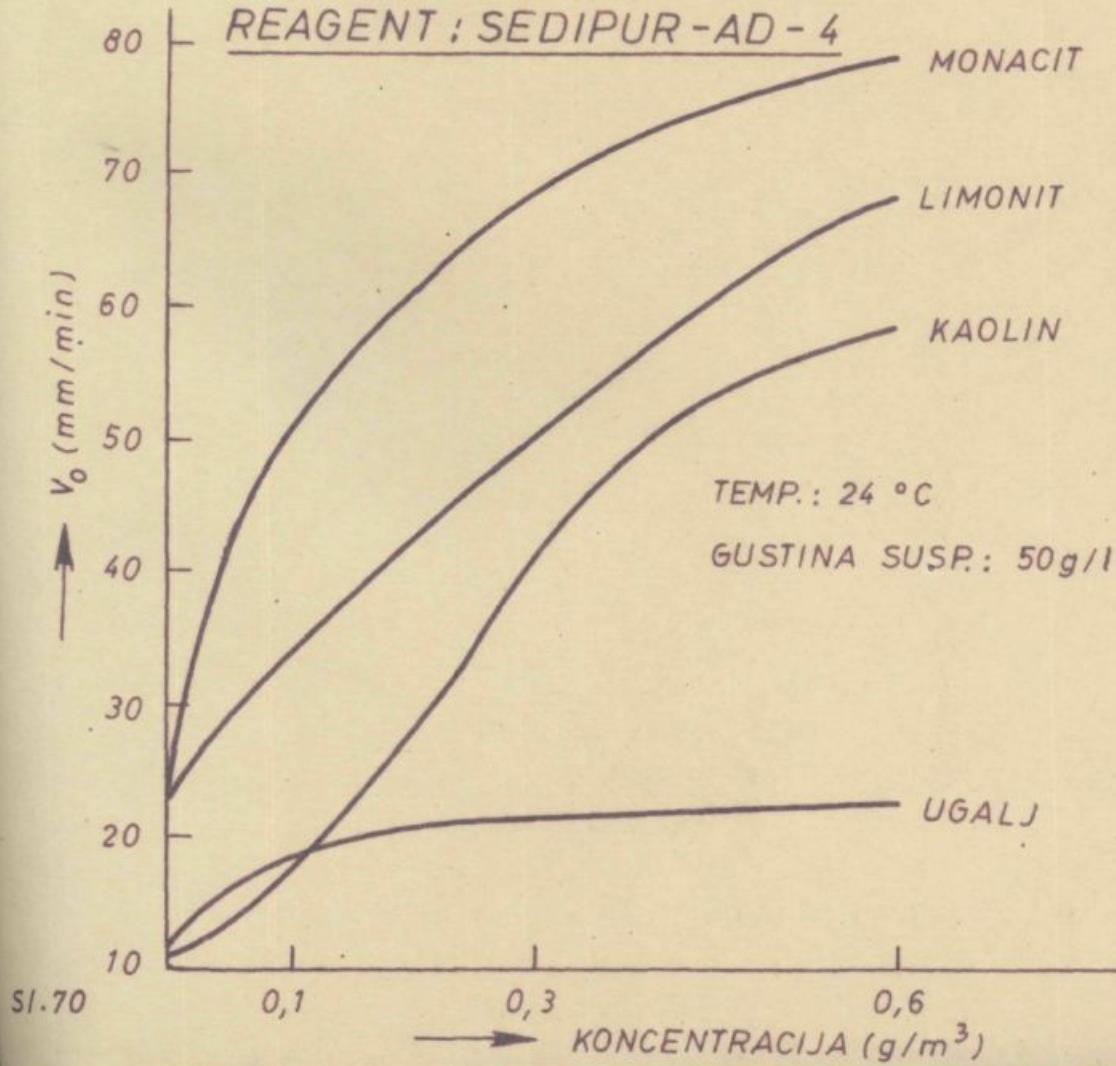
REAGENT : S - 3160



REAGENT : SEDIPUR - AD - 4

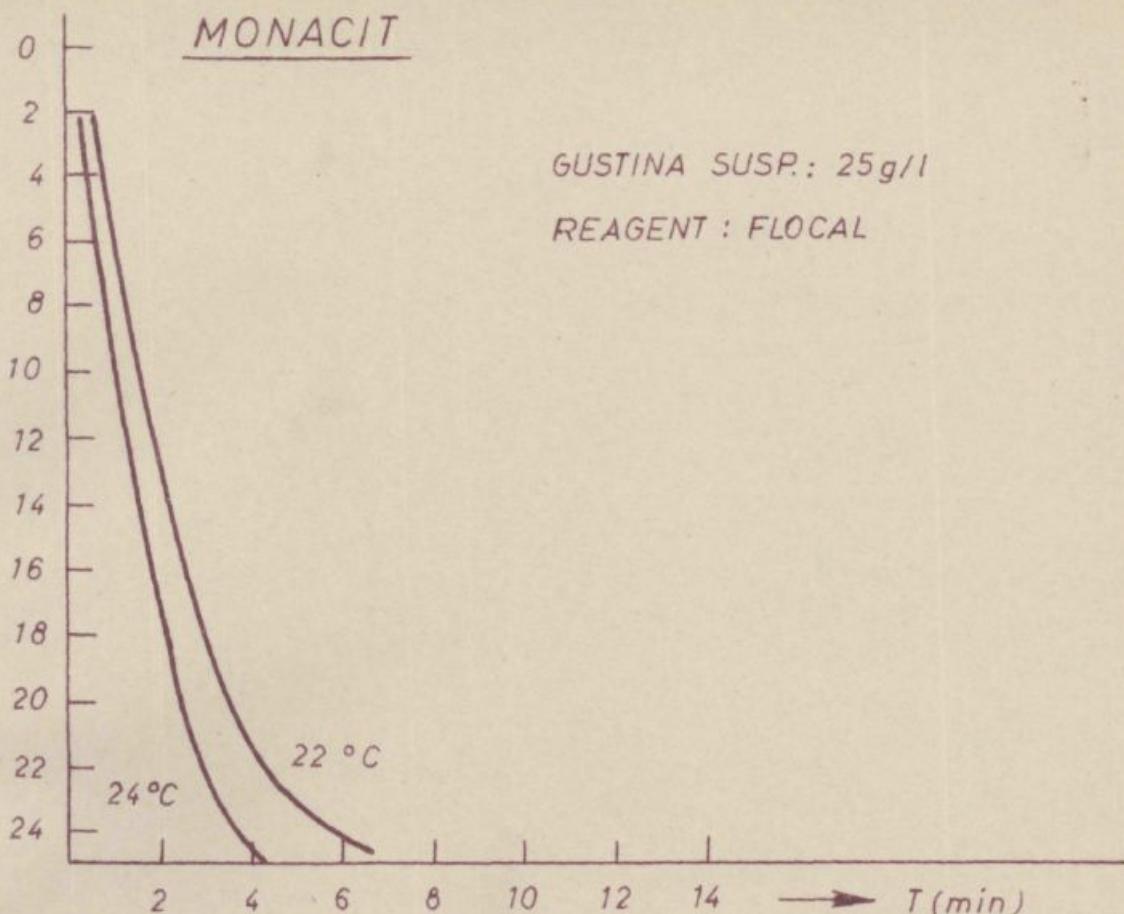


REAGENT : SEDIPUR - AD - 4



MONACIT

↑
 h_0 (cm)



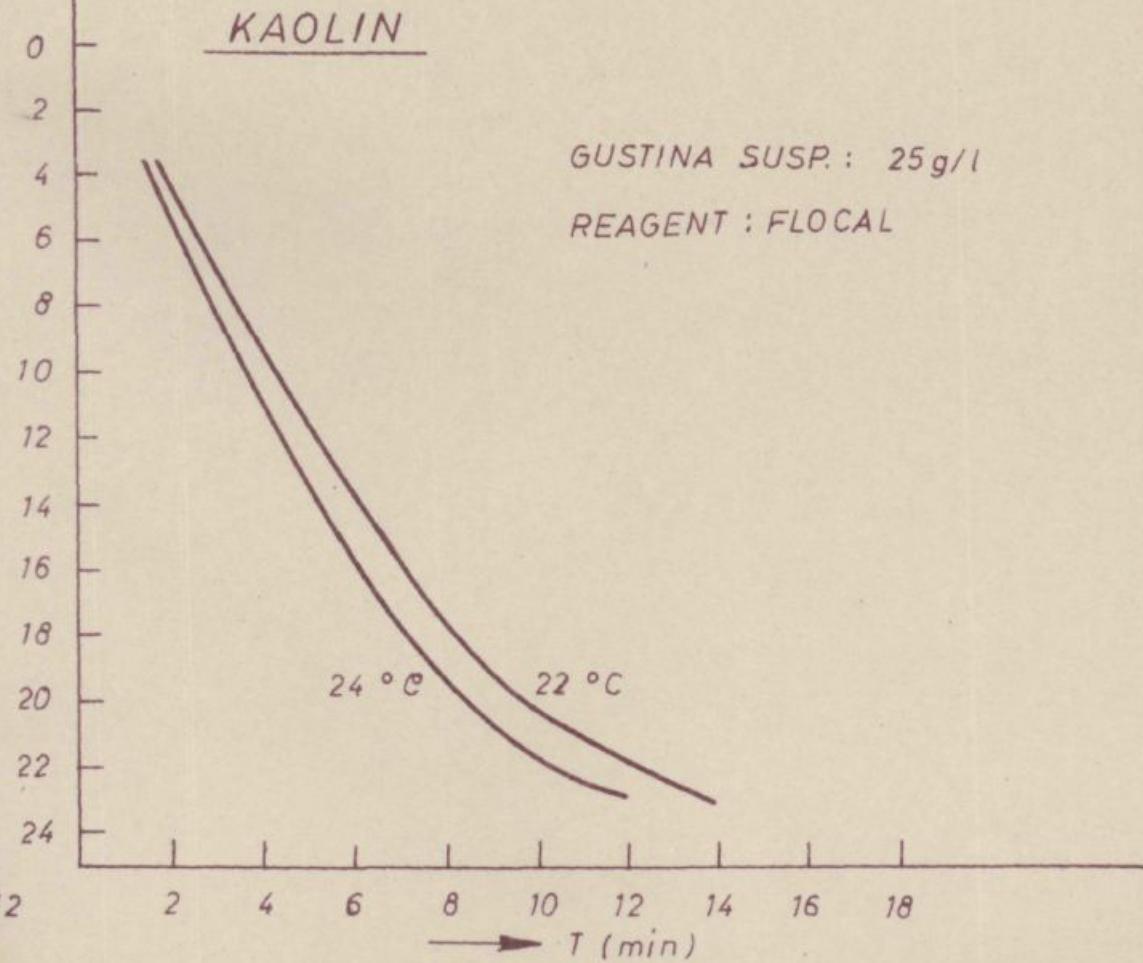
GUSTINA SUSP.: 25 g/l

REAGENT : FLOCAL

SI. 71

↑
 h_0 (cm)

