Jan DRZYMAŁA
Janusz LASKOWSKI

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnkia Wrocławska

ZASTOSOWANIE ODCZYNNIKÓW CHELATUJACYCH WE FLOTACJI

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach intensywnie poszukuje się reagentów działających jako kolektory flotacyjne, które mogłyby adsorbować się na wszystkich minerałach zawierających dany pierwiastek, a działanie ich nie byłoby zależne od natury minerałów tzn. składu, budowy i struktury krystalicznej. Duże nadzieje pokłada się w związkach organicznych, które zdolne są do tworzenia trwałych kompleksów z wybranymi jonami metali.

Odczynniki organiczne tworzą z jonami metali związki typu soli kwasów i zasad organicznych, soli kompleksowych i soli wewnątrzkompleksowych (chelaty). Odczynniki te po wprowadzeniu do wodnej zawiesiny cząstek mineralnych ulegają adsorpcji na ich powierzchni. Może to być adsorpcja fizyczna (adsorpcja niespecyficznymi siłami elektrostatycznymi lub siłami Van der Waalsa) lub adsorpcja chemiczna z utworzeniem prostego związku chemicznego bądź z utworzeniem kompleksu wewnętrznego (chelatu).

Często zdarza się, że ten sam kolektor adsorbuje się w różny sposób w zależności od jonu metalu znajdującego się na powierzchni. Przykładowo Fuerstenau i Raghavan [1], opisują wiele układów minerał-dodecylosiarczan sodu SDS gdzie zachodzi fizyczna adsorpcja kolektora, a jednocześnie w innej pracy [2] opisują za Shergoldem Mellgrenem [3] chemiczną adsorpcję SDS na hematycie.

Fizyczna adsorpcja alkilosulfonianów, alkilosiarczanów, amin, czwartorzędowych soli amoniowych jako wynik działania sił elektrostatycznych występujących między jonem organicznym a powierzchnią posiadającą ładunek elektryczny został wielokrotnie opisane w literaturze np. [1, 4, 5]. Również obszerna jest literatura dotycząca chemicznie sorbujących się kolektorów [6], szczególnie ksantogenianów [7, 8, 9], aerofloatów [7, 10] i kwasów tłuszczowych [6, 11]. Wiele spośród opisanych

kolektorów znalazło zastosowanie na skalę przemysłową.

Szerokie zastosowanie fizycznie sorbujących się kolektorów oraz ksantogenianów i kwasów tłuszczowych spowodowało spadek zainteresowania innymi związkami. W przypadku związków chelatowych po sporadycznych badaniach w latach trzydziestych rozpoczęto ponownie doświadczenia z tymi związkami w ostatniej dekadzie naszego stulecia. Niniejszy artykuł podsumowuje badania nad zastosowaniem odczynników chelatujących w mineralurgii w tym szczególnie we flotacji.

2. Związki chelatowe

W roztworze wodnym jony metalu występują w postacji uwodnionej jako hydraty i podczas tworzenia się związku kompleksowego w sferze koordynacyjnej metalu dipole wody zastępowane są odpowiednimi podstawnikami (ligandami). Bezpośrednio z metalem wiąże się tzw. atom ligandowy stanowiący podstawowy element ligandu. Atomem ligandu są przeważnie atomy N, O, S. Grupy kompleksotwórcze zawierające tlen są zwykle mało selektywne i mogą tworzyć się prawie ze wszystkimi jonami metalu. Azot i siarka są atomami ligandowymi, które wykazują większą selektywność w reakcjach kompleksotwórczych [12]. Typowymi ligandami są jony lub cząsteczki zawierające grupy funkcyjne; karboksylową (-COOH), hydroksylową (-OH), oksymową (-NOH), sulfonową ($-SO_3H$), tiolową (-SH), aminową ($-NH_2$), amidową ($-NH_2$), iminową (-NH) w których wodór może być zastąpiony metalem.

Niezależnie od tych grup odczynnik może zawierać tzw. grupy aktywne jak karbonylowe (-C=O), tiokarbonylowe (-C=S), aminowe ($-NH_2$), nitrozowe (-N=O), oksymowe (-N=OH), która dodatkowo wiąże koordynacyjnie metal tworząc pierścień cykliczny związku wewnątrzkompleksowego (chelat). Ilość członów pierścienia powinna wynosić 4,5 lub 6 a w wyjątkowych przypadkach 3 i 7. Mniejsza lub większa ich ilość (3 i 7) nie daje związków trwałych.

Ilość substancji organicznych tworzących chelaty z jonami metali jest ogromna. Praca pod redakcją Sillena [13] zawiera tabele stałych trwałości dla więcej niż 1000 substancji. Obecność grupy kompleksotwórczej i aktywnej jest warunkiem koniecznym lecz nie wystarczającym do utworzenia chelatu. Przeszkody steryczne, nieodpowiednia strukture elektronowa liganda, nieodpowiednie środowisko (pH) uniemożliwiają przekształcenie się jednomiejscowego (prostego) kompleksu w chelat. Ma to szczególne miejsce przy ligandach teoretycznie zdolnych do tworzenia pierścieni 4-członowych jak np. ksantogeniany czy kwasy karboksylowe.

Pierwsze prace nad użyciem odczynników chelatujących we flotacji

zostały opublikowane przez De Witta, który proponował użycie salicyloaldoksymów [14] i oksymów [15] do flotacji utlenionych i tlenkowych minerałów miedzi. Prawdopodobnie pierwsze zastosowanie odczynników chelatujących jako kolektorów było badanie przez Viviana [16], który koncentrował kasyteryt kupferonem. W 1942 Erlenmeyer i współpracownicy [17] użyli do badań flotacyjnych 8-hydroksychinolinę.

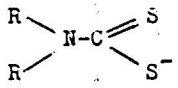
W tabeli 1 przedstawiono szczegóły dotyczące stosowanych i opublikowanych w literaturze odczynników chelatujących do flotacji różnych minerałów.

3. Odczynniki chelatujące stosowane w mineralurgii

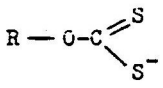
3.1. Chelaty 4-członowe

3.1.1. Chelaty z (S,S) i (O,O) - ligandami

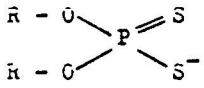
Literatura dotycząca związków kompleksowych zdolnych do tworzenia 4-członowych chelatów zawiera wiele przeciwstawnych sobie opinii co do ich struktury. Z obszernej monografii Umlanda i współpracowników [18] o związkach kompleksowych w chemii wynika, że szereg jonów tworzy czteroczłonowe pierścienie chelatowe z ligandami zawierającymi dwa atomy siarki (S,S-ligandy). Najbardziej znanymi reagentami tej grupy są dwutiokarbaminiany posiadające grupę $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S\\ \diagdown S^-\end{matrix}$. Do grupy tej należą np. dwualkilodwutiokarbaminiany (Ia), a także ksantogeniany (Ib)



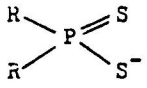
Ia



Ib



II



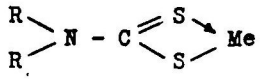
III

Trwałość kompleksów ksantogenianu etylowego podobnie jak dwutiokarbaminanów zmienia się w następującym porządku;

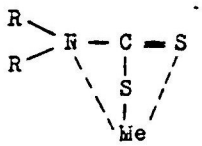
$Hg^{2+} > Pd^{2+} > Ag^{+} > Cu^{2+} > Tl^{3+} > Ni^{2+} > Bi^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Tl^{+} > Zn^{2+} > In^{3+} > Sb^{3+} > Fe^{3+} > Te^{IV} > Mn^{2+}$.

Inaczej uważają inni autorzy. Sorokin [35] podaje, że jony metalu nie tworzą z ksantogenianami (Ib) chelatu lecz jednomiejscowe kompleksy o strukturze $R-O-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S\\ \diagdown S\text{-}Me\end{matrix}$. Dopiero podstawienie atomu tlenu azo-

tem, (posiadającym mniejsze powinowactwo do elektronów) i utworzenie karbaminianu (Ia) tak silnie zwiększa wpływ węglowodorowego rodnika na energię wiązania -S-H lub -S-Me, że daje to możliwość tworzenia 4-członowych związków wewnątrzkompleksowych typu;

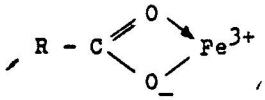


lub nawet



Według Unlanda i współ. [18] trwałe 4 członowe chelaty z jonami metali tworzą z kwasami dwutiofosforanowymi (II). Stwierdzono, że przy zmianie w pierścieniu chelatowym atomu węgla na fosfor wzrasta trwałość chelatu. Jeszcze trwalsze są chelaty z kwasem dwualkilodwutiofosfonowymi (III).

Podobnie do ksantogenianów, dyskusyjne jest występowanie 4-członowych chelatów z jonami metalu w roztworze i na powierzchni ciał stałych z O,O ligandami, a w szczególności z grupami karboksylowymi. Parfitt i współ. [62-63] uważają, że kwasy karboksylowe tworzą z powierzchniowymi jonami Fe^{3+} getytu jednomiejscowe kompleksy. Bucland i współ. [60] posiadając identyczne wyniki badań spektroskopowych mówią o dwumiejscowych (4-członowych) chelatach w formie;



zaś Cornell i Schindler [61] przechylają się do twierdzeń Parfitta [62-63], gdyż w ich opinii, rozważania steryczne sugerują tworzenie się jednomiejscowych kompleksów. Należy jednak podkreślić, że wyniki badań spektroskopowych wspomnianych autorów wskazują, że całe grupy karboksylowe biorą udział w kompleksowaniu powierzchni getytu i brak jest pasma adsorpcji charakterystycznego dla grup -C=O. Werner [64] podaje, że 4-członowe chelaty tworzą się w reakcji pomiędzy np. UO_2^{2+} z jonami octanowymi. Według Wernera [64] kwasy karboksylowe i sulfoniany tworzą trwałe 5-6 członowe chelaty dopiero, gdy zawierają dodatkowe donorowe atomy. 4-członowe chelaty mogą również tworzyć grupy węglanowe i siarczanowe [18, 64]. Wykazano również, że 4 członowe pierścienie tworzą się z N,N-ligandami (np. pochodne tiomocznika), które oddziaływują selektywnie głównie z metalami szlachetnymi [18]. Zastosowanie we flotacji silnie kompleksujących związków jak ksantogeniany, dwutiofosforany (aerofloaty), kwasy karboksylowe, sulfoniany, alkilosiarczanny, teoretycznie zdolnych do tworzenia pierścieni 4-członowych, nie będzie omówione w tej

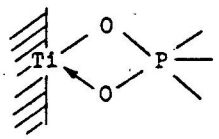
pracy ze względu na bogatą i dostępną literaturę na ten temat.

3.1.2. Kwasy fosfonowe

Do związków zdolnych do tworzenia połączeń chelatowych zalicza się również kwasy fosforoorganiczne i ich pochodne. Jeżeli związki te tworzą połączenie z jonami metalu tylko w obrębie grupy fosfonowej, to tworzą się chelaty czteroczłonowe. Gdy rodnik węglowodorowy kwasu fosfonowego zawiera jeszcze atomy donorowe, możliwe jest wtedy utworzenie pierścienia o większej liczbie atomów w pierścieniu np. 5.

W Warren Spring Laboratory prowadzono w skali pilotowej flotację kasyterytu z kwasem izoheksylofosfonowym [57]. Hollick opatentował sposób flotacji kasyterytu stosując jako kolektor mieszaninę kwasu izoheksylofosfonowego z olejenem sodu [58]. Zaletą tej mieszaniny jest możliwość flotacji bardzo drobnych ziarn kasyterytu o wymiarach poniżej 100 µm, podczas gdy inne kolektory nie były efektywne dla cząstek o takich rozmiarach. Mongrieff i współ. [59] z powodzeniem stosowali kwas fenylofosfonowy, kwas p-toluenoarsenowy, a także sulfobursztynian dwualkilowy jako kolektory we flotacji kasyterytu.