KAOLIN



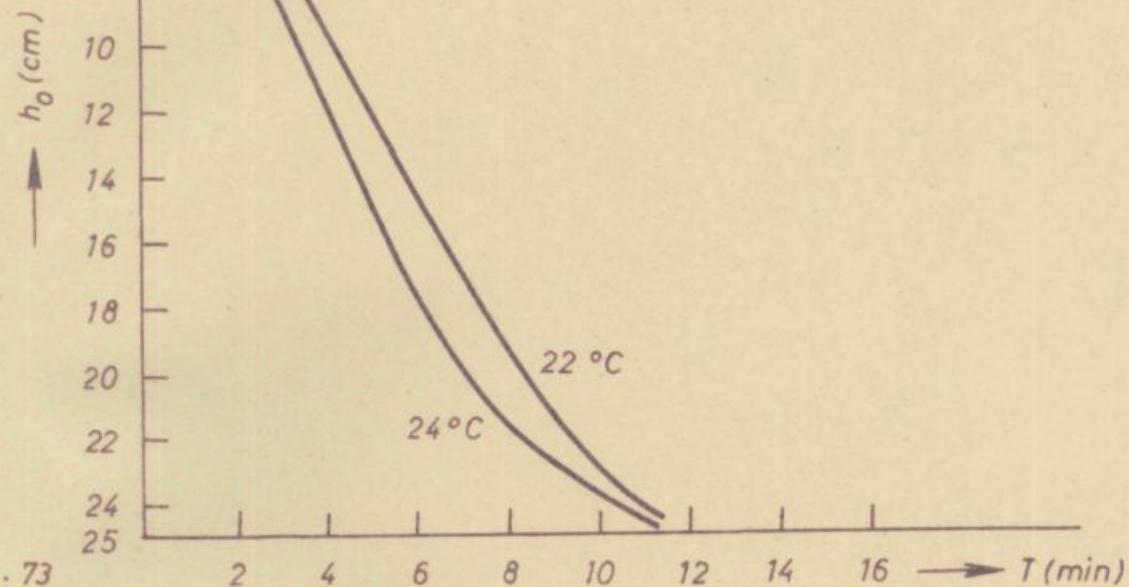
GUSTINA SUSP.: 25 g/l

REAGENT : FLOCAL

SI. 72

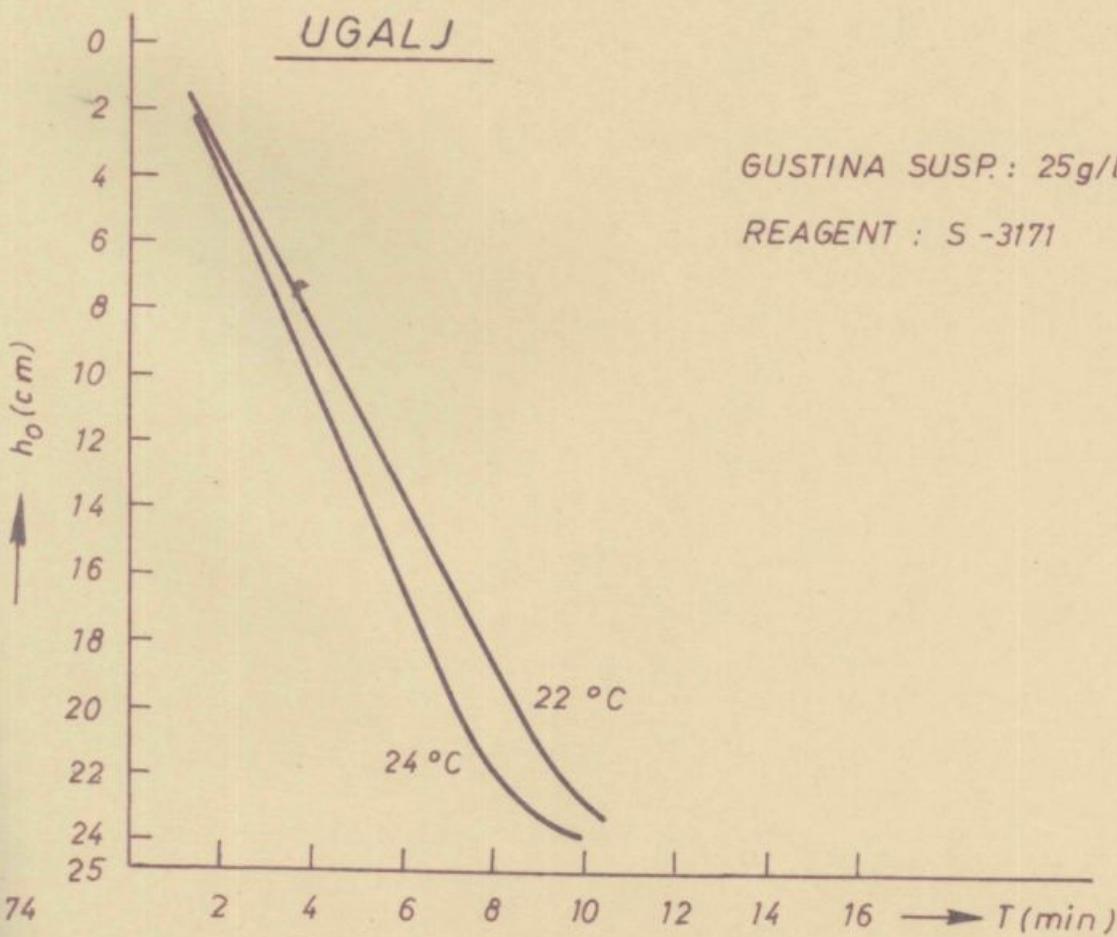
LIMONIT

GUSTINA SUSP.: 25 g/l
REAGENT: SEPARAN

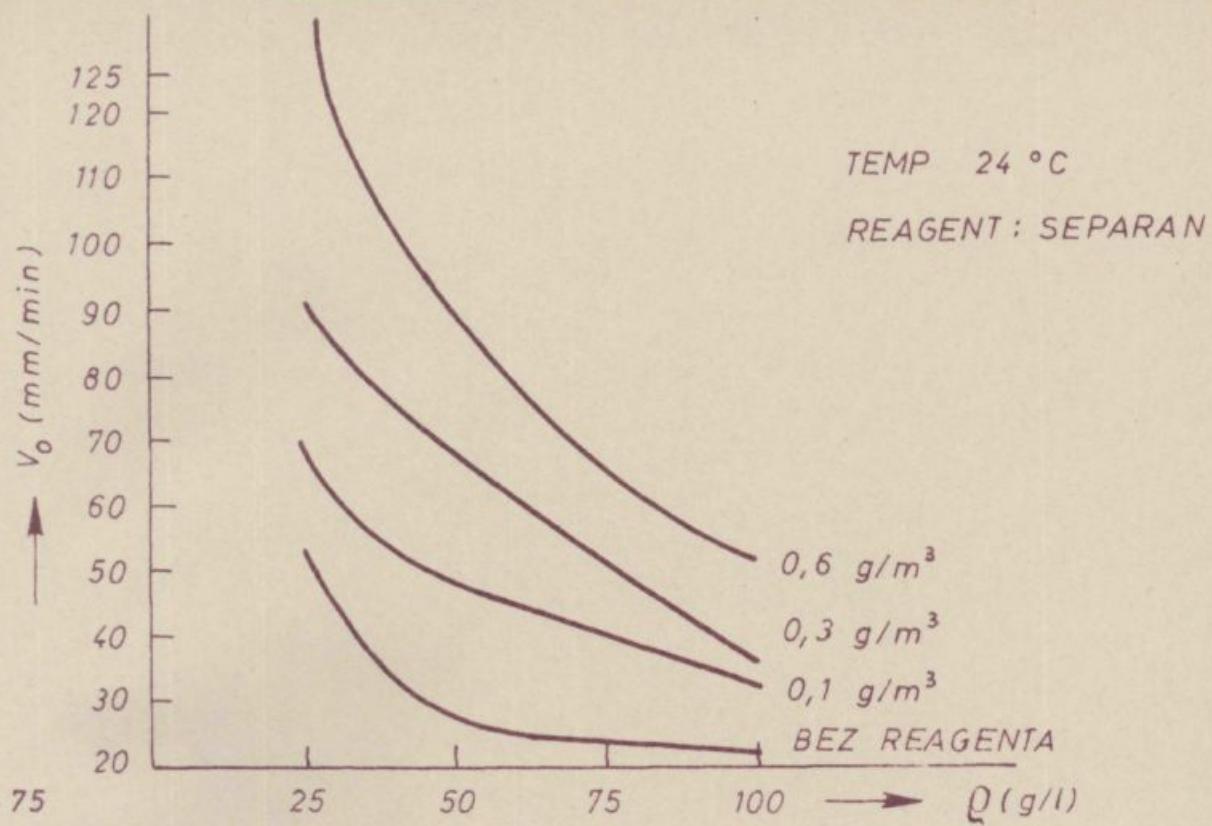


UGALJ

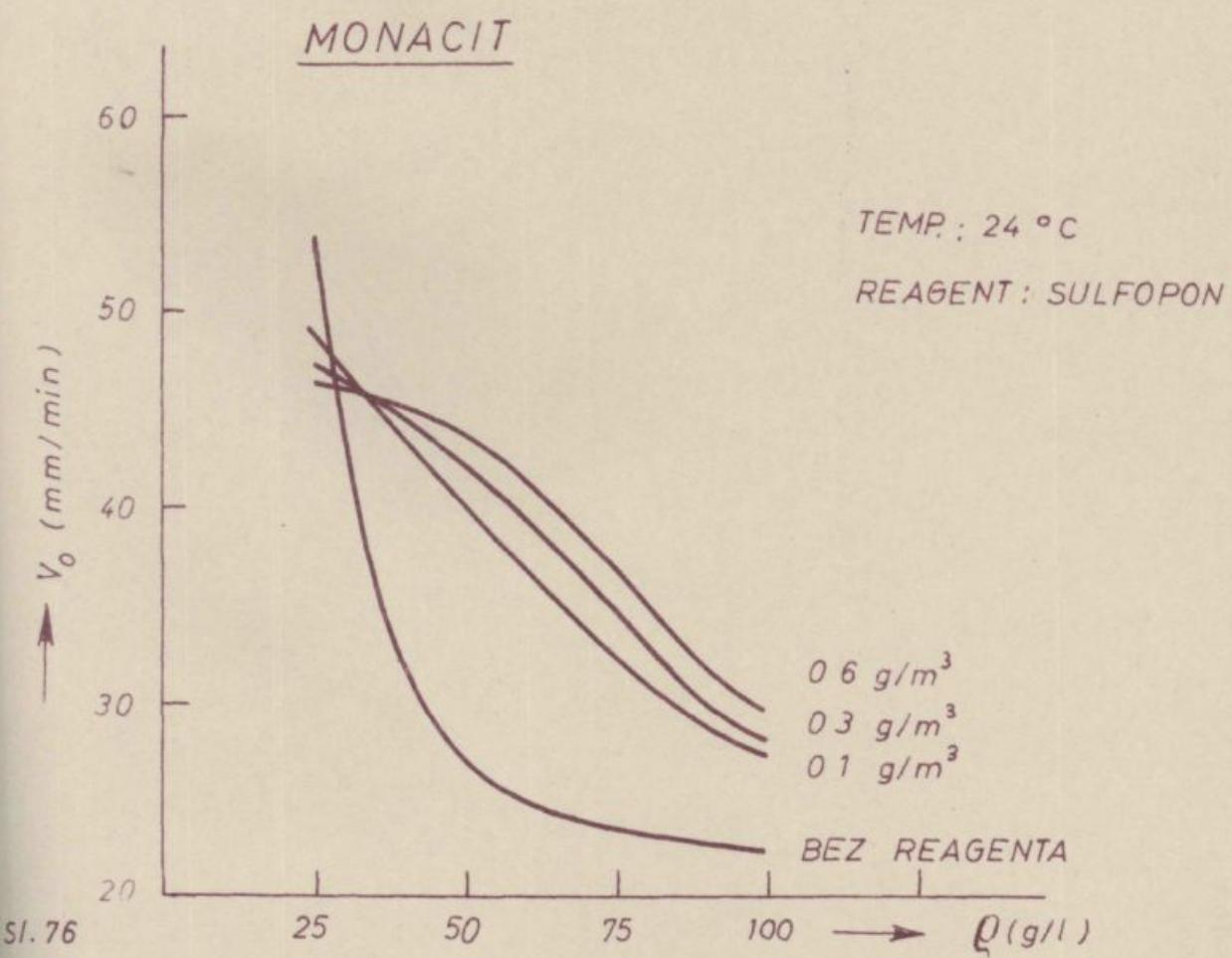
GUSTINA SUSP.: 25 g/l
REAGENT : S -3171



MONACIT



MONACIT



MONACIT

60

TEMP. : 24 °C

REAGENT : S - 3160

↑
 v_0 (mm/min)

50

40

30

20

25 50 75 100 → ρ (g/l)

0,1 g/m³
0,3 g/m³
0,6 g/m³

BEZ REAGENTA

SI. 77

MONACIT

TEMP. : 24 °C

REAGENT : ŠTIRAK

↑
 v_0 (mm/min)

50

40

30

20

0,1 g/m³
0,3 g/m³
0,6 g/m³

BEZ REAGENTA

50 75 100 → ρ (g/l)

SI. 78

XVI. UTICAJ REAGENATA NA PROCES SEDIMENTACIJE DVA SUSPENZOIDA

Kod tih opita upotrebljavamo dva minerala i to osnovni mineral: monacit, kaolin, limonit i ugalj, i drugi mineral koji se nalazi i u osnovnim mineralima.

Primeri: monacitu dodajemo glinu 1 i 2 %

kaolinu kvarcit (SiO_2) 1 i 2 %

limonitu kalcit (CaCO_3) 1 i 2 %

uglju glinu 1 i 2 %

Dodatne minerale dodajemo s namerom, da saznamo kako ovi minerali utiču na brzinu sedimentacije.

U budućem ćemo detaljnije objasniti gornje opite.

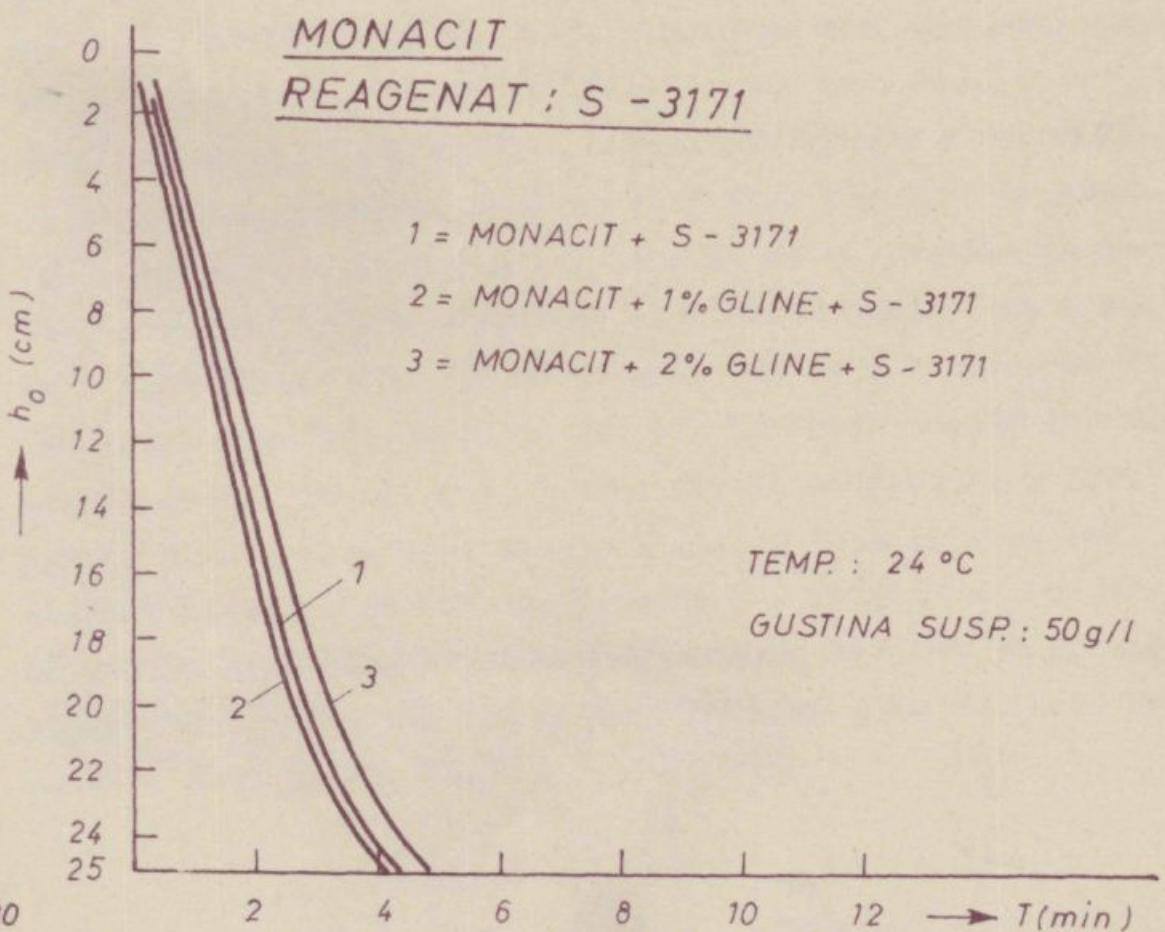
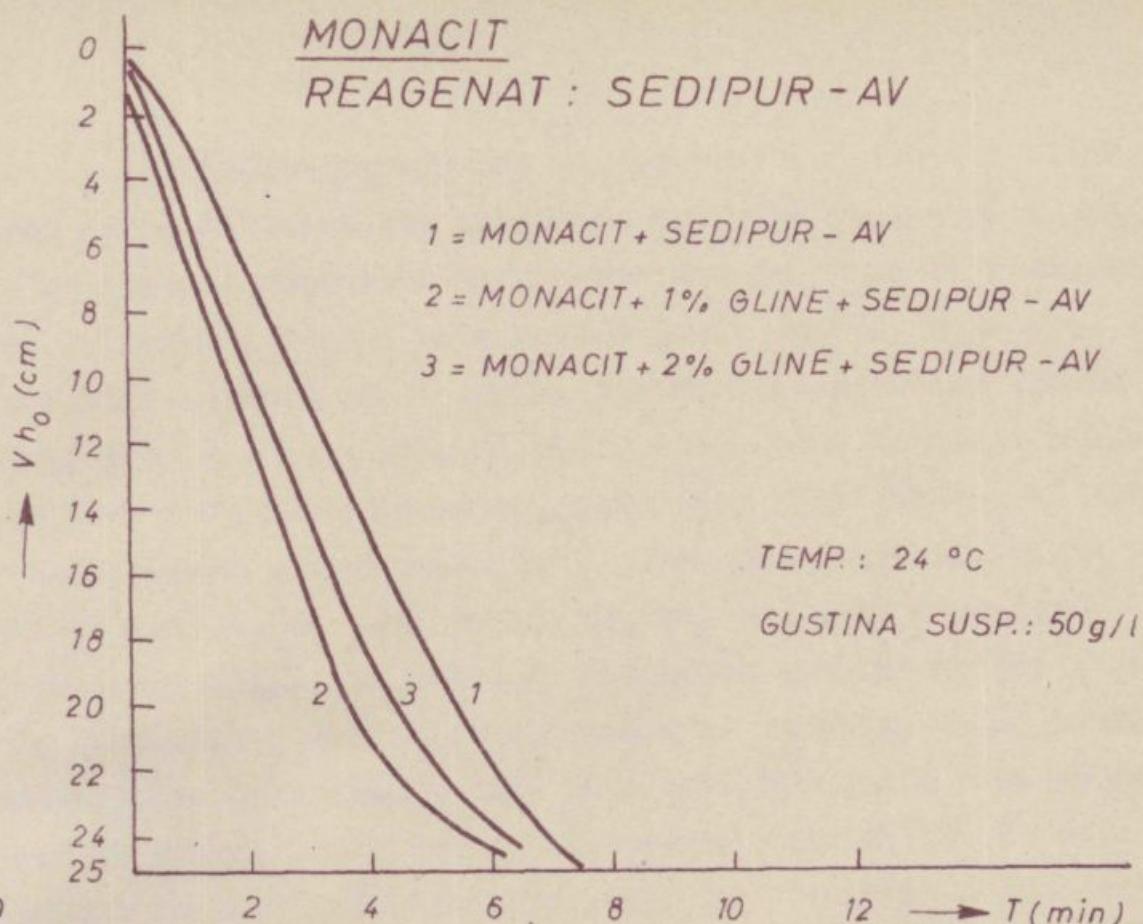
Po Coehn-ovom pravilu se u disperznom sistemu delići s manjom diel. konstantom nabijajo negativno, kada ih podelimo u disperznom sredstvu sa većom diel. konstantom; dielektrična konstanta vode = 80 (Bogatenje mineralnih surovin I. del Drago Ocepek).