Polkin i współpracownicy [19, 20] badali właściwości flotacyjne łoparytu, egirynu, kasyterytu, limonitu i turmalinu za pomocą kwasu styrenofosfonowego. Badania spektroskopowe wykonane na łoparycie, egirynie, tlenku ceru oraz tlenku żelazo-tytanowym (ilmenicie) wykazały, że kwas styrenofosfonowy tworzy z kationami tytanu, żelaza, ceru oraz kationami pierwiastków rzadkich 4-członowe pierścienie;

pierwiaski rzadkie, 

i może być użyty jako kolektor do flotacji tych minerałów.

Rozdział łoparytu (który jest minerałem użytecznym od egirynu, który jest składnikiem skały płonnej) można dokonać przez użycie depresorów takich jak $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, szkło wodne, Na_2SiF_6, kwas szczawiowy itd. Wyniki tych badań były wykorzystane do flotacji łoparytu z mułów po separacji grawitacyjnej.

Polkin 19 i współ. stwierdzili, że w niektórych przypadkach kwasy fosforowe są bardziej selektywne niż kwasy hydroksamowe a z kolei kwasy dwufosfonowe są bardziej selektywne od jednofosfonowych. Przy podstawieniu do rodnik węglowodorowego grupy zawierającej atomy donorowe O i N selektywność takiego kolektora wzrasta. Tak podstawione kwasy fosfonowe mają zdolność tworzenia z jonami metali pierścieni 5 lub 6 czło-

nowych.

Badenia flotacyjne kasyterytu, limonitu i turmalinu wykazały, że najlepsze flotacje kasyterytu w stosunku do pozostałych minerałów występujących przy stosowaniu kwasów dwufosfonowych w zakresie pH 4,5 - 6,5.

Wzbogacanie mułów po separacji grawitacyjnej zawierających SnO_2 metodą flotacji z użyciem kwasów tłuszczowych jest zwykle bardzo trudne. Jednakże użycie kwasu styrenofosfonowego w mieszaninie z alkoholem izooktylowym przy pH 4,5 - 5,5 pozwala na otrzymanie bogatych 11 % koncentratów cyny.

Zgodnie z sugestią Polkina i współpracowników o zastosowaniu kwasu styrenofosfonowego do flotacji ilmenitu Wójtowicz i współpracownicy [21] wprowadzili kwas styrenofosfonowy do flotacji ilmenitu. Flotację prowadzono przy pH 6-7 i stężeniu kolektora 1 kg/t. W wyniku flotacji otrzymano koncentraty o zawartości ilmenitu 45 % i uzysku 75 %.

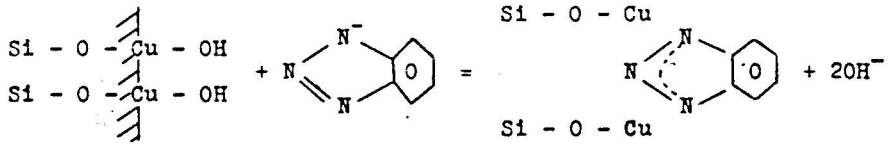
3.1.3. Guanidyny

Flotacja niesiarczkowych minerałów oraz mieszanych siarczkowo-niesiarczkowych minerałów miedzi nastręcza wiele problemów. Rosas i Poling [22] użyli do badań flotacyjnych tych minerałów dwufenyloguanidyny (DPG). Ustalono, że brochantyt reaguje z DPG tworząc kompleks w roztworze bez tworzenia trwałego kompleksu na powierzchni, co prowadzi do desorpcji chelatu do roztworu. Im wyższe było stężenie DPG tym większe stawało się stężenie kompleksów DPG z miedzią w roztworze. Jednakże siarczkowanie brochantytu z utworzeniem powierzchniowego CuS powoduje adsorpcję DPG z utworzeniem słabo hydrofobowej, ale silnie olejofilnej powierzchni przy pH 9,5.

Podobne wyniki uzyskano dla malachitu. Rosas i Poling opracowali również flotację chilijskich rud miedzi z zastosowaniem DPG zawierającej głównie brochantyt, a także małe ilości chryzokoli i chalkozynu oraz jako składniki płonne kwarc, ortoklaz i nieznaczne ilości serycytu, barytu i kalcytu. Mieloną rudę poddawano działaniu metakrzemianu sodu oraz Cataflotu P-39. Wapno było użyte do regulacji pH oraz depresji pirytu. Rudę poddawano siarczkowaniu, a następnie wprowadzono DPG. Następnym etapem było mieszanie z 1 % emulsję niejonowego oleju. Jako spieniacza użyto oleju sosnowego, a flotację prowadzono azotem. Adsorpcja olejowej fazy zarówno na siarczku miedzi lub minerale siarczkowym redukuje depresujące działanie jonów SH^- obecnych w mętach. Taka procedura pozwala na uzyskanie koncentratów zawierających 43 % Cu z 75 % uzyskiem z rudy zawierającej 12 % Cu.

3.1.4. Benzotriazol

Scott i Poling [23] zastosowali we flotacji chryzokoli benzotriazol, który używany jest jako środek antykorozyjny dla miedzi. Zawiesina minerału była początkowo mieszana z roztworem beznotriazolu, a następnie wprowadzono emulsję olejową. Najlepsze wyniki we flotacji emulsyjnej chryzokoli z benzotriazolem uzyskano w zakresie pH 7-9. Zachęcające wyniki uzyskano również flotując mieszaninę chryzokoli z kwarcem lub wapieniem. Cytowani autorzy utrzymują, że proces chemisorpcji na powierzchni zachodzi zgodnie z reakcją;



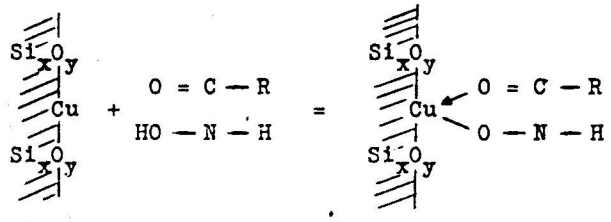
Nie można jednak wykluczyć, że pomiędzy jonami metali na powierzchni a benzotriazolem tworzy się 4 członowy pierścień chelatowy tak jak to stwierdzono dla bisdwuazoaminobenzonu [18].

3.2. Chelaty 5 członowe

3.2.1. Hydroksamiany i oksymy

Pierwsze zastosowanie kwasów hydroksamowych jako kolektorów zostało opisane i opatentowane w 1940 roku przez Poppele'ego [24]. Później w 1963 Peterson i inni [25] zaproponowali użycie hydroksamianów do flotacji chryzokoli, która z użyciem typowych i znanych kolektorów flotuje niezwykle trudno.

Mechanizm chemisorpcji jaki zaproponowano przedstawiał się następująco;



co stanowi pełną analogię do chelatów jakie powstają w roztworze w wyniku reakcji jonów miedzi z tego typu związkami organicznymi.

Badania reakcji objętościowych wykazały, że hydroksamiany z rodnikiem oktylowym powodują całkowite wytrącenie jonów miedzi z roztworu w zakresie pH 4-10. Najlepsze wyniki flotacyjne z chryzokolą otrzymano w

zakresie pH 5,5-7,0 przy stężeniu oksymu od $5 \cdot 10^{-5}$ do $3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3. Podwyższenie temperatury do 60° C pozwoliło na obniżenie zużycia odczynników hydroksymów oraz na rozszerzenie zakresu pH flotowalności.

Wspomnieni autorzy badali również flotowalność minerałów miedzi z rudy zawierającej tenoryt, malachit, chryzokolę i siarczki miedzi. Dobre wyniki uzyskano stosując zarówno hydroksamian oktylowo-potasowy jak i α-benzoinooksym przy temperaturze pulpy około 60-70° C. Stosując jako kolektor mieszaninę hydroksamianu oktylowego i ksantogenianu oraz prowadząc flotację w 55° C zaobserwowano, że chryzokola i malachit ulegają depresji a pozostałe minerały miedzi obecne w rudzie flotują dobrze.

M.C. Fuerstenau i współpracownicy [26] zastosowali hydroksamian oktylowo-potasowy jako kolektor do flotacji hematytu, a także do flotacji tlenków z rudy hematytowej. Stwierdzono, że optymalne pH flotacji wynosiło 8-9 tj. tak jak dla flotacji z oleinianem. Jednakże porównywalne wyniki uzyskiwano przy 5-krotnie niższym stężeniu odczynnika chelatującego (0,1 kg/t). Badania spektroskopowe wykazały tworzenie się kompleksów podobnych do obserwowanych w roztworze.

Zastosowanie hydroksamianów jako kolektorów we flotacji chryzokoli przy pH 6 oraz flotacja tlenków żelaza z użyciem tego samego związku (pH 5-10) zostało opatentowane w USA w 1969 roku [27].

Również Raghavan i D.W. Furstenau [28] stosowali do flotacji hematytu hydroksamian oktylowy. Stwierdzili oni możliwość wzbogacania ziarn hematytu o wymiarach 0,2 µm, stosując flotację pianową. Jednakże uzysk i jakość hematytu nie były wysokie. Przy okazji zauważono, że piana jest bardzo stabilna, nawet jeżeli nie dodawano spieniacza. Stwierdzono również, że ekstrakcja olejowa jest znacznie bardziej efektywna niż flotacja pianowa. W innej pracy [29] ci sami autorzy stwierdzili, że gęstość adsorpcji hydroksamianu oktylowego na hematycie znacznie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Badania nad zastosowaniem kwasów hydroksamowych zawierających od 7 do 9 atomów węgla w rodniku do flotacji rudy zawierającej wolframit, kasyteryt i pirochlor były prowadzone przez Bogdanowa i współpracowników [30]. Badano nie tylko adsorpcję odczynnika chelatującego na wytypowanych minerałach i flotowalność tych minerałów ale również selektywność rozdziału różnych minerałów występujących w tych rudach. I tak obok hibnerytu (który jest minerałem z grupy wolframitu) badano również flotowalność fluorytu, który jako skała płonna występuje zwykle w tego typu rudach. Przy pH 5 minerały te flotują dobrze z hydroksamianem pelargonowo-potasowym. Przy pH 2,5 flotowalność hibnerytu utrzymuje się na tym samym poziomie, podczas gdy fluoryt w tych warunkach prawie zupełnie nie flotuje. Stwierdzono, że w warunkach pH 8-9 powstają oksymy

wapnia, a także żelaza i magnezu. W roztworach mocno kwaśnych oksymy wapnia nie powstają. Z drugiej strony oksymy żelaza są trwałe również i w kwaśnych roztworach i tym można tłumaczyć dobrą flotowalność hibnerytu przy pH 2,5. Autorzy wyciągają ze swoich danych wniosek, że hydroksamiany danych kationów są lepiej rozpuszczalne od odpowiednich olejanów. Dlatego są one słabszymi, ale bardziej selektywnymi kolektorami. Odczynnik IM-50 (mieszanina kwasów hydroksamowych) pozwolił otrzymać dobre wyniki flotacyjne z wolframitem [30, 31] kaseterytem [30, 32] i pirochlorem [30, 33] w skali przemysłowej. Wcześniejsze badania nad tymi minerałami w skali laboratoryjnej prowadzone były przez Gorlowskiego [34, 35] oraz Strelcyna i Khobotową [36].

Polkin i współautorzy [37] podobnie jak Bogdanov [30] użyli odczynnika IM-50 do flotacji minerałów ciężkich; cyrkonu, monacytu, granatu i ilmenitu. Stwierdzono, że prędkość flotacji jest najwyższa w roztworach obojętnych. Jest ona mniejsza w roztworach kwaśnym i alkalicznym przy wszystkich badanych stężeniach zbieracza (5-36 mg/dm^3) i dla różnych klas ziarnowych. Stwierdzono ponadto, że szkło wodne (50 mg/dm^3) depresuje flotację ilmenitu i granatu, zaś fluorokrzemian przy stężeniu 50 mg/dm^3 depresuje tylko granat. Sterując odpowiednio procesem flotacji można prowadzić selektywną flotację tych minerałów.

Badania nad flotowalnością kasyterytu za pomocą kwasów hydroksymowych prowadził Rosenbaum [38] zaś Palmer i współpracownicy [39] użyli hydroksamianów do flotacji rodonitu i chryzokoli.