Dielektrične konstante minerala su:

1. Monacit 3,0-6,6 (Issledovaniye pol. isk. S.I. Mitrafanov)
2. Kaolin 2,8-18 " -
3. Limonit 3,2 " -
4. Ugalj 3-12 (Fiziceskie svo. uglei A.A. Agroskin)
5. CaCO_3 7,5-9,9 (Handb. d. Min. Chemie, prof. dr. Doelter)
6. SiO_2 4,49-5,057 " -

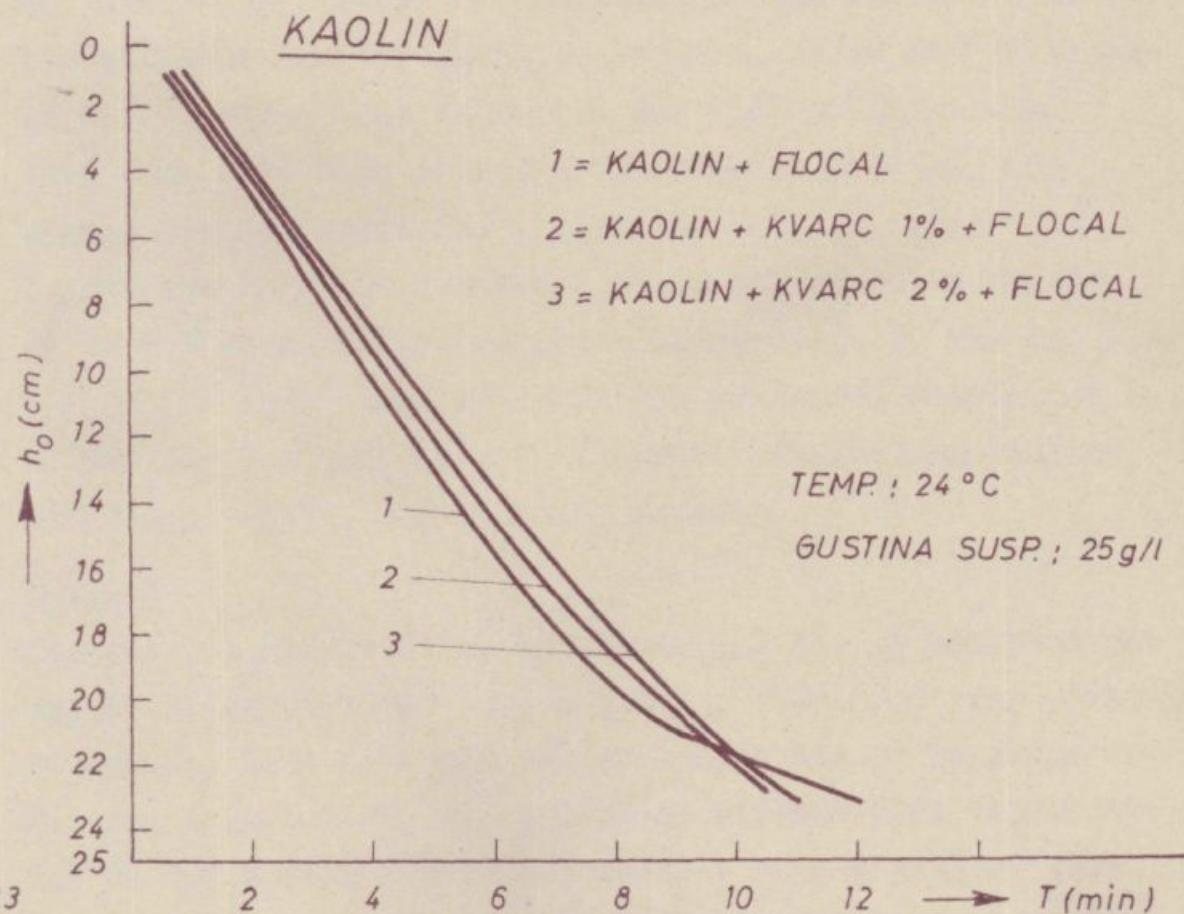
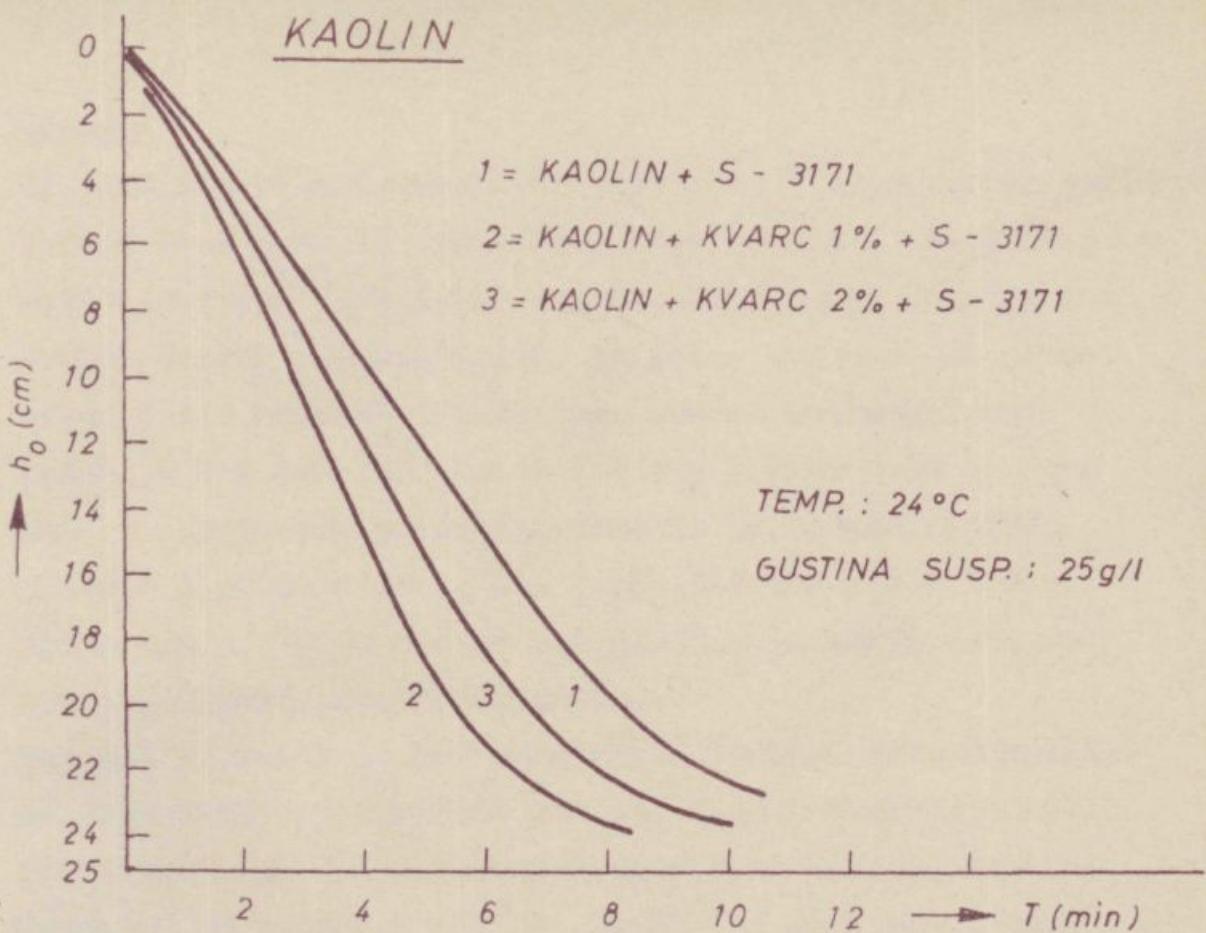
Gornji minerali imaju po Coehnovom pravilu negativni električni naboј, ako ih rastvorimo u vodi, jer je njihova dielektrična konstanta manja od vode. Kod monacita dodatak gline 1 i 2 % poveća brzinu sedimentiranja. Ovo objašnjavamo ovako:

Jer je dielektrična konstanta monacita manja od dielektrične konstante vode imaće monacit po Coehnovom pravilu nega-



tivne električne naboje ako ga rastvorimo u vodi. I glina ima manju dielektričnu konstantu kao voda zbog toga i ona u vodi imaće negativne električne naboje. Tako se u suspenziji monacita nalazi suviše negativnih naboja, koje pro-uzrokuje monacit sam i glina. Izmedju obe površine delića sada prevlada sila odbora, kojoj sledi jako kretanje delića (Brownovo kretanje). Pozitivni ioni vode ($\text{HOH} \cdots \text{H}^+ + \text{OH}^-$) odmah okružu delice monacita i gline jer imaju oni negativne naboje, tako se javlja Sternov sloj, koji smanjuje zeta potencijal. Sa dodatkom reagenata (polimera) javljaju se flokulantni mostovi, koji imaju tu osobinu, da se kreću zajedno sa delićima. S time se proces smanjenja zeta potencijala ubrza. Posle toga sledi proces flokulacije i posle toga teče sedimentacija brže, nego kada upotrebljavamo samo polimere. Ovu pojavu primetimo samo kod dodatka 1 % gline, međutim kod 2 % gline brzina se smanji više nego kod 1 %. Kod upotrebe reagenata S-3171 i štirka, brzina sedimentiranja sa dodatkom gline manja je više nego kada upotrebljavamo samo polimere. Ovo objašnjavamo ovako (sl. 80).

Zbog suviše velikih količina negativnih naboja u suspenziji monacita, pozitivni joni iz vode nisu dovoljni za neutralizaciju zeta potencijala, tako da se na površinama delića još uvek nalaze negativni električni naboji. Zbog toga i flokulantni mostovi iz polimera ne mogu se kretati za smanjenje zeta potencijala, jer ima površina delića još uvek negativne naboje, pojavi se samo proces odbijanja. S time proces flokulacije teče nepotpuno. Zbog toga je i brzina sedimentacije manja kao kod dodatka 1 % gline i za reagente S-3171 i štirak, ova brzina je manja, kao kad se upotrebljava samo polimere. Kao primer nacrtamo samo dijagram reagenata sedipur AV, S-3171.



Kaolin

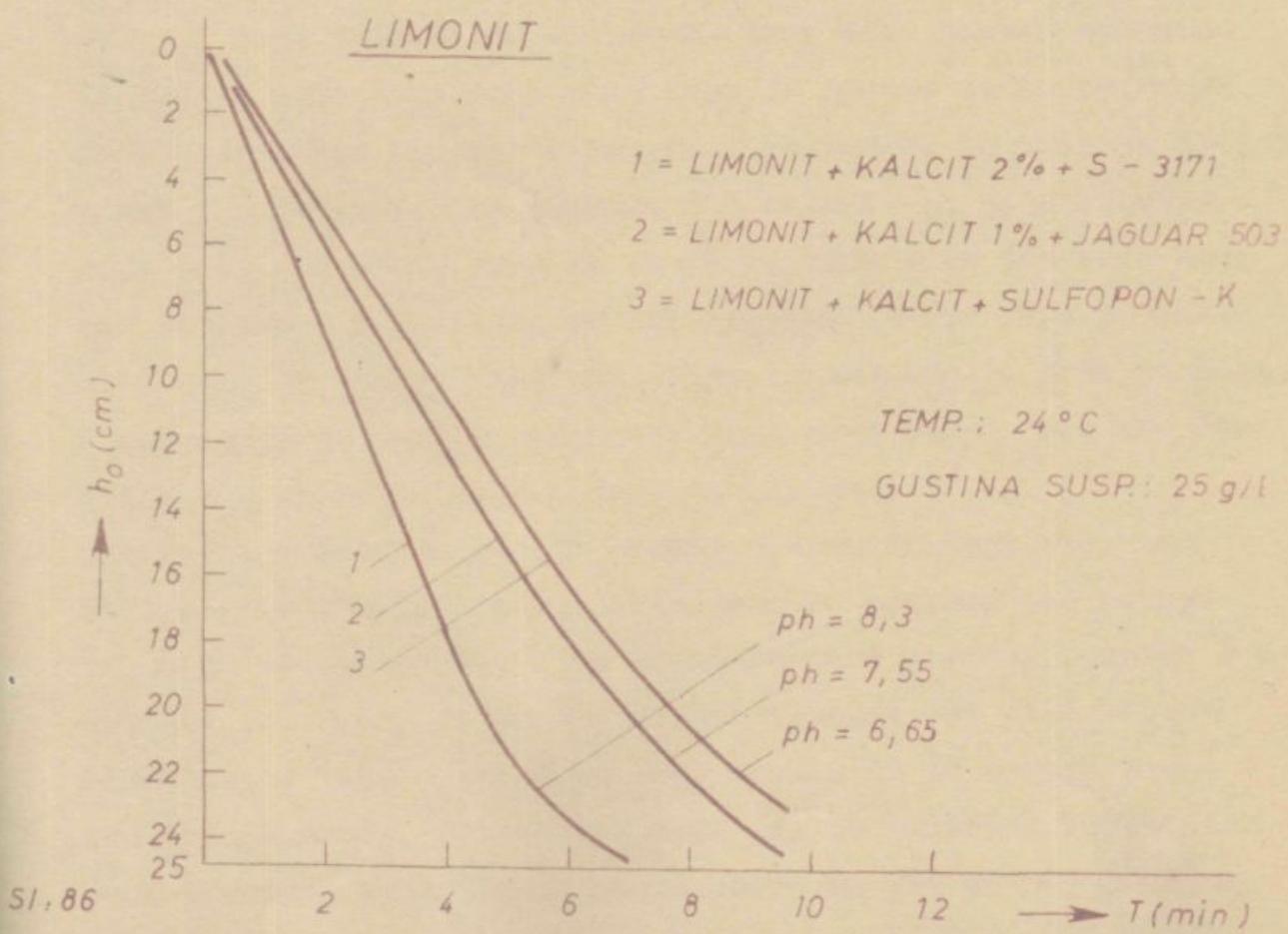
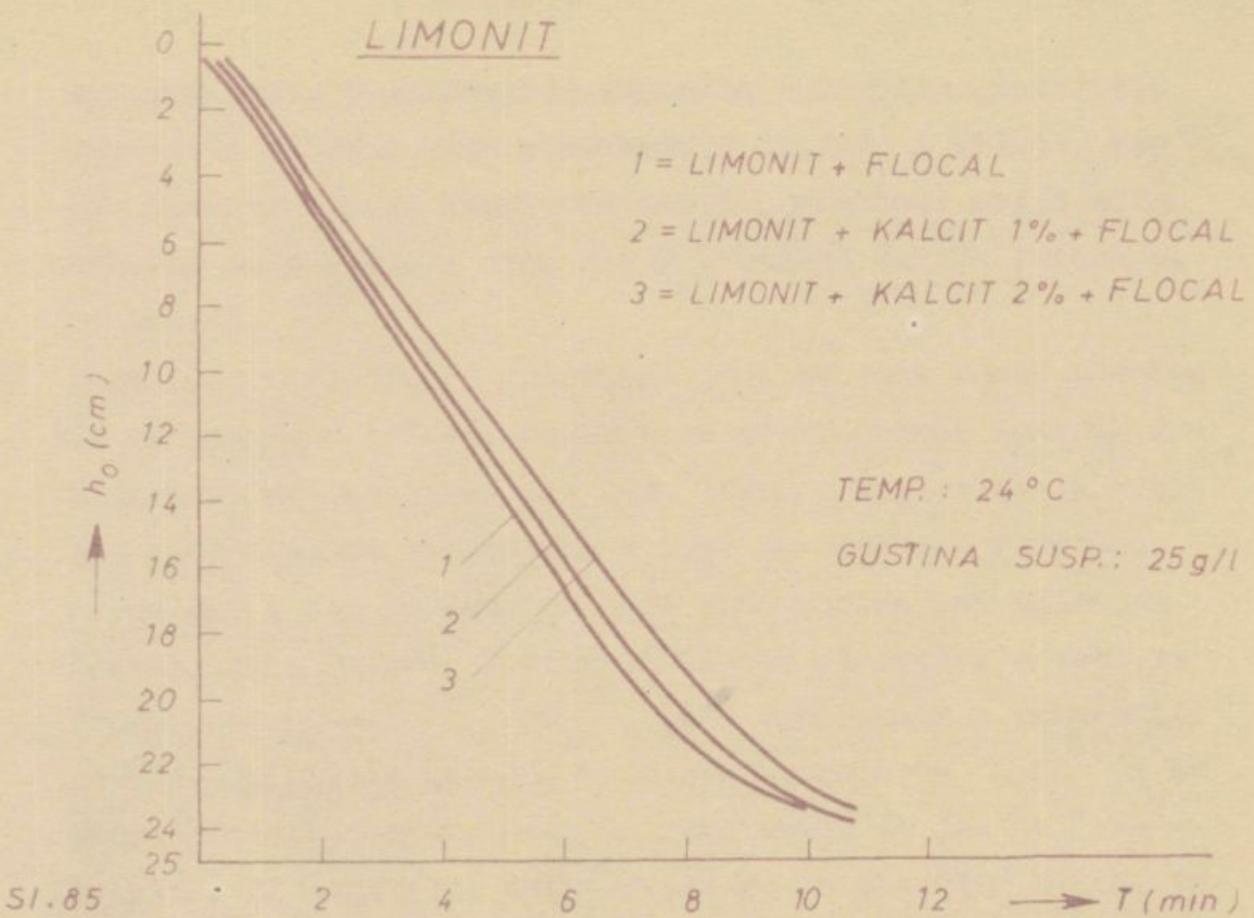
Kao kod monacita i kaolin i kvarc (SiO_2) imaju manju dielektričku konstantu od vode. Zbog toga kaolin i kvarc imaju u vodi negativne električke naboje. Uopšte kod dodatka 1 % kvarca brzina sedimentiranja je veća, kao samo sa polimerom i kod dodatka 2 % kvarca. Brzina sedimentiranja manja je kao kod 1 % kvarca ali ova brzina veća je, kao samo sa upotreboom polimera. Iznimak jeste kod reagenta floccala i jaguara MD-A, kod kojih dodatak 1 i 2 % SiO_2 prouzrokuje, da je brzina sedimentiranja manja, kao kod samog polimera. Ovo objašnjavamo:

Kao kod monacita je kod suspenzije kaolina velika količina negativnih električkih naboja, koje prouzrokuju kaolin i kvarc. Među delićima prevladuje sila odboja, koja je potrebna za kretanje delića. Pozitivni joni vode odmah adsorbuju na površinu delića - kaolina i kvarca. S time teče proces neutralizacije zeta potencijala, još flokulantski mostovi ubrzavaju neutralizaciju zeta potencijala, jer flokulantski mostovi imaju tu osobinu, da se gibaju zajedno sa delićima, tako da se oni što više približavaju. Zbog toga ovde teče proces sedimentacije brže kao kod upotrebe samog polimera.