Eisenlauer i Matijevic [40] przeprowadzili interesujące badania adsorpcji kwasów polihydroksamowych o licznie polimeryzacji 3 i 33. Ich wyniki mogą wskazywać dalszy kierunek rozwoju badań nad kolektorami chelatującymi. Stwierdzili oni, że -Fe_2O_3 jest nierozpuszczalny (rozpuszczalność poniżej 2×10^{-6} M) zaś w obecności trymeru jego rozpuszczalność rośnie do 25 mg/dm^3 przy pH 2,5 i stężeniu początkowym trymeru 9×10^{-4}M. W obecności kwasu o liczbie polimeryzacji 33 jony żelaza nie przechodzą do roztworu, gdyż według autorów ogromna ilość grup chelatujących przy powierzchni minersału uniemożliwia uwalnianie jonów żelaza do roztworu. Zmienia się również charakter adsorpcji. Trymer posiadający dodatni ładunek ulega silnej adsorpcji powyżej $pH_{p.z.c.}$ α-Fe_2O_3, zaś adsorpcja polimeru o n = 33 rośnie wraz z obniżaniem pH i izotermy adsorpcji są typowe dla polimerów.

Evrard i De Cuyper [41] wykazali, że wyniki flotacji uwodnionych tlenków kobaltu po siarczkowaniu i użyciu ksantogenianów zależą od budowy minerałów kobaltu. Te spośród minerałów, które zawierają pewne ilości miedzi i mają skrytokrystaliczny charakter mogą być flotowane na tej drodze. Inne, ubogie w miedź, mogą być flotowane przez siarczkowanie i

następnie równoczesne użycie hydroksamianu laurylowego-potasowego i ksantogenianu amylowego.

3.2.2. Inne oksymy

Mukai i Wakamatsu [42] stwierdzili, że chryzokola dobrze flotuje z ksantogenianem gdy uprzednio aktywowana jest odczynnikiem chelatującym. Wykazali oni, że adsorpcja ksantogenianu amylowego na chryzokoli wzrasta, jeżeli jest ona uprzednio traktowana takimi oksymami jak α-benzoino-oksym (kuprom) lub salicylodoksym. Najlepsze wyniki otrzymano w zakresie pH 8-9. Laskowski i Drzymała [43] prowadzili mikroflotację syntetycznego milerytu (NiS) oraz innych różnych syntetycznych minerałów niklu z dwumetyloglooksymem, α-furylawuoksymem i benzylowduoksymem o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$. W pracy stwierdzili brak flotacji w szerokim zakresie pH. Jednocześnie obserwowano tworzenie się dużych ilości oksymów niklu w roztworze.

Badania nad flotowalnością minerałów niklu (nikilenu) za pomocą dwumetyloglioksymu prowadzone przez Usoni'ego i współpracowników [44] wykazały, że dla uzyskania zadawalających wyników należy zastosować dodatkowo emulsję oleju napędowego. Najlepsze wyniki otrzymano z dwumetyloglioksymem i olejem napędowym w środowisku silnie alkalicznym. Trwały kompleks niklu i dwumetyloglioksymu powstaje już w środowisku słabo alkalicznym, jednakże jest on rozpuszczalny. Najlepsze wyniki otrzymano przy pH 11,5 z dodatkiem 0,1 g/dm^3 dwumetyloglioksymu i 0,5 g/dm^3 oleju napędowego. Przy tych ilościach oleju zwiększenie ilości dwumetyloglioksymu do stężenia 0,5 g/dm^3 powoduje zanik flotacji. W środowisku alkalicznym w obecności dwumetyloglioksymu obserwowano gwałtowną zmianę barwy nikielinu, co potwierdza powstawanie kompleksów na powierzchni tego minerału.

Zastosowanie innych oksymów we flotacji zostanie omówione w rozdziale o chelatach 6- członowych.

3.2.3. Nitrozo-hydroksyloaminy

Z tej grupy odczynników jako kolektory stosowano sól amonową nitrozofenylohydroksyloaminy znaną w chemii analitycznej jako kupferon. Usoni i współautorzy [44] stosowali kupferon do flotacji hematytu. Stwierdzili oni, że dodatek kupferonu zdecydowanie polepsza flotację hematytu z emulsją oleju napędowego w zakresie pH 2-9. W zakresie pH 1-3,5 obserwuje się flotację wyłącznie dzięki wpływowi odczynnika chelatującego, gdyż w tym obszarze sam olej napędowy nie powoduje flotacji. Flotacja w zakresie pH 1-3,5 wynika z tworzenia się chelatu powierz-

chniowego w pełnej analogii do reakcji jonu Fe^{3+} z kupferonem, która zachodzi tylko w środowisku silnie kwaśnym. Ci sami autorzy w innej pracy zastosowali kupferon wraz z emulsją oleju napędowego do flotacji minerału uranu, uraninitu. Dobre wyniki uzyskano w środowisku kwaśnym (pH 1-4) [45].

3.2.4. 8-hydroksychinolina

Przeróbka utlenionych rud cynkowo-ołowiowych nastręcza wiele trudności i problemów. Uzyski flotacyjne w przeróbce tych rud nie są wysokie. Rinelli i Mrabini [46] podjęli próby zastosowania kolektorów chelatujących do tego typu rud. Badania ich wykazały, że 8-hydroksychinolina (oksyna) jest dobrym zbieraczem dla smitsonitu i cerusytu. Stwierdzono, że oksyna tworzy kompleksy z jonami cynku w zakresie pH 4,6-13,4, a z jonami ołowiu w zakresie pH 8,4-12,3. Oksyna była wprowadzana do wody w formie roztworu w acetonie. Flotacja smitsonitu w aparacie Hallimonda była całkowita w zakresie pH 2-11 przy 0,17 g/dm^3 oksyny i 0,1 g/dm^3 oleju napędowego. Cerusyt flotował dobrze w zakresie pH 6,5--10,5. Stwierdzono, że w doświadczeniach flotacyjnych z rudą bardzo ważny był dobór spieniacza, ponieważ każdy nadmiar oleju gasi pianę. W doświadczeniach z rudą galmanową osiągnięto 90 % uzysku Zn i 80 % uzysku Pb.

W przypadku użycia 8-hydroksychinoliny ważny jest stosunek ilościowy oksyny do oleju napędowego. Dla mieszanin smitsonitu z krzemionką lub wapieniem stosunek wagowy oksyny (rozpuszczony w acetonie) do oleju powinien być w zakresie 4-8 : 1, aby możliwa była selektywna flotacja. W przypadku cerusytu następuje flotacja, gdy oksyna rozpuszczona jest w benzynie, a dodatek oleju nie może być wyższy niż 25 % wagowych ilości oksyny.

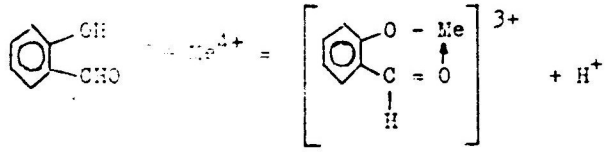
Innym podejściem do rozdziału minerałów cynko-ołowiowych od skały płonnej jest ekstrakcja minerałów do fazy olejowej. Rinnelli i Mrabini [47] zaproponowali rozdział minerałów cynku i ołowiu z rudy (także od siebie) przez traktowenie rudy 8-hydroksychinoliną przy pH powyżej 13,5, a następnie wprowadzenie fazy organicznej w postaci ketonu metylowoizobutylowego. 60 % minerałów cynku zostało przeprowadzonych do fazy organicznej. W tych warunkach minerały ołowiu uległy rozpuszczeniu i 96 % ołowiu przeszło do fazy organicznej w postaci kompleksu z oksyną. Rinelli i Marabini [47] wykazali także, że oksyna jest dobrym odczynnikiem ekstrahującym jony Zn i Pb otrzymanych w procesach ługowania amoniakalnego.

Mukai i Wakemutsu [42] stwierdzili, że po adsorpcji oksyny na chry-

zokoli można prowadzić flotację chryzokoli przy użyciu ksantogenianów. Oksyny była również użyta przy flotacji pirochloru [44].

3.3. Chelaty 6-członowe

Marabini wraz z współpracownikami [48] prowadziła szerokie badania flotacyjne i spektroskopowe z użyciem aldehydu salicylowego tworzącego np. z jonami Sn^{4+} 6-członowy chelat [48, 49, 50].



Wstępne badania wykazały, że kasyteryt flotuje z aldehydem salicylowym w zakresie stężeń 1-2 g/dm^3 oraz pH 1-7. Przy flotacji kaseterytu z rudy finalny koncentrat zawierał 4,54 % SnO_2 przy uzysku 23,5 %. Użyta ruda zawierała 0,4-0,5 % SnO_2.

Marabini uważa, że aldehyd salicylowy może być użyty również do flotacji minerałów niklu i kobaltu [49].

Wspólny dla większości odczynników chelatujących problem to wysokie zużycie odczynnika dla uzyskania zadawalających wyników. Dla aldehydu salicylowego (SA) adsorbującego się na kaserycie Marabini [50] stwierdziła, że dla dobrej flotacji trzeba 6 warstw SA na kasyterycie. Wynik ten znacznie różni się od adsorpcji zwykłych kolektorów, dla których mniej niż jedna monowarstwa powoduje flotację, a maksimum pokrycia powierzchni występuje przy stężeniu ok. 10^{-4} tj. 100 razy mniejsze niż dla związków chelatowych.

Marabini uważa, że potrzebna dla flotacji wielowarstwowa adsorpcja wynika z budowy cząsteczki odczynnika chelatującego. Niejonowa część cząsteczki (zwykle pierścień benzenu) nie posiada hydrofobowości charakterystycznej dla zwykłych długołańcuchowych kolektorów. W przypadku takich kolektorów hydrofobowość spada gwałtownie ze zmniejszeniem się długości łańcucha i wtedy potrzebne jest wyższe stężenie dla zajścia flotacji. Ponadto w przypadku chelatu Sn-SA, chelat "odrywa się od powierzchni" i rozpuszcza się w nadmiarze SA. Jest to powodem wyższego zużycia kolektora. Prawdopodobnie takie zjawisko występuje z większością odczynników, które mogą być użyte we flotacji.

Nagaraj i Somasundaran [51] prowadzili flotację kuprytu i chryzokoli za pomocą modyfikowanego 2-hydroksy-benzofenonoksymu tj. chelatującego ekstrahenta produkowanego na skalę przemysłową i używanego przy ekstrakcji jonów miedzi z wodnych roztworów.

Maksimum flotacji obserwowano przy pH 5,5-10, a o tworzącym się kompleksie powierzchniowym świadczył kolor chryzokoli, który zmieniał się od niebieskiego do ciemnozielonego. Ponadto obserwowano, że z czasem w roztworze pojawił się kompleks miedzi z jonami miedzi. Dodatek soli (KNO_3) pogarszał flotację z jednoczesnym zwiększeniem się ilości kompleksu w roztworze.

Użyty Lix-65N był mieszaniną dwóch izomerów 2-hydroks-5-nonylobenzofenono-oksymu. 80 % mieszaniny stanowiła odmiana anty- (w postaci żółtobrązowej cieczy), a 20 % forma syn- (w postaci białych kryształów). Warto tutaj podkreślić, że tylko forma anty- tworzy brązowe kompleksy z jonami Cu^{2+} zaś syn- nie kompleksuje jonów miedziowych. Zatem za zmianę barwy flotowanej chryzokoli odpowiada forma anty-.

Pochodne fenoli (pirogalol, pirokatechina i inne) zawarte w produktach suchej destylacj drewna, torfu i węgla brunatnego były stosowane do flotacji rud żelaza po separacji magnetycznej [56]. Szczególnie interesujące dla flotacji okazały się frakcje wrzące w temp. 240-350° C i zawierające nie mniej niż 5 % pochodnych fenoli. Frakcje te wykazują duże zdolności zbierające w stosunku do hematytu i martytu nie powodując flotacji krzemianów oraz węglanów, szczególnie przy użyciu szkła wodnego jako depresora. W badaniach wykazano większą przydatność tych związków w stosunku do naturalnych i syntetycznych kwasów karboksylowych. Teoretycznie pochodne fenoli zawierające grupy eterowe (ugrupowanie -O-C-C-O-) zdolne są do tworzenia z jonami metali 5-członowych pierścieni chelatowych.