Uopšte ovo važi kod dodatka 1 % kvarca, međutim kod dodatka 2 % gline brzina sedimentiranja manja je kao kod 1 %, ali je još uvek veća, kao samo kod polimera. Objašnjene je slično kao kod monacita. U dijagramu (sl. 82) pokazujemo ponašanje S-3171, a u slici 83 floccala.

Limonit

Limonit ima dielektričku konstantu 3,2 što je manje od vode. Po C. pravilu ima ovaj limonit u vodi negativne električke naboje. Isto je i pri kalcitu, koji ima po Handbuch der Mineral Chemie prof. dr.C. Doelter dielektričku konstantu 7,5 do 9,9 i zbog toga ima i CaCO_3 u vodi negativne električne naboje, jer je njegova dielektrička konstanta manja



kao kod vode. U suspenziji limonita nalaze se električki negativni naboji, koje prouzrokuje limonit i kalcit. Jer oba minerala imaju negativne naboje, prevlada medju njima odbojna sila i posle toga sledi kretanje delića (Brownovo kretanje).

Zbog toga kretanja se pozitivni joni iz vode odmah adsorbuju na površinu delića, posle toga sledi proces neutralizacije zeta potencijala. Ali kada limonit rastvorimo u vodi, još neke njegove komponente u njoj se rastvore i to pre svega CaO i MgO (o tome će biti više govora kod opita sa destiliranim vodom). I mineral kalcit disociira u vodi na jone: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Tako sada imamo u suspenziji suviše pozitivnih naboja, koje prouzrokuje Ca^{++} , Mg^{++} i iz komponenata limonita, koje se rastvaraju te jon Ca^{++} iz kalcita. Ti pozitivni joni adsorbuju na površinu delića koji imaju negativne naboje, ali zbog prevelike količine pozitivnih jona proces neutralizacije zeta potencijala ne teče potpuno, makar da dodajemo reagenat, koji ima tu osobinu, da se kreće ovamo i tamo zajedno sa delićima. Zbog toga proces sedimentacije ne teče potpuno i zbog toga je brzina sedimentiranja ovde manja, kao kod upotrebe samog polimera. To važi za dodatak 1 % kalcita. Pri dodatku 2 % kalcita pa je koncentracija Ca^{2+} još veća, tako da je pozitivnih jona još više kao kod dodatka 1 % kalcita. Proces neutralizacije zeta potencijala ovde je slabiji kao pre, isto i flokulacija teče slabije i zbog toga je brzina sedimentiranja ovde manja, kao kod dodatka 1 % kalcita. Sada možemo zaključiti:

Dodatak 1 % kalcita smanji brzinu sedimentiranja zbog suviše velike količine pozitivnih jona iz komponenata limonita, koje se rastvaraju i iz samog kalcita u vodi. Dodatak 2 % kalcita još smanjuje brzinu sedimentiranja jer ovde proces flokulacije teče slabije iz toga sledi, da je brzina sedimentiranja manja. To je zbog toga jer je količina pozitivnih jona povećana zbog disocijacije kalcita. Kao primer gornjeg

prikazujemo u dijagramu reagenat flokal (sl. 85).

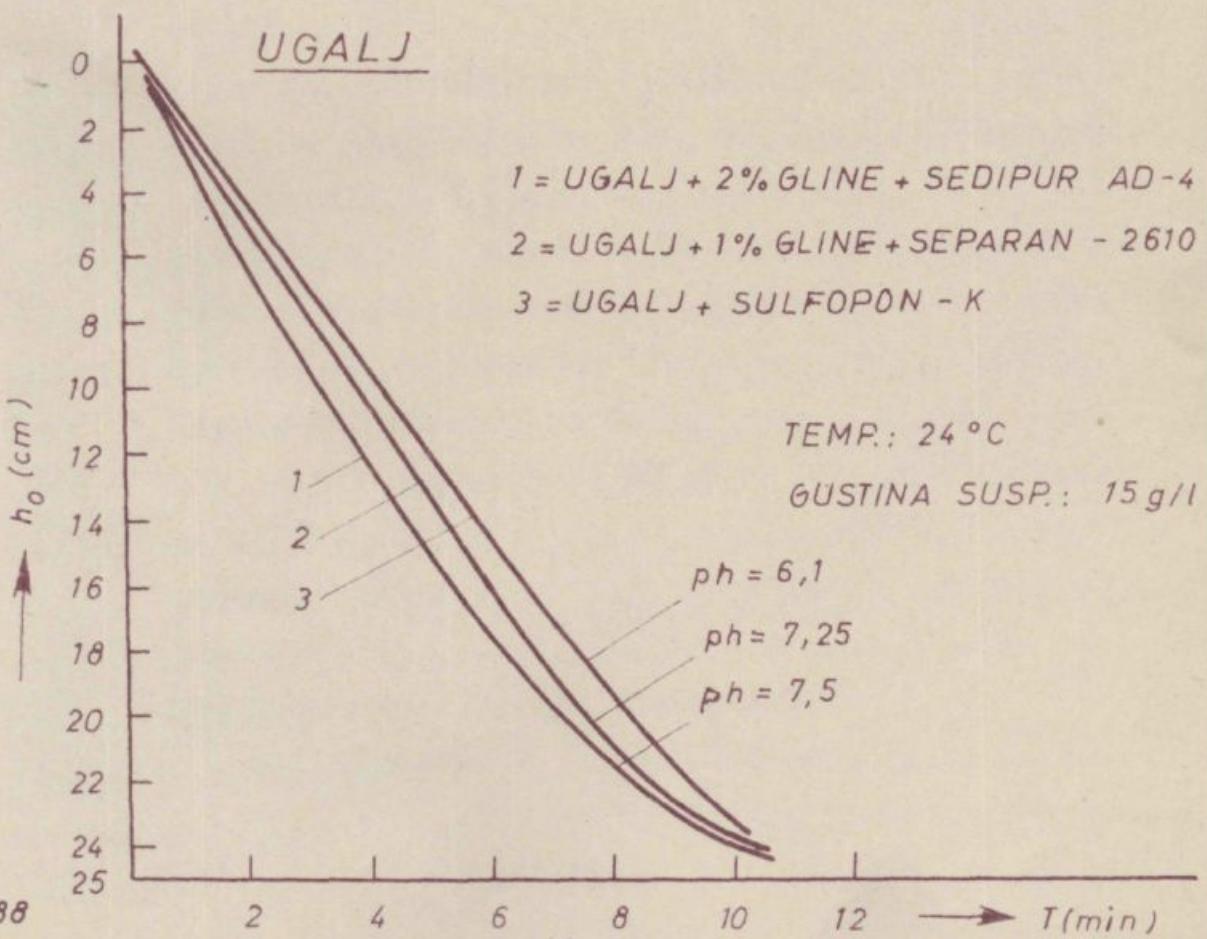
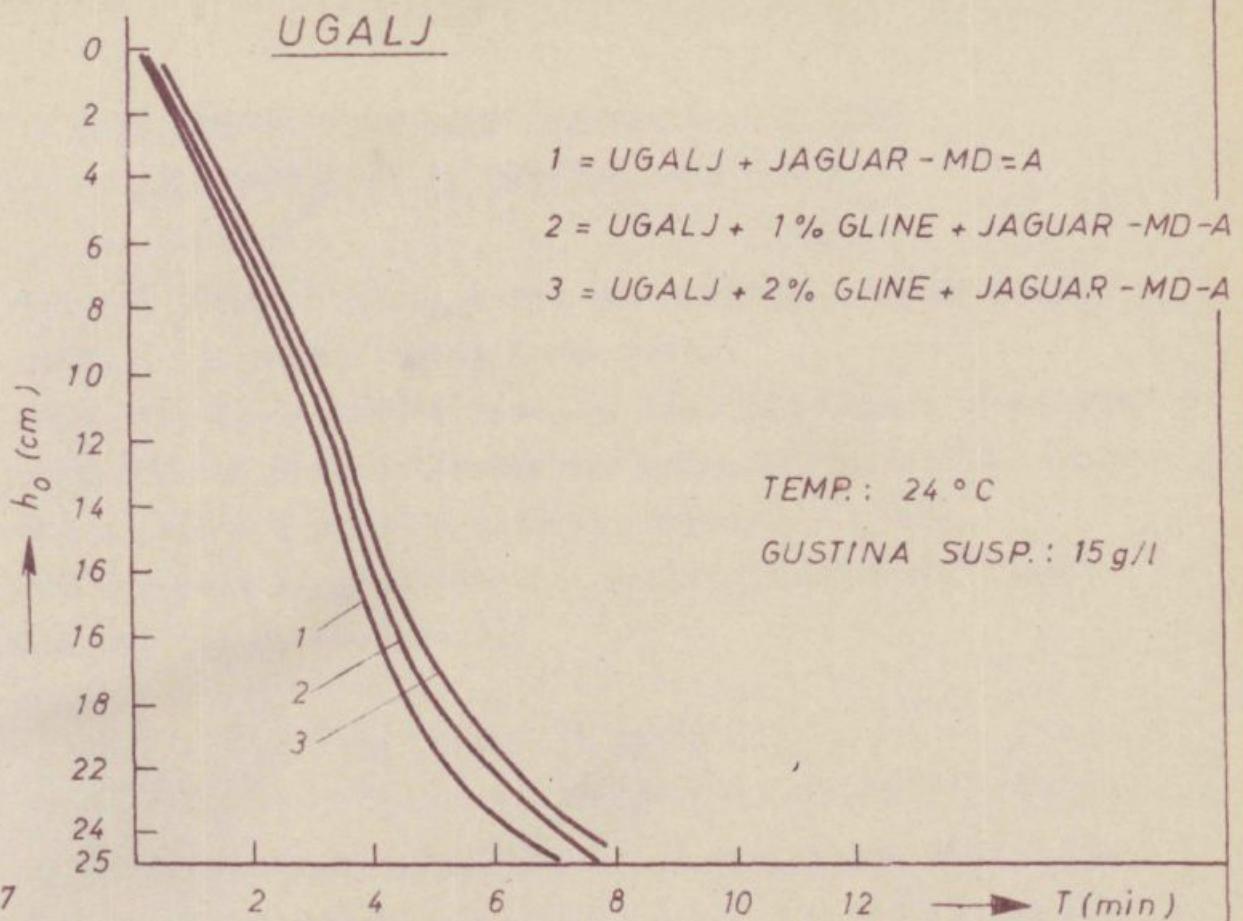
Ugalj

Vrsta uglja za naše opite je ugalj sa dielektričkom konstantom 3-12 (Fizičeskie svoistka uglei, A.A.Agroskin). Po C. pravilu ovaj ugalj ima u vodi negativne električke naboje, jer je njegova dielektrička konstanta manja od konstante vode. Isto i glina ima manju dielektričku konstantu kao voda i to znači, da ima u vodi negativne električke naboje. Jer naš ugalj sadrži mnogo gline (Zagorje), koja se u vodi rastvara, imamo u suspenziji još sledeće pozitivne jone:

Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , isto i glina nekoliko se rastvara u vodi u pozitivne jone. Ti pozitivni joni skupa s ostalim pozitivnim jonima iz suspenzije adsorbuje se na površinu delića i tvore Sternov sloj. Ali ovi pozitivni joni nalaze se u velikim količinama u uporedjenju sa negativnim jonima suspenzije. Zbog toga proces neutralizacije zeta potencijala nije potpun i zato i proces flokulacije nije potpun. Tome sledi, da je brzina sedimentiranja manja kao ako upotrebljavamo samo polimere. Ovo važi za dodatak gline 1 %.

Kod dodatka 2 % gline koncentracija pozitivnih jona poveća se tako, da je sada na površini delića više pozitivnih naboja kao pre. Proses neutralizacije zeta potencijala teče slabo i flokulacija je slabija, zbog toga je i sedimentacija ovde manja kao kod dodatka 1 % gline.

Iz slike 87 vidimo ponašanje reagenata jaguara MD-A. Sada možemo zaključiti: dodatak 1 % gline oslabi proces flokulacije, s time smanji se brzina sedimentiranja više, kao samo kod upotrebe reagenata, jer je velika količina pozitivnih jona iz uglja, gline itd. Pri dodatku 2 % gline flokulacija je slabija i s time se smanji i brzina sedimentiranja, jer je ovde koncentracija pozitivnih jona još veća. Zbog toga brzina sedimentiranja pri dodatku 2 % gline manja je, kao pri dodatku 1 % gline.

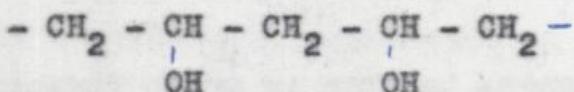


XVII. UTICAJ ORGANSKIH REAGENATA NA PROCES SEDIMENTIRANJA SA DESTILIRANOM VODOM

Kod tih opita upotrebljavamo kao reagente organske reagente i kao topilo destiliranu vodu.

Namen tih opita leži u tome, da utvrđimo uticaj organskih reagenata na proces flockulacije minerala: monacita, kaoline, limonita i uglja u rastvoru destilirane vode.

Kao organski reagenat uzimamo polivinil-alkohol. Njegov hemiski sastav je sledeći:



Najpre treba ustanoviti hemiski sastav obične vode:

Temperatura: sobna

vonj: bez vonja

mutnost: bistra

ukus: -

slobodan kiseonik mg/l O_2 : 8,7

slobodna uglj.kiselina mg/l CO_2 : 18

agresivna: --

reakcija ccm HC m/lo/l : 42

ostatak isparavanja mg/l : 230

ostatak žarenja mg/l : 170

izguba žarenja mg/l : 60

slobodan amonijak mg/l NH_3 : 0

nitriti mg/l N: 0

nitrati mg/l N: -

klor mg/l Cl_2 : 2,7

utrošak kiseonika mg/l KmnO_4 = 2,8

--"--- ---"--- O_2 = -

Permanentna tvrdoća nem°	= 0,3
karbonata " "	= 11,8
ukupna	= 12,1
Železo mg/l Fe	= 0
Al	= 0,11
MgO	28
CaO	82
SiO ₂	-
Mn	-
SO ₄	7
Ph	7,36

A. UPOREDJENJE OPITA SA OBIĆNOM VODOM I SA DESTILIRANOM

Kod svih uzoraka primećujemo dobro sedimentaciju u običnoj vodi uz dodatak reagenata polivinil alkohola. Ovo je zbog toga, jer obična voda sadrži mnogo rastvorljivih soli i elektrolita, i jer dodajemo još polimera brzina sedimentacije je velika.

Akô pa posmatramo naše uzorce u destiliranoj vodi vidimo, da monacit i kaolin uopšte ne sedimentiraju, dok ugalj i limonit sedimentiraju. Te objašnjavamo ovako:

Destilirana voda ne sadrži nikakvih soli. Kod limonita rastvara se u vodi komponenta CaO i MgO. Kod opita u laboratoriju ustanovili smo, da destilirana voda sadrži CaO i MgO = 0,1°N. Međutim suspenzija limonita u destiliranoj vodi pokazuje 5,5°N. S time je dokazano, da sadrži limonit komponente koje su rastvorljive u vodi. Pored CaO i MgO verovatno rastvara se nekoliko Fe₂O₄ i Fe₂O₃. U suspenziji limonita imamo tako dovoljno pozitivnih jona za proces sedimentacije.

Ugalj iz Zagorja sadrži mnogo gline koja se rastvara u vodi u jone Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mg⁺⁺ i Ca⁺⁺. Ti pozitivni joni brzo adsorbuju na površini delića uglja.

B. UPOREDJENJE OPITA SA DESTILIRANOM VODOM UZ DODATAK
POLIMERA I ELEKTROLITA

Ovde uporedjujemo uzorak monacita i kaclina jer kod limonita i uglja opiti te vrste nisu bili interesantni zbog toga, jer oni već bez dodatka elektrolita sedimentiraju.