Barbery i współpracownicy [52] prowadzili doświadczenia z malachitem, chryzokolą, cerusytem, anglezytem, kalcytem, magnezytem i dolomitem używając różnych odczynników chelatujących jak hydroksyazobenzen, acetylooceton, salicyloaldoksym oraz polialkiloaminy. Wyniki ich badań zostały przedstawione w tabeli 1 a także będą omówione w podsumowaniu.

3.4. Inne zastosowanie związków chelatujących w mineralurgii

W literaturze można znaleźć szereg publikacji, w których dyskutuje się zagadnienia ekstrakcji jonów, a także flotacji wytrącanych osadów odczynnikami chelatującymi [53] Mahne i Pinfold [54] na przykład wytrącali nikiel z roztworów wodnych za pomocą benzylodwuoksymu i w tej formie jest odflotowywany.

Reakcja pomiędzy odczynnikiem chelatującym a powierzchnią mineralną może być wykorzystana do prowadzenia nie tylko rozdziału na drodze flotacji, lecz również na drodze flokulacji. Rinelli i Marabini [55] badali flokulację stosując dwa odczynniki; chelatujący kwas taninowy (pięcio-m-dwugaloiloglukozę) i antypirynę (2,3-dwumetylo-1-fenylo-3-pirazo-

lina-5-1). Tanina powoduje tworzenie się połączenia chelatowego z jonami tytanu znajdujących się na powierzchni rutylu, a wprowadzenie do układu antypiryny powoduje wiązanie się antypiryny z kwasem taninowym za pomocą mostków wodorowych i następuje flokulacja. Zjawisko to zachodzi przy pH 1,6. Proces ten jest procesem posiadającym cechy agregacji hydrofobowej oraz mostkowania polimerowego i został określony przez autorów jako mostkowanie molekularne.

4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań różnych autorów pozwalają na pewne uogólnienie o flotacji z użyciem kolektorów chelatujących. Jest regułą, że tylko odczynniki silnie kompleksujące jony metali w roztworze mogą być użyte jako kolektory. Odczynniki chelatujące są zwykle efektywne w takich zakresach pH jakie wymagane są do utworzenia osadu z jonem metalu w roztworze.

Tworzenie się kompleksów chelatowych z jonami metali jest warunkiem koniecznym, lecz nie wystarczającym do flotacji. przykładowo hydroksyazobenzen tworzy trwałe chelaty z jonami Cu^{2+} i Pb^{2+} co powoduje flotację cerusytu podczas gdy malachit nie ulega flotacji. Wynikać to może z braku tworzenia się chelatu powierzchniowego bądź ze zjawiska desorpcji chelatu z powierzchni do roztworu w postaci rozpuszczalnego kompleksu lub osadu. Uzysk flotacji nie jest funkcją trwałości kompleksu z jonami metalu w roztworze. Acetyloaceton lepiej flotuje cerusyt niż malachit chociaż stałe trwałości pozwalają na odwrotne przypuszczenie.

Własności flotacyjne z danym odczynnikiem chelatującym zależą od rodzaju minerału. Tworzący trwałe kompleksy hydroksyazobenzen z Pb^{2+} jest dobrym kolektorem dla cerusytu ($PbCO_3$) ześ nie powoduje flotacji anglezytu ($PbSO_4$).

W warunkach dobrej flotacji obserwuje się często zmianę barwy minerałów co świadczy o powstawaniu kompleksów na powierzchni. Jednakże zmiana barwy minerału nie jest jednoznaczna z dobrą flotacją.

Dla niektórych nierozpuszczalnych w wodzie odczynników chelatujących istotny jest dobór rozpuszczalnika. Oksyna rozpuszczona w acetonie dobrze flotuje smitsonit z mieszaniny z kwarcem i wapieniem (w obecności emulsji oleju napędowego), ale nie flotuje cerusytu. Zmiana rozpuszczalnika na benzynę powoduje selektywną flotację cerystu z mieszanin z kwarcem i wapieniem.

Dobre własności zbierające mają kolektory chelatujące z rodnikami alkilowymi o C_6 do C_{14} jak na przykład hydroksamiany Kolektory o krótszych łańcuchach lub niskiej hydrofobowości wymagają dodatkowo użycia

węglowodorów ciekłych lub oleji niepolarnych różnego typu. Długołańcuchowe węglowodory parafinowe czy np. olej napędowy przylegają do powierzchni mineralnej siłami Van der Waalsa, tworząc drugą warstwę adsorpcyjną zapewniającą trwałą adhezję do pęcherzyka powietrza i flotację.

W niektórych przypadkach po adsorpcji odczynnika chelatującego proces flotacji można prowadzić przy użyciu tradycyjnych kolektorów np. ksantogenianów. Modyfikacja powierzchni przez siarczkowanie, szczególnie minerałów miedzi, pozwala na skuteczną flotację tych minerałów z odczynnikami chelatującymi wraz z emulsją cieczy niepolarnych.

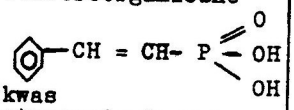
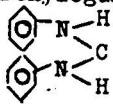
We flotacji emulsyjnej istotny jest stosunek ilościowy oleju do odczynnika chelatującego. Przy stosowaniu oksyny dla flotacji smitsonitu i cerusytu optymalny stosunek odczynnika chelatującego do oleju wynosi około 1:4.

Podwyższanie temperatury z reguły poprawia uzyski flotowanych minerałów.

W wielu przypadkach zużycie kolektora chelatującego jest 100 razy większe niż we flotacji z olejanami lub ksantogenianami. Wynikać to może ze zbyt niskiej hydrofobowości chelatu powierzchniowego lub być wynikiem desorpcji chelatu z powierzchni i rozpuszczanie się w nadmiarze odczynnika lub wręcz wytrącanie się kompleksu chelatowego w roztworze. Obniżenie zużycia odczynnika chelatującego może nastąpić na drodze użycia cieczy niepolarnej bądź modyfikacji powierzchni minerałów np. poprzez siarczkowanie.