Kod monacita vidimo, da sedimentiranje zavisi od valentnosti elektrolita, najbolji rezultat postignut je sa trovalentnim elektrolitima, (FeCl_3 i AlCl_3) dok su najslabiji rezultati dobiveni sa mono valentnim (HCl).

Kod elektrolita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH , NaCl i Na_2CO_3 nema flokulacije odnosno sedimentacije, u suspenziju pojavljuje se gel. Uzrok je sledeći: elektrolite podelimo u dve grupe:

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 2. NaOH , NaCl , Na_2CO_3

Ad 1. Suspenzija monacita ne može flokulirati sa dodatkom elektrolita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 . To verovatno zbog:

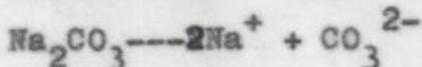
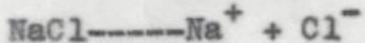
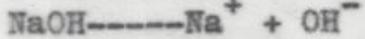
a/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dobro disociiraju i CaCO_3 vrlo slabo disociiraju, ali koncentracija Ca^{++} jona je još suviše mala za neutralizaciju zeta potencijala i iz toga sledi, da proces flokulacije ne može postojati.

b/ Druga mogućnost jeste ta, da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 sami reaguju sa polivinil alkoholom jer vidimo, da se vrednost pH poveća i to:

kod $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri koncentraciji 0,1 g/m ³	pH = 10,4		
-"-	-"-	0,6	10,55
CaCO_3	-"-	0,1	8,8
		0,6	9,0

Ad 2. Suspenzija monacita ne može flokulirati sa dodatkom elektrolita NaOH , NaCl , Na_2CO_3 . To verovatno zbog toga:

a/ Elektroliti NaOH , NaCl , Na_2CO_3 vrlo dobro jonizuju u vodi;



Pozitivni joni su monovalentni, ali njihova koncentracija je suviše mala, da bi mogla neutralizovati zeta potencijal.

b/ Druga mogućnost je ta, da NaOH, NaCl, Na_2CO_3 reaguju sa polivinil alkoholom i s njime tvore alkoholat. To možemo videti iz vrednosti pH, koja je vrlo visoka, sa iznimkom pri NaCl gde je rastvor NaCl neutralan. Vrednost pH je za

NaOH	pri koncentraciji 0,1 g/m ³	10,9
NaCl	0,6	7,4
NaCl	1,2	7,6
Na_2CO_3	0,1	9,35
Na_3CO_3	0,6	9,40

c/ Treća mogućnost: elektroliti NaOH, NaCl, Na_2CO_3 vrlo dobro ionizuju, tako da pozitivni joni Na postanu toliko aktivni, da odmah adsorbuju sa površinom delića i tome sledi proces neutralizacije zeta potencijala. Jer su ti joni aktivni, površina delića postaje pozitivna, tako da ne mogu se pojaviti flokulantni mostovi medju delićima, jer su delići vrlo aktivni.

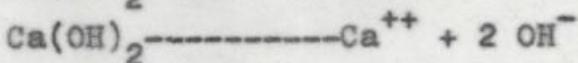
Iz gornjih uzorka vidimo, da ako suspenziji dodamo elektrolite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH, NaCl i Na_2CO_3 (u destil. vodu) flokulacije nema.

Kod akolina suprotno primećujemo, da se najbolje ponaša H_2SO_4 , onda HCl, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itd.

To znači, ako gledamo ponašanje H_2SO_4 i HCl vidimo da su najbolji zbog toga jer su jake kiseline i vrlo dobro disociiraju u vodi.

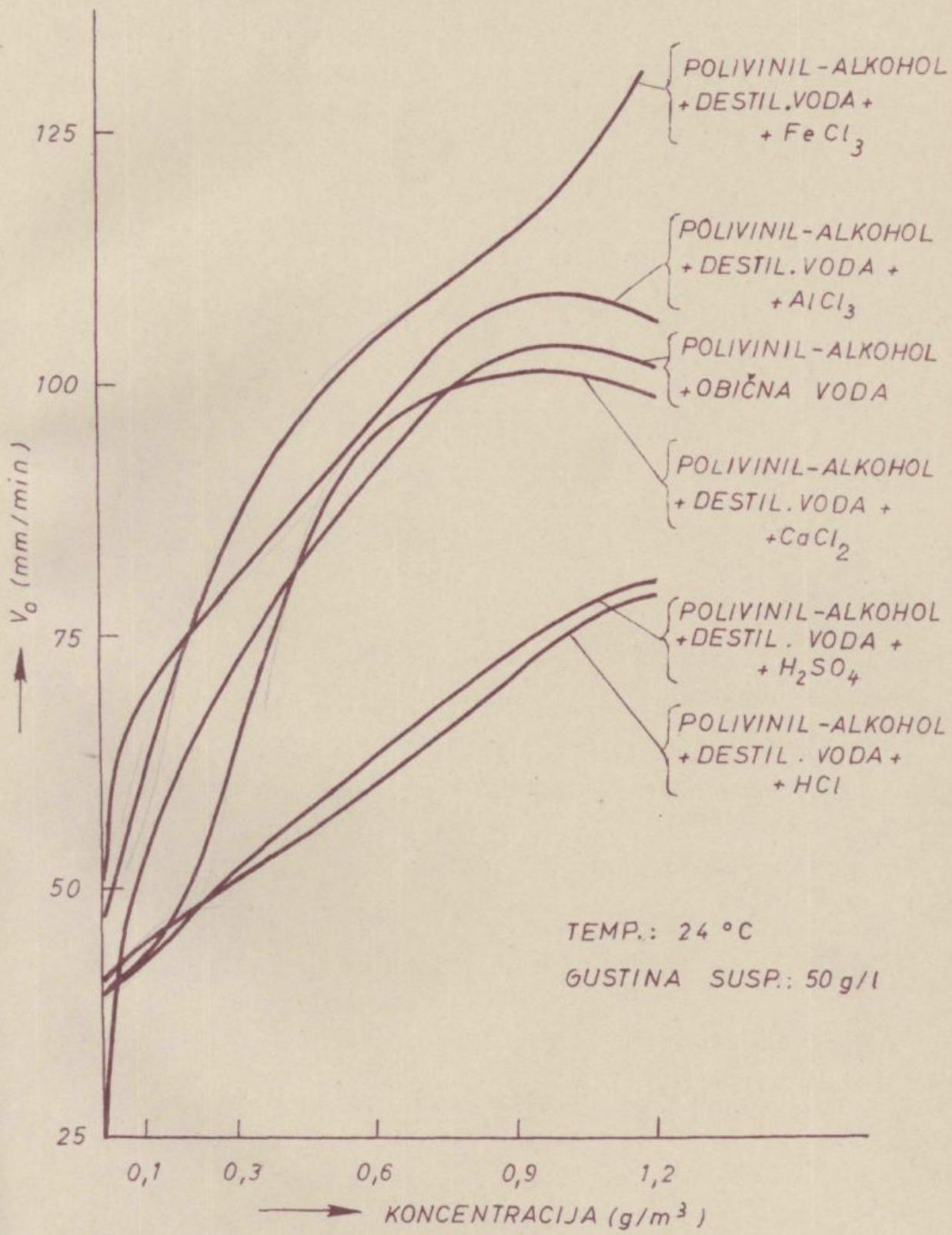
Elektrolit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa suspenzijom kaolina i sa destiliranim vodom dobro sedimentira. Uzrok je sledeći:

Elektrolit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dobro disociira u vodi



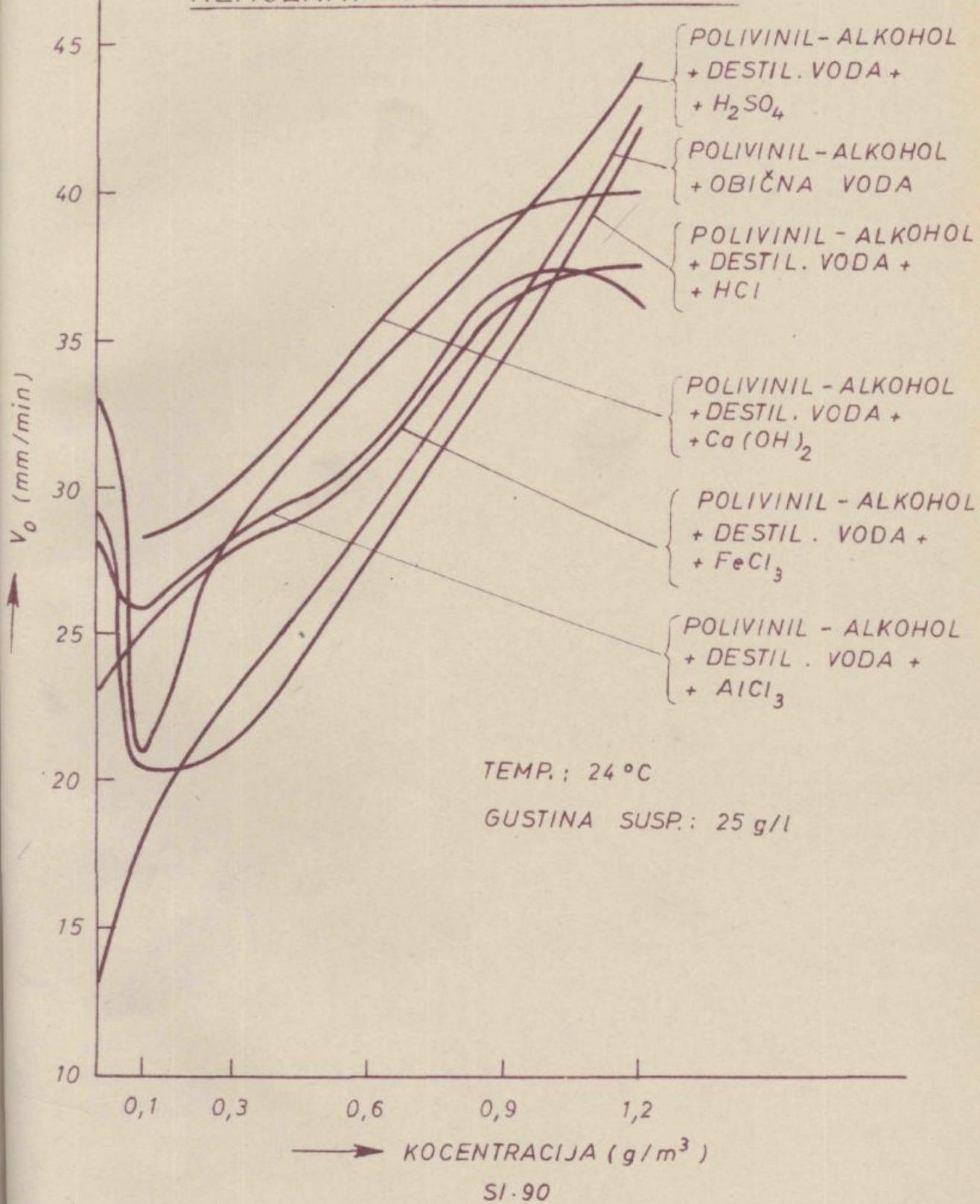
MONACIT

REAGENAT : POLIVINIL ALKOHOL



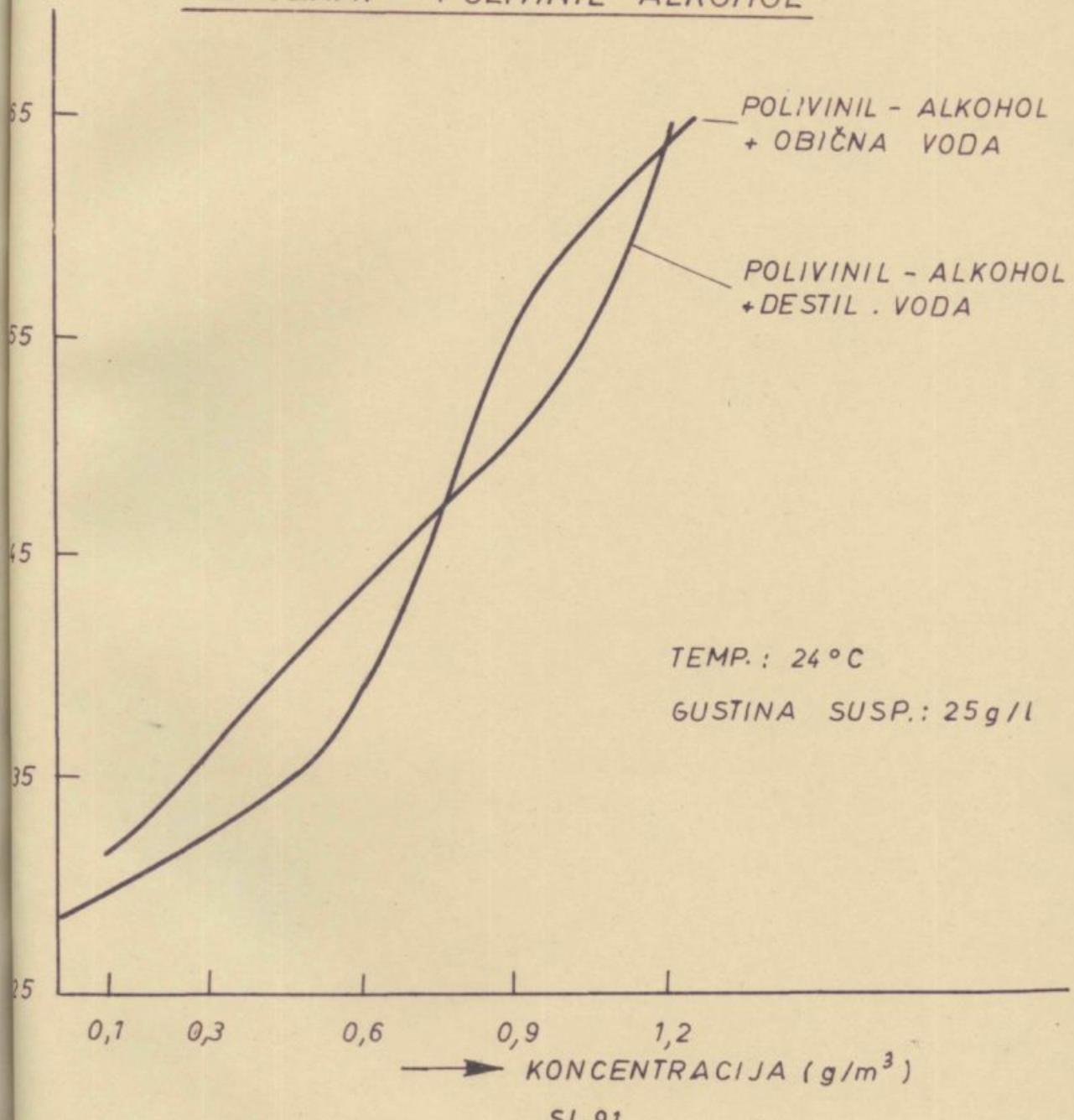
KAOLIN

REAGENAT: POLIVINIL - ALKOHOL



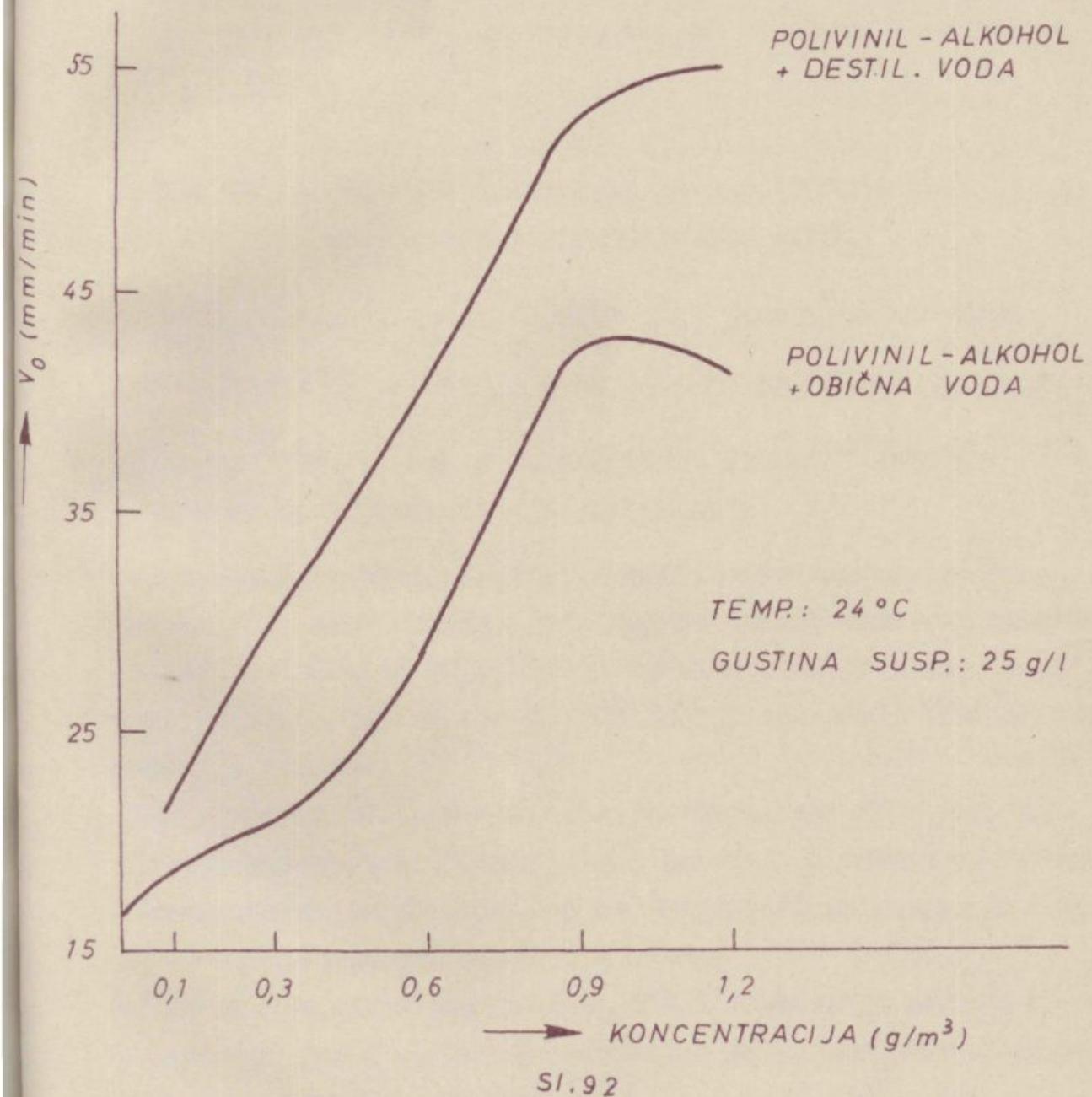
LIMONIT

REAGENAT: POLIVINIL - ALKOHOL



UGALJ

REAGENAT : POLIVINIL - ALKOHOL



Zbog senzibilnog efekta površine delića prema Ca^{++} i polivinil alkoholu pojavljuje se adsorbcija tih jona na površinu delića i tome sledi proces neutralizacije zeta potencijala. Zato flokulacija teče potpuno lako vidimo (sl. 9o) da je ovde sedimentacija veća, kao sa dodatkom elektrolita FeCl_3 i AlCl_3 .

XVIII. UTICAJ REAGENATA SEDIPURA AD-4 NA PROCES SEDIMENTIRANJA SA DESTILIRANOM VODOM

A. UPOREDJENJE OPITA SA OBIČNOM I SA DESTILIRANOM VODOM

Objašnjenje tog pojava je isto kao kod polivinil alkohola.

B. UPOREDJENJE OPITA SA DESTILIRANOM VODOM UZ DODATAK REAGENATA SEDIPUR AD-4 I ELEKTROLITA

Kod monacita vidimo, da brzina sedimentiranja zavisi od valentnosti elektrolita, isto kod polivinil alkohola iznimka je kod elektrolita HCl. Javlja se samo pitanje zašto je ovde monovalentni elektrolit HCl bolji kao drugi elektroliti. Uzrok je u tome:

- a/ Elektrolit HCl monovalentan je, zbog toga malo smanjuje zeta potencijal. Broj floksula je manji i zbog toga brzina sedimentacije je brža kao kod drugih elektrolita, gde je tečnost iznad sedimenta još mutna.
- b/ Možda raspodela elektrolita HCl u suspenziji nije homogena to jeste na jednom mestu već su se pojavile flokule, dok na drugom mestu još ne.
- c/ Zbog senzibilnog efekta površine delića prema HCl i sedipuru AD-4. Kod kaolina vidimo isto da brzina sedimentiranja zavisi od valentnosti elektrolita. Iznimka je kod CaCl_2 , brzina sedimentiranja je veća nego kod dodatka FeCl_3 i AlCl_3 makar da je CaCl_2 dvovalentni elektrolit.

To objašnjavamo:

Kod dodatka reagenta sa koncentracijom 0,1 i 0,3 g/m³ tečnost je toliko mutna, da ne možemo posmatrati sedimentiranja. Tek kod koncentracije 0,6 g/m³ opazimo sedimentiranje ali je tečnost iznad sedimenta još uvek mutna. To znači, da se dodatkom elektrolita CaCl_2 proces neutralizacije nije potpun, makar da dodamo sedipur AD-4. Zbog toga flokulacija nije dobra. Poneki put flokulacija teče dobro, ali na drugim mestima ne. Tako da floki nisu dovoljno skupa i padaju slobodno na dno i zato je brzina veća, kao sa dodatkom FeCl_3 i AlCl_3 .

Sledeći opit kod monacita i kaolina izrađen je sa dodatkom elektrolita $\text{Ca}(\text{OH})_2$; CaCO_3 ; NaOH ; NaCl , Na_2CO_3 . Rezultati vrlo su slabi, flokulacije nema i suspenzija pretvara se u gel.

XIX. UTICAJ REAGENATA SEPARANA 26lo NA PROCES SEDIMENTACIJE SA DESTILIRANOM VODOM

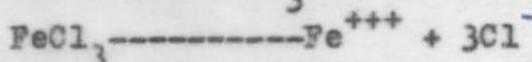
A. UPOREDJENJE OPITA SA OBIČNOM VODOM I SA DESTILIRANOM
Objašnjenje tog pojava je isto kao kod polivinil alkohola.

B. UPOREDJENJE OPITA SA DESTIL. VODOM UZ DODATAK REAGENATA
SEPARANA 26lo I ELEKTROLITA

Kod monacita primećujemo, da se najbolje ponaša $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , AlCl_3 , HCl i H_2SO_4 .

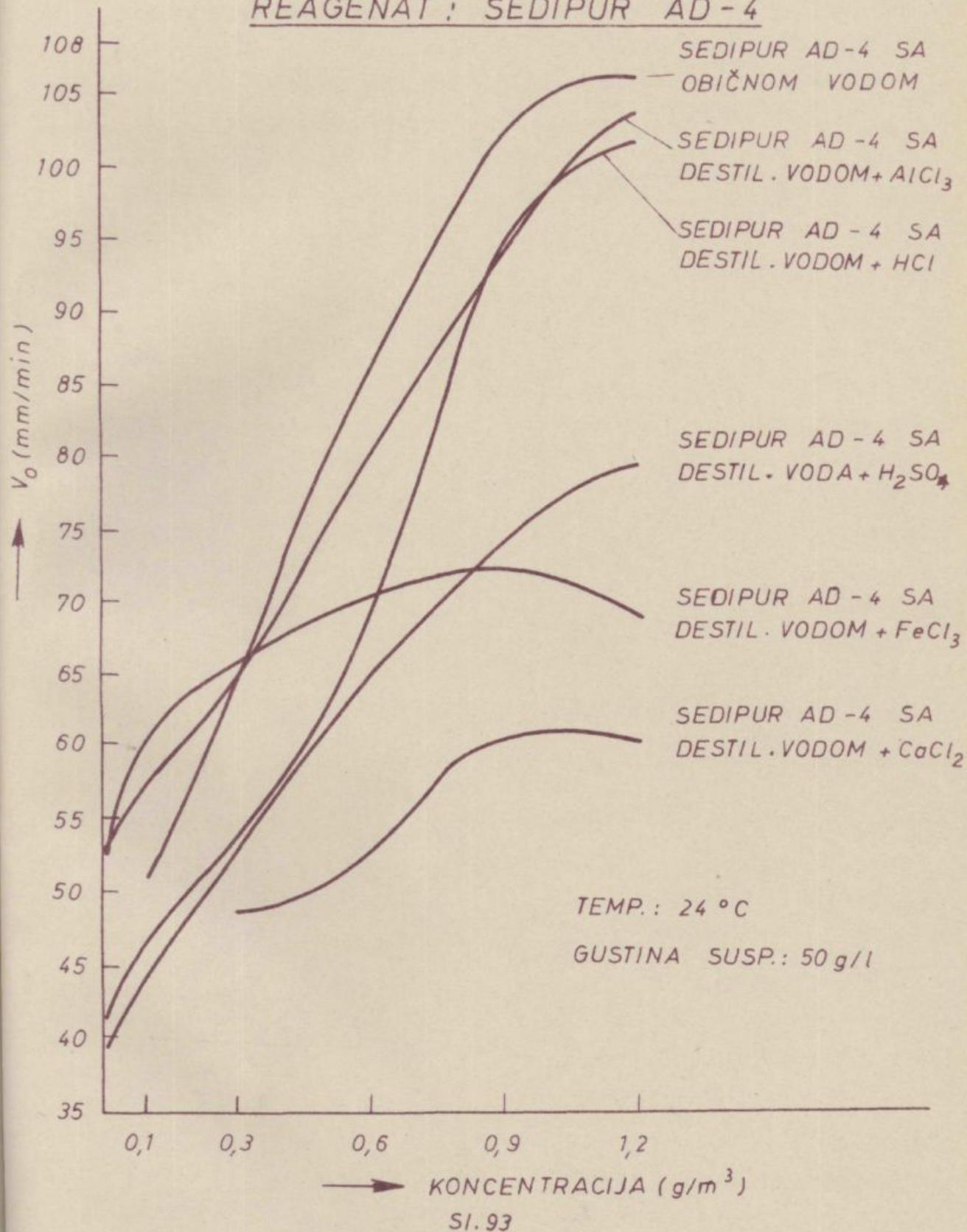
Objašnjenje kao ranije.

Kod dodatka elektrolita FeCl_3 pri koncentraciji reagenta 0,1 do 0,3 g/m³ suspenzija je toliko mutna, da ne možemo videti sedimentaciju. Tek kod koncentracije od 0,6 do 1,2 g/m³ suspenzija postaje bistra i možemo objasniti na sledeći način: elektrolit FeCl_3 vrlo dobro disociira u rastvoru:



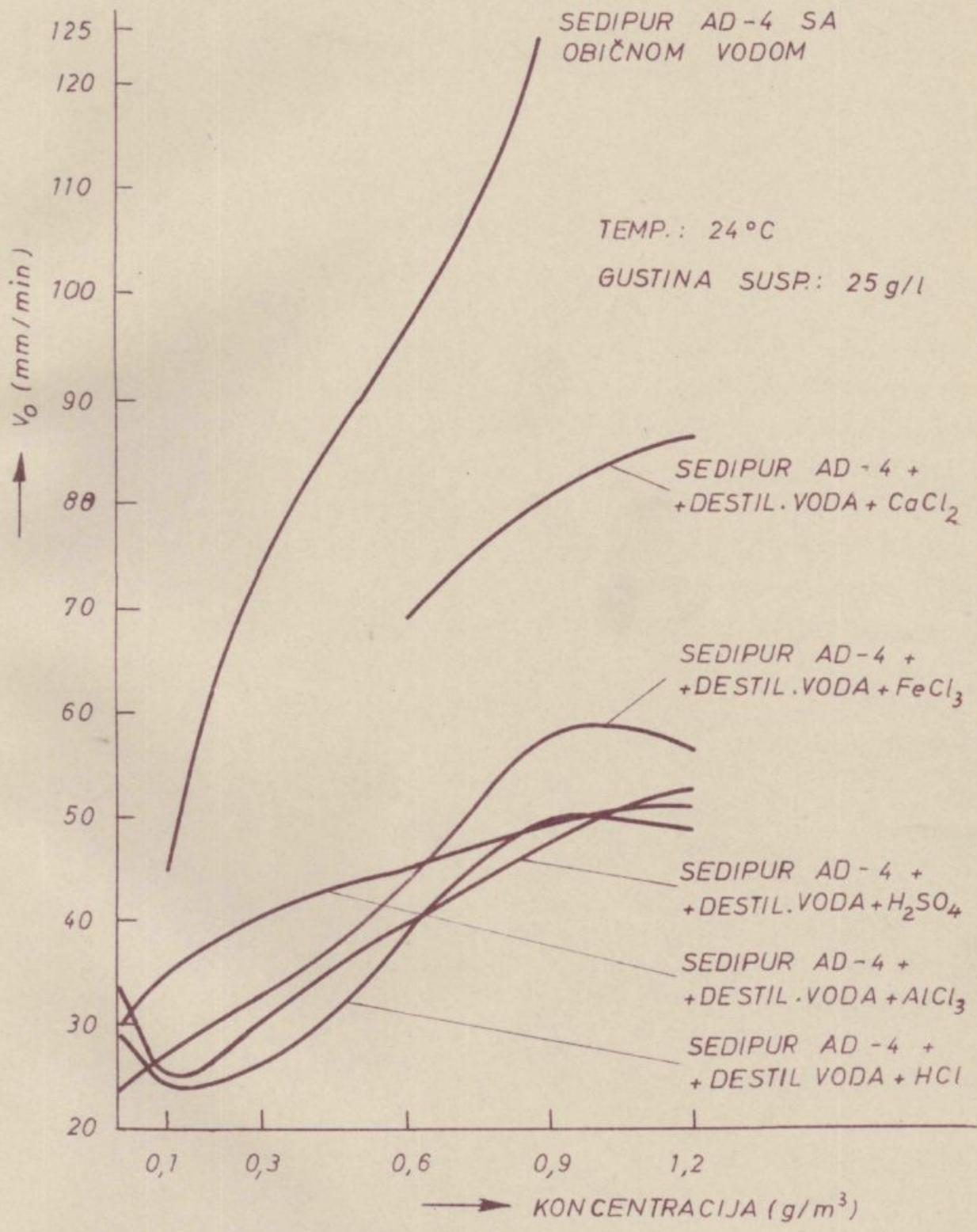
MONACIT

REAGENAT : SEDIPUR AD - 4



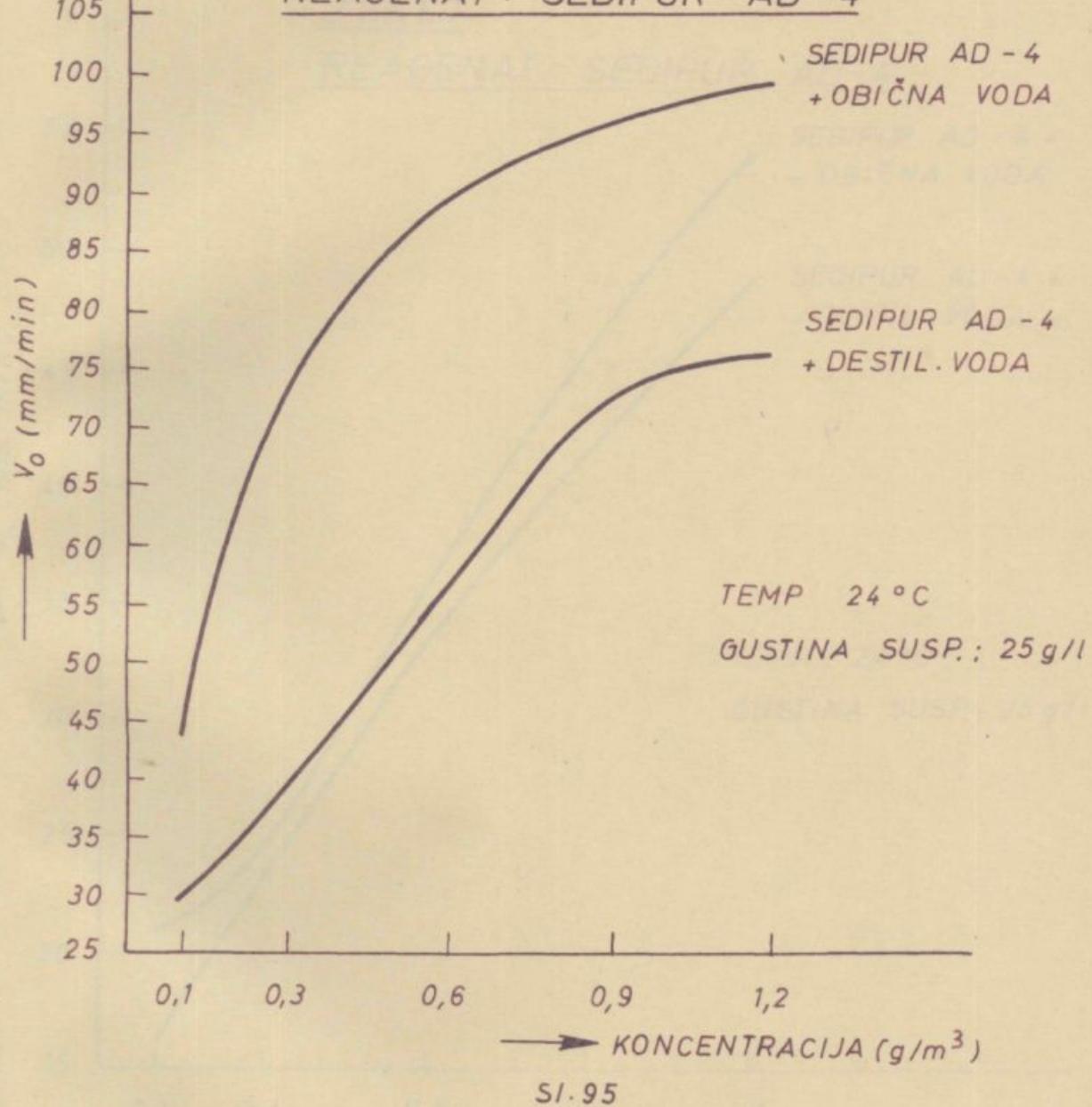
KAOLIN

REAGENAT : SEDIPUR AD - 4



LIMONIT

REAGENAT : SEDIPUR AD - 4



Pozitivni joni Fe^{+++} brzo adsorbuju na površinu delići i posle toga teče proces neutralizacije zeta potencijala. Ali sada površina delića ima pozitivne naboje (zbog pozitivnih jona Fe^{+++}) i kod dodatka reagenta (negativni naboji) nije još dovoljno velik za smanjenje zeta potencijala. Tek kod koncentracije reagenata od 0,6 do $1,2 \text{ g/m}^3$ aktivni dio reagenta separana 26lo dovoljno je velik za smanjenje zeta potencijala, i kod koncentracije reagenta, $1,2 \text{ g/m}^3$ proces flokulacije teče tako dobro, da je brzina toliko velika, da ne može se izmeriti u vremenu od 2 minuta.