Tabela

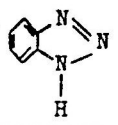
Warunki flotacji różnych minerałów odczynnikami chelatującymi*

Kolektor	Minerał	Warunki flotacji**	Rodzaj flotacji	Rok źródło
1	2	3	4	5
4-członowe chelaty				
Kwasy fosforoorganiczne  kwas styrenofosfonowy	kasyteryt (SnO_2)	1. 4,5-7 2. 10^{-3} M 3. alkohol izooktylowy lub T-66 przy czyszczeniu	pianowa	[19-20] 1977
- " -	łoparit $(Na,Ce)TiO_3$	1. 2-4 2. 10^{-3} M 3. alkohol izooktylowy	flotacja pianowa	[19] 1977
- " -	Egiryn $(NaFe)Si_2O_6$	1. 1-3 2. 10^{-2}-10^{-3} 3. alkohol izooktylowy	pianowe	[19] 1977
- " -	ilmenit	1. 6-7 2. 1 kg/t 3. zagęszcz. do 600 g/t	flotacja pianowa	[21] 1979
dwufenyloguanidyna 	brochantyt $Cu_4(OH)_6SO_4$ a także malachit chalkopiryt	1. naturalne 3. siarczkowanie+guanidyna+emulsja olejowa	emulsyjna azotem z dodatkiem oleju sosnowego	[22] 1975
- " -	minerały miedzi (tlenkowe i siarczkowe z rudy różnych typów)	1. pH 9,5-10 2. 50-120g/t 3. Na_2SiO_3 - 200 g/t Cataflot 60--100 g/t Emulsja olej. 150-400 g/t $NaOH \cdot H_2O$ 300-1600 g/t	emulsyjne wraz z olejem sosnowym	[22] 1975

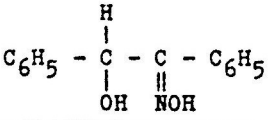
* Ksantogeniany, dwutiofosforany, kwasy karboksylowe, sulfoniany i alkilosiarczany, teoretycznie zdolne do tworzenia 4-członowych pierścieni nie są omówione w tej pracy,

** W rubryce warunki flotacji 1-oznacza pH flotacji, 2-stężenie kolektora, 3-stężenie modyfikatorów lub inne dane.

c.d. tabeli 1

1	2	3	4	5
Benzotriazol 	chryzokola z mieszaniny z wapieniem lub krzemionką	1. 7-9 2. - 3. 0,4 % emulsja 100 cm^3	flotacja emulsyjna + n-heptanol	[23] 1973
5-członowe chelaty				
Hydroksamian oktylowopotasowy C_8H_{17}-C(OH)=NOK R - C - OH ‖ N - OK	chryzokola $CuO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$	1. 5-6 2. $3,3 \cdot 10^{-4}$ M (23°C) $5,0 \cdot 10^{-5}$ M (49°C)	flotacja pianowa (alk.n-amylowy)	[25] 1965
- " -	malachit chryzokola tenoryt siarczki miedzi	1. 6,5 (55°) 2. 0,2 kg/t	flotacja pianowa (MIBC)	[25] 10 1965
hydroksamian oktylowopotasowy wraz ksantogenianem amylowym	"	1. 5,5(58°C) 2. 1,2 kg/t + 0,06 kg/t AmK	"	[25] 1965
hydroksamian oktylowo-potasowy	hematyt	1. 8,5 2. 0,1 kg/t	pianowy alk n-amylowy	[26] 1970
- " -	hematyt	1. optymalne 8,5	bez pianowa	[28] 1975
hydroksamian pelargonowy $CH_3(CH_2)_7$-C(OH)-NOK	hibneryt (Mn/WO_4)	1. 2,5-10 optymalne 8-9 2. -		[30] 1974
- " -	fluoryt (CaF_2)	1. 5-10 (optymalne 8-9)		[30] 1974
IM-50 Mieszanina kwasów hydroksamowych o C_7-C_9	wolframit (Mn/WO_4) z mułów po separacji grawitacyjnej	1. 6 2. 200 g/t 3. Na_2SiF_6 -80 g/t HCl		[30] 1974

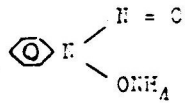
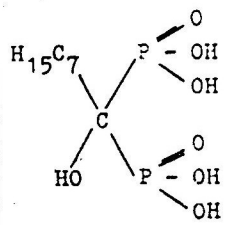
c.d. tabeli 1.

1	2	3	4	5
- " -	kasyteryt SnO_2 z mułów po separacji grawitacyjnej	1. 5 2. 200 g/t 3. Na_2SiO_3, 200 g/t - kwas szczawiowy H_2SO_4		[30] 1974
- " -	pirochlor odpady poflotacyjne Na, Ca(F,OH) Nb_2O_6	1. 4,5-6 2. 750 g/t 3. Na_2SiO - - 200 g/t H_2SO_4		[30] 1974
	granat monacyt $(Ce, La)PO_4$ ilmenit $(FeTiO_3)$ cyrkon ZrO_2	1. 3-11,5	flotacja próżniowa	[37] 1974
hydroksamian oktylowopotasowy	rodonit $CaMn_4Si_5O_{15}$	1. 6,5	pianowa	[39] 1975
- " -	chryzokola	1. 6,5	"	[39] 1975
hydroksamian oktylowopotasowy wraz ksantogenianem amylowym (AmXK)	tlenek kobaltowo-miedziowy ($xCo_2O_3 \cdot yCoO \cdot zCuO$)	1. 9,2-9,5 2. 4 mg/dm^3 3. 8 mg/dm^3 AmXK	pianowa (olej sosnowy)	[41] 1975
hydroksamian laurylowy lub kaprylowy lub mirystynowy wraz ksantogenianem amylowym	tlenki kobaltowo-miedziowe	1. naturalne 3. siarczkowanie	"	[41] 1975
benzoino-α-oksym 	chryzokola	1. 7,3-7,4 (66^0C) 2. 10^{-4}	pianowa n-amylowy alkohol	[10] 1965
benzoino- α-oksym wraz z ksantogenianami	chryzokola	1. 7-9 2. 30mg/dm^3 3. KAmX 25 mg