Kod kaolina vidimo, da brzina sedimentiranja zavisi od valentnosti elektrolita. Iznimka je Ca(OH)_2 .

Kod limonita vidimo da brzina sedimentiranja zavisi od valentnosti elektrolita, iznimka je kod HCl . Uzrok je kao ranije.

Uz dodatak elektrolita CaCO_3 , brzina sedimentacije manja je, kao sa običnom vodom. Elektrolit CaCO_3 vrlo slabo disociira u vodi, tako da pozitivni joni Ca^{++} , Mg^{++} iz komponenta limonita nisu još dovoljno veliki za neutralizaciju zeta potencijala. I posle dodatka separana 26lo zeta potencijal još uvek postoji, tako da flokulacija ne može teći potpuno i posledice jesu, da brzina sedimentacije je nizka.

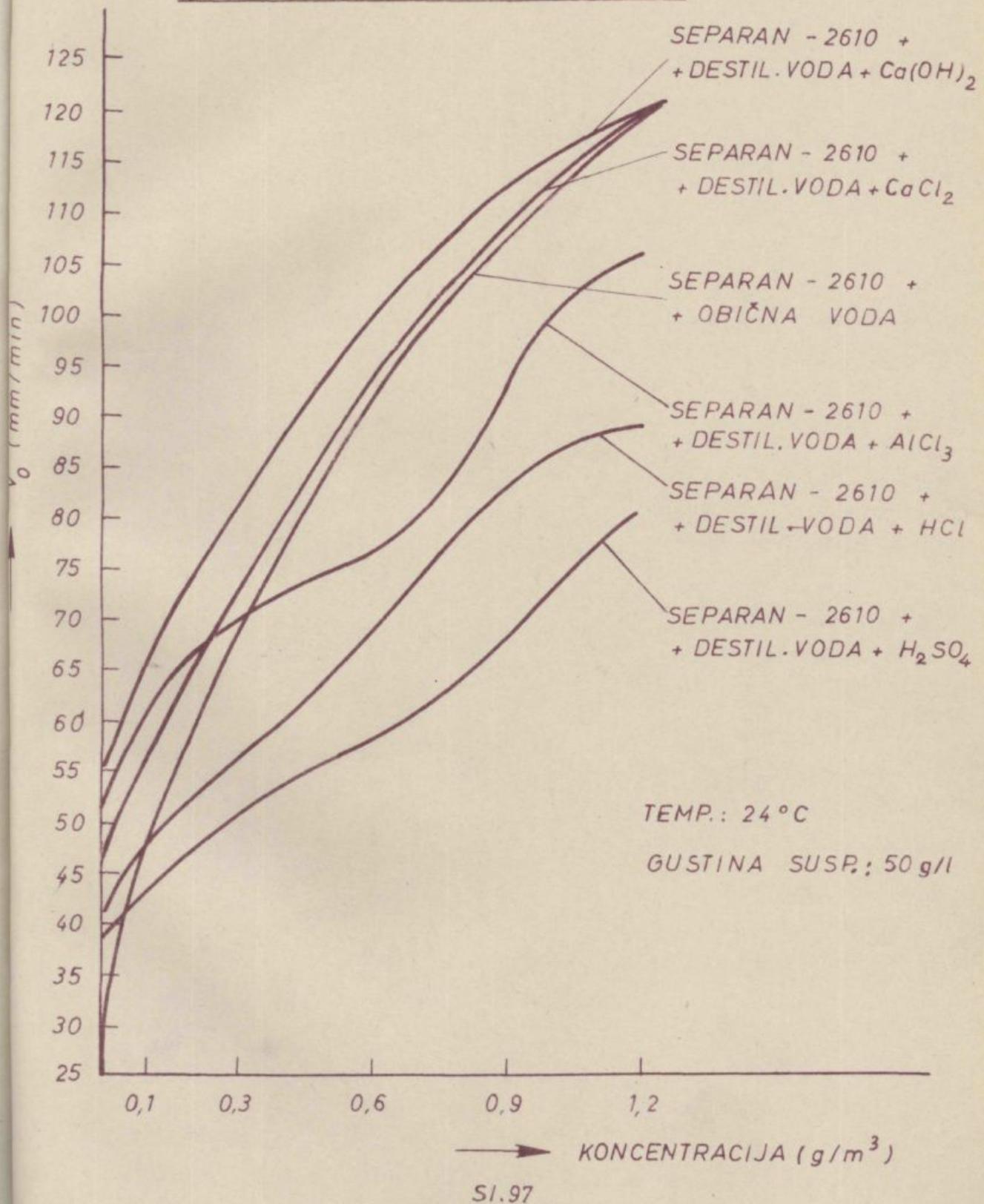
Kod sledećih opita sa destiliranim vodom dodajemo elektrolit NaCl i separan 26lo.

Flokulacija polako teče, tečnost je mutna što znači, da proces flokulacije nije potpun. Rastvor NaCl neutralan je, tako da pozitivni joni Na^+ nisu toliko aktivni kao Na^+ iz NaOH ili Na_2CO_3 , ti pozitivni joni Na^+ i pozitivni joni iz komponente limonita, koje se rastvaraju u vodi samo delimično, mogu neutralizovati zeta potencijal na površini delića.

Sledeći opit izradjen je sa destiliranim vodom uz dodatak elektrolita NaOH i Na_2MO_3 . Rezultati tih opita vrlo su slabi, flokulacija nema i suspenzija postaje gel. Uzrok je kao ranije.

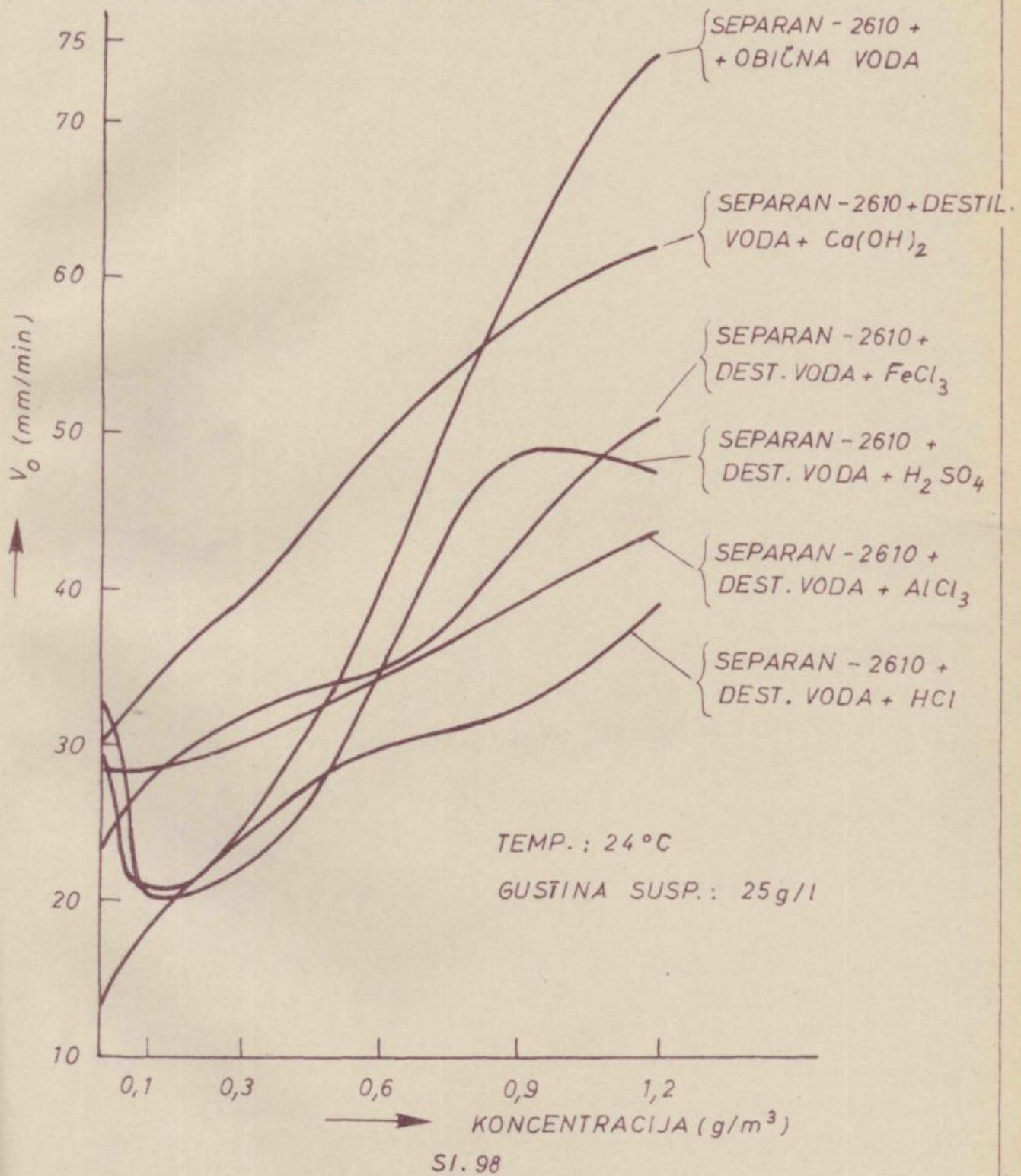
MONACIT

REAGENAT : SEPARAN - 2610



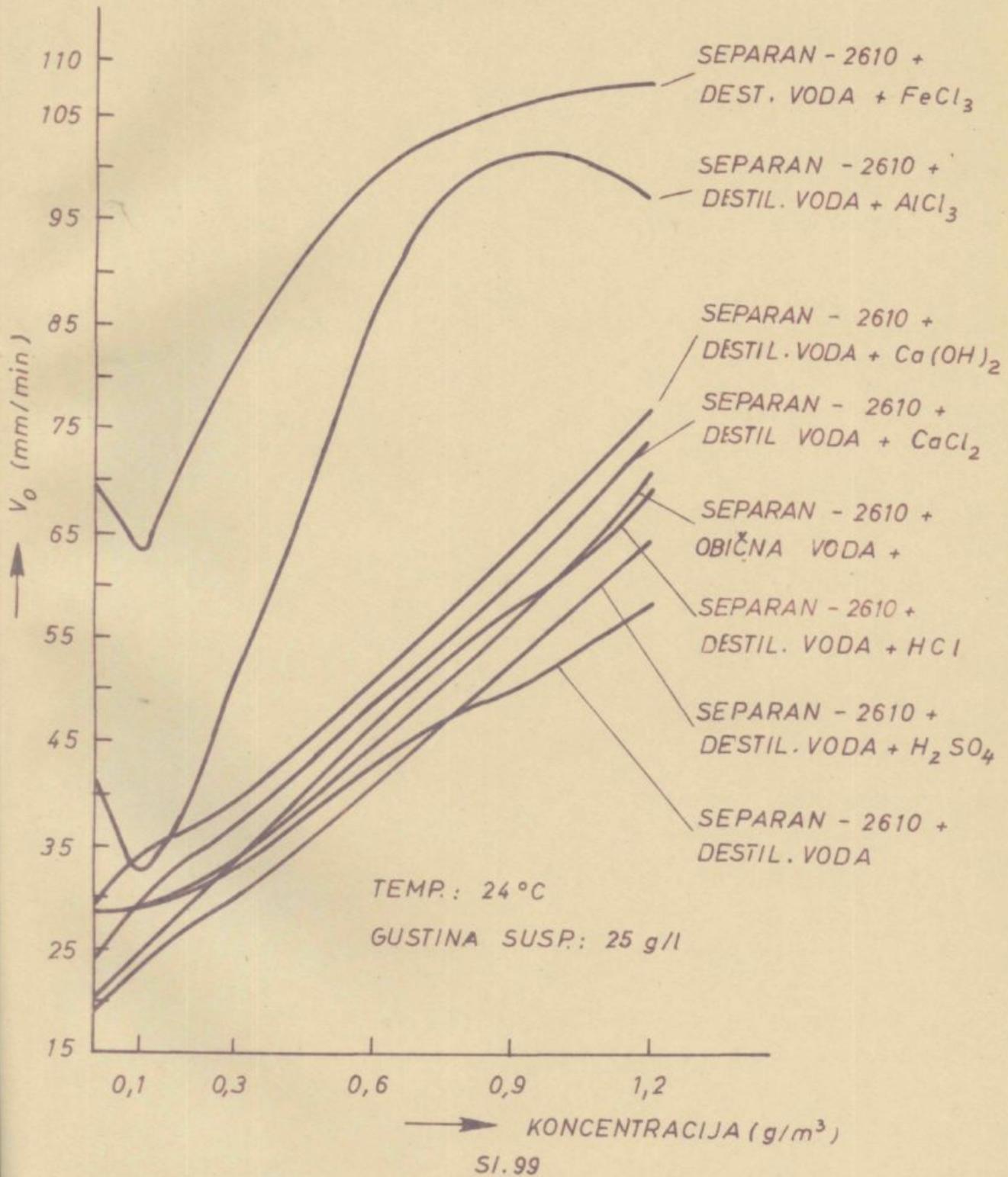
KAOLIN

REAGENAT: SEPARAN - 2610



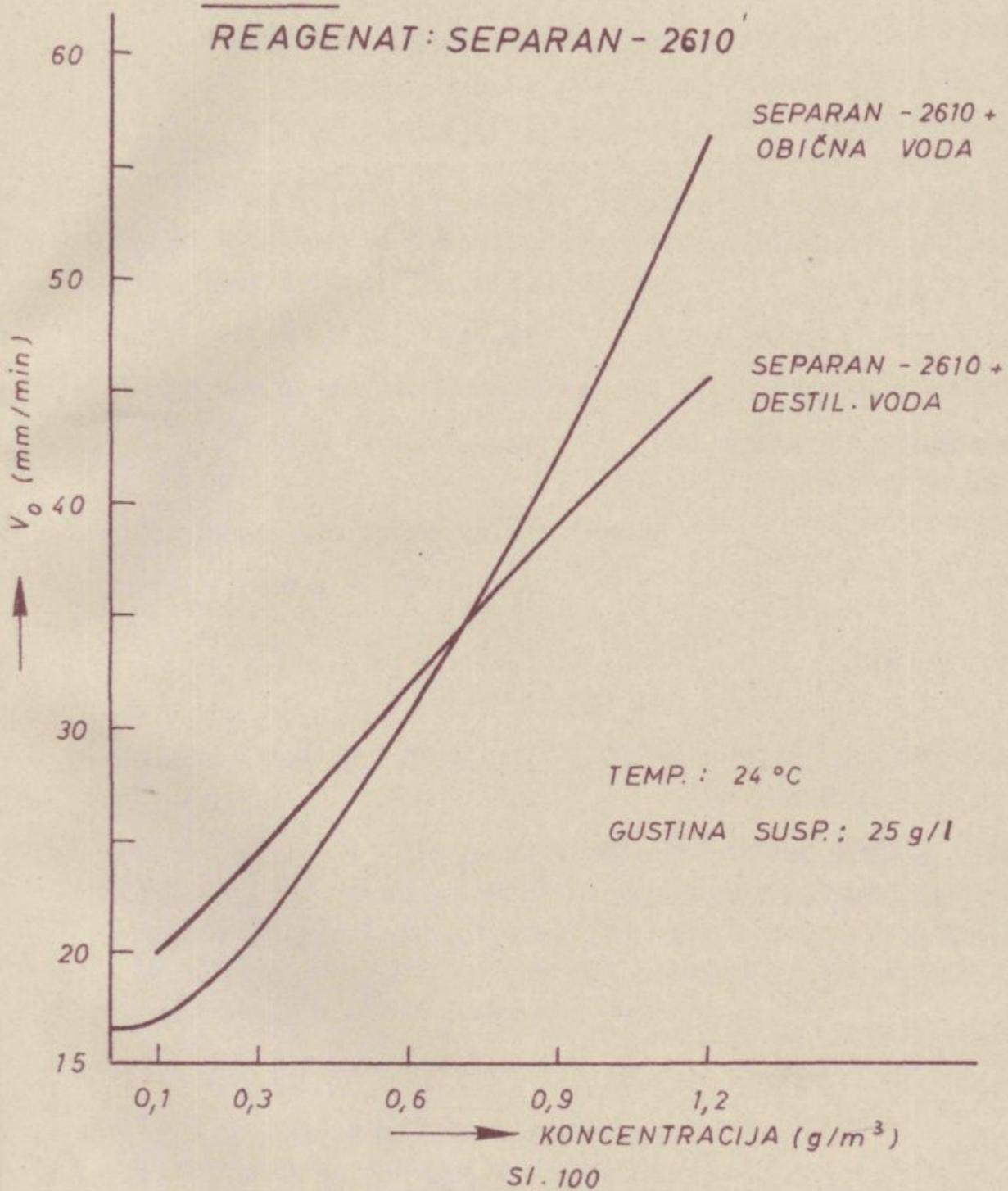
LIMONIT

REAGENAT: SEPARAN - 2610



UGALJ

REAGENAT: SEPARAN - 2610



IX. POVRŠINSKI NAPON

Princip:

Ako povećamo površinu okruglog plinskog mehuriča, koji se nalazi u tečnosti kriva površine smanji se. Kod tog mora se izraditi volumski rad:

$$P \cdot dV = P \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad r \text{ je radij}$$

Zbog povećanja površine poveća se i površinska energija za

$$\sigma \cdot dS = \sigma \cdot 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \quad dS = \text{promena površine}$$

$$\sigma = \text{površinski napon}$$

Obe jednačine treba da su jednakе

$$dA = P \cdot dV = \sigma \cdot dS$$

$$4 \cdot \pi \cdot P \cdot r^2 \cdot dr = \sigma \cdot 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr$$

$$P = 2 \cdot \frac{\sigma}{r}$$

Zunanji pritisak $P = \int \rho \cdot g \cdot h + 2 \cdot \frac{\sigma}{r}$
 $\int = \text{gustina tečnosti}$
 $h = \text{dubina}$

Ako se pritisak u mehuriču još nešto poveća, krivinski radij ne može se smanjiti ispod radija kapilare i ravnoteža peruši se. Mehurič se odlepí. Bitnost opita leži u tome, da odredimo najveći pritisak, koji postoji u mehuriču. Za vreme ravnoteže važi:

$$\int' \cdot \rho \cdot g \cdot h' = \int \rho \cdot g \cdot h + 2 \cdot \frac{\sigma}{r}$$

\int' = gustina manometarske tečnosti

h' = višinska razlika u manometru

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot r}{2} (\int' \cdot h' - \int \cdot h)$$

Određivanju radija kapilare izbegnemo time, da postavimo razmer:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\int' h' - \int h}{\int' h_0 - \int_0 h_0}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\int' h' - \int h}{\int' h_0 - \int_0 h_0}$$

Z A K L J U Č C I

1. Kod svojih opita za određivanje uticaja sredstava na brzinu taloženja tvrdih čestica u tekućinama upotrebio sam sledeće uzorke: monacit, limonit, kaolin i ugalj, te sledeće elektrolite i flokulante: NaOH, HCl, H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, separan 2610, sulfopon K, flocal, jaguar MD-A, jaguar-503, S-3160, S-3171, sedipur AD-4, sedipur AV, štirak i polivinil alkohol.

Za opite navedene pod tačkom 2 do 4 upotrebio sam običnu vodu, a pod tačkom 5 navodim opite izvršene u destiliranoj vodi.

2. Kod opita sa elektrolitima utvrdio sam, da brzina sedimentacije kod limonita i uglja odgovara Schulze-Hardy-jevom pravilu.

Iznimke od pomenutog pravila primećujem kod monacita i kaolina, uglavnom kod upotrebe elektrolita NaOH i HCl, verovatno zbog toga jer obadva uzorka sadržavaju mnogo SiO_2 . Po Coehnovom pravilu minerali sa manjom dielektričnom konstantom od vode dobivaju, potopljeni u njoj, negativni naboј. Kod kaolina pored toga verovatno utiče i hidrofilni karakter uzorka te veći udeo koloidnih čestica.

3. Kod upotrebe elektrolita $Al(NO_3)_3$ brzina sedimentacije za sve uzorke sledi njihovoј specifičnoј težini. Kod ostalih elektrolita menja se redosled u brzini sedimentacije za ugalj i kaolin, koji sedimentira najsporije. Ovu iznimku objašnjavamo ovako:

a/ Kada se ugalj nalazi u vodi, osobito ako ona sadrži otopinu elektrolita, rastapaju se njegove huminske kiseline i organski spojevi. Pozitivni joni ovih otopina odmah se adsorbuju na površinu ugljenih čestica.

b/ Krupnoća kaolinskog uzorka mnogo je manja od one ostalih uzoraka, preko 90 % čestica je sitnijih od 0,028 mm, a skoro 70 % ispod 0,0175 mm. U tom slučaju verovatno dolazi do uticaja hidrofilnost kaolina i pojavi koloidnog stanja.

4. Kod opita sa flegulantima opažamo, da se brzina sedimentiranja poveća, ako povećamo njihovu koncentraciju (do $0,6 \text{ g/m}^3$) iznimke su sulfopon k, S-3160 i štirak kod monacita. Ovo objašnjavam ovako:

a/ Koncentracije flokulata separana 26lo, flokal, jaguar MD-A, jaguar 503, S-3171, sedipur MD-4, sedipur AV ponašaju se regularno pošto one kod izvršenih opita ne dostižu izoelektričnu tačku.

b/ Koncentracije sulfopona K i S-3160 prelaze izoelektričnu tačku. Ovu tačku prelaze i koncentracije štirka $0,3$ i $0,6 \text{ g/m}^3$, dok se koncentracija $0,1 \text{ g/m}^3$ podudara sa tom tačkom.

5. Kod opita sa destiliranim vodom uz dodatak polivinil alkohola odnosno sedipura AD-4 ili separana 26lo, suspenzija sa monacitom i kaolinom uopšte ne flokulira, nego se pretvori u gel. Međutim suspenzija sa limonitom i ugljem uz dodatak istih reagenata flokulira i uzorci se talože. Razlog za različito ponašanje poslednjih dveju uzoraka jeste u tome, što destilirana voda ne sadrži nikakvih soli. Kod limonita rastvaraju se u vodi neke komponente, npr. $\text{CaO} + \text{MgO}$. Ugalj sadrži mnogo gline, koja se rastvara u vodi u jone Al^{+++} , Fe^{+++} , Mg^{++} i Ca^{++} . Ovi pozitivni joni brzo se adsorbuju na površini delića uglja.

6. Kod izvršenih opita primetio sam, da se uzorci općenito vrlo brzo talože, što tumačim time da proces flokulacije teče potpuno (~~č~~ potencijal jeste najmanji), deliči se zbog toga dobro zbliže, čime se prividno poveća njihova masa i zato se poveća brzina taloženja.

7. Kod opita za određivanje uticaja površinskog napona ustanovio sam sledeće:

a) Flegulant S-3171 snižuje površinski napon vode. Ovo sniženje površinskog napona ide paralelno sa povećanom koncentracijom flegulantata.

L I T E R A T U R A

1. H.S. Cox, and G.H. Clevenger, Transactions of the A.I.M.E. Vol. LV. 1916: Methods for determining the capacities of slime-settling Tanks.
2. E.J.W. Verwey and J.Th.G. Ovebeek. 1948 S.I. - S.21 Theory of the Stability of Lyophobic Colloids
3. A.E. Alexander and P. Johnson: Colloid Science Vol I 1949
4. A.E. Alexander and P. Johnson: Colloid Science Vol II 49
5. Rudarski institut Ljubljana: Preliminarna studija o čiščenju otpadnih voda. Mehanično čiščenje.
6. Rudarski institut Ljubljana: Studija čiščenja otpadnih voda - separacija.
7. Prof. Dr. Ing. Habil August Gotte; Dipl. Ing. Wilfried Flotter: Untersuchungen zur Wirkung von Flockungsmitteln und deren Einfluss auf Flotation und Entwässerung feiner Steinkohle.
8. Drago Ocepek, Ljubljana 1964: Bogatenje mineralnih surovin I.del. Teorija postopkov in naprav.
9. Dr. Pieter Gerard Meerman, Treebeek (Niederlande). Glückauf Heft 27/28 Essen 3.Juli 1954: Die Physikalisch-technischen Grundlagen der Entwässerung, Klärung und Sandickung.
10. Milton E. Wadsworth and Ivan B. Cutler: Transactions of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 205. 1956 S. 830-833.
11. Taggart Arthur F.: Elements of Ore Dressing
12. A. M. Gaudin 1939: Principles of Mineral Dressing
13. J.M. Coulson and J.F. Richardson: Chemical Engineering. Vol. II. 1955 S. 481 - S. 544.
14. Arthur F. Taggart: Handbook Of Mineral Dressing

15. Von Bernewitz 1943: Handbook for Prospectors and Operators of Small Mines
16. A.M.Gaudin and D.W.Fuerstenau: Mining Engineering January 1955 S.66 - S.72: Streaming Potential Studies Quarts Flotation with Anionic Collectors.
17. P.L. de Bruyn: Mining Engineering March 1955 S.291-296: Flotation of Quartz by Cationic Collectors.
18. A.M. Gaudin and D.W. Fuerstenau: Mining Engineering, October 1955 S.958-S.962.: Streaming Potential Studies: Quartz Flotation with Cationic Collectors.
19. Merrill F. Mc Carty and Robert S. Olson: Polyacrylamides for the Mining Industry. Transaction of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 214.1955 S 61-65
20. W.F. Linke and R.B. Booth: Physikal Chemical Aspects of Flocculation by Polymers. Transactions of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 217. 1960 S. 264 - 371.
21. R. H. Oliver: Flocculation-Key to more economical Solids-Liquids Separation. Transaction of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 22e.1961
22. G.H.Matheson and J.M.W.Mackenzie: Filtration of Flocculated Coal concentrates containing Expanding Lattice Clays. Transaction of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 223.1962 S.167-172.
23. Flocculations and Filtration ed coal Flotation concentrates and tailings.
E. W. Gieseke: Transactions of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 223 1962 S.352 - 358.
24. Bryant Fitch: Sedimentation Process fundamentals. Transactions of the A.I.M.E. and Petroleum Engineers. Volume 223. 1962 S. 129 - 137.
25. M. G. Geer, P.S. Jacobson and H.F. Yancey: Flocculation to improve Coal slurry Filtration. Mining Engineering July 1959.

26. A. Götte, Aachen: Grundlagen und Probleme in der Feinstkornaufbereitung. Flockung-Convertol -Verfahren - Flotation - Entwässerung. Aachener Bl. 1957 H.1
27. Dr. techn. Dipl. Ing. J. Sagoschen, Wien: Neue Wege zur Klärung von Flusswasser
28. H. G. Matheson and J.M.W. Mackenzie: Flocculation and Thickening Coal Washery Refuse Pulps Coal Age December 1962
29. Dipl. Ing. E. Gmey: Über den Einsatz Neuzeitlicher Organischer Flockungsmittel bei der Schlammung von Kaolin. Montan-Rundschau 1958 Heft 12.
30. Genie Chimique. April 1959: La Flocculation des eaux schlammeuses de charbonnages.
31. F.D. De Vaney and S.M. Shelton, September 1959: Report of Investigations Progress Reports-Metallurgical Division. Ore Dressing Studies.
32. Nalco Chemical Company: Some Questions and Answers to Help You Get More out of Your Water Clarification Program
33. J. R. Partington. Vol. II: An advanced Treatise on Physikal Chemistry
34. Rihar Ana, Oktobra 1956 : Diplomska naloga
35. J.J. Bikerman 1958: Surface Chemistry
36. Arnold Weissberger. Part one : Physikal Methods of Organic Chemistry
37. Walter J. Moore: Physikal Chemistry 1960
38. Samuel Glasstone D, Sc. Ph. D.: Textbook Of Physical Chemistry
39. Samuel Glasstone: The Element of Physical Chemistry
40. Prof. Dr. S.M. Jasjukevic: I.II. Obogaćivanje rude. (Priprema mineralnih sirovina).

41. Colin Harris: Correlation of Sedimentation rates. Nature. Feb. 1959. Vol. 183 No. 4660
42. Robert H. Richards S.B.I.L.D and Charles E. Locke, S.B.: Textbook of ore dressing
43. R. Mitchell 1943: Coal Preparation
44. A.A. Anderson and J.E. Sparkman: Review Sedimentation Theory. Chemical Engineering. November 2. 1959 S 75-80.
45. H. van Olphen 1963: An Introduction to Clay Colloid Chemistry S. 55.
46. W.G. Berl: Physical Methods in Chemical Analysis
47. E. Bischoff: Über Flockung und Flotation. Zeitschrift für Physikalische Chemie.
48. Sindelaf V.; Kolaf V.; Rudy Praha 1961: Funkce flokulárních cinidel při sedimentaci, Zahuštování a filtraci flotačních koncentratů.
49. Kojbaš B.V.; Kojbaš V.A.: Nekotorye puti primenenija Poliakrilamida pri Obogasčenii rud i v Gornom dele Cvetnije Metally Moskva 1960.
50. Moložnikova, F.E.; Silina E.I.: Sgušenie sulfidnjich pulp s Primeneniem Flokuljanta AMF. Gornyj Žurnal, Moskva 1961.
51. Mozgovoj V.I.; Korčagin L.V.; Mnuskin I.I.: Lijjanie poliakrilamida na proces filtracji ugolnych suspenzy. Izvestija Akademii Nauk SSSR. Otdelenie Techničeskich Nauk Metallurgija i Toplive. Moskva 1962.
52. Kužkin S.F.; Nebera V.P.: Izučenie mehanizma dejstvija poliakrilamidnykh floculantov. Izvestija Vysšich Učebnych Zavedenij. Cvetnaja metallurgija, Ordžonikidze 1963.
53. Prof. Dr. Ing. Hab. H. Kirchberg: Aufbereitung Bergb. Rohstoffe
54. A.M. Gaudin: Flotation 1957.
55. Dr. Ing. Friedrich W. Mayer: Der Entmischungsvorgang als physikalischer Aufbereitungsprozess, Bergb. Archiv 1950.

Mr. George H. Muller: Consideration of legislation on this question.

2.5.5, съдът във възможността да го изпълни. Н. К. Съдът, който

15401.11501.2.54
Golf Course Information

• २२ अप्रैल १९६५

• 282 • *Employment Opportunities*

-mioit esemēt : IEDQI adari vāzī ; .V žalot ; .V ūzehait .34
izveidīt a īzvadēmēk „Zemgales hercogistes dzīves
stāstnieks”

սինուսայի հազարամակ է.Ա.Վ հաջեռ է.Վ.Է հաջեռ .06
օւժ առաջ և է առ համապատասխան լուս պահանջմանը
.0094 պահանջման վայաց աւագան

• 1.1 սինում ; .V.1 սկզբով , ; .I.V լուսառ .12
մարդու հետքին ասօնք ու անունութեղ ընտիւ
-կաց՝ ընտիւց .Այս պահ համար պիտօւն .Վազառ
• ՏԸ ասկո՞ւ .ովկո՞ւ է պիտութեան պահ գործ

• 100 •
• 100 •
• 100 •

NARODNA IN UNIVERZITETNA
KNJIŽNICA

CODISS 2042288



00000437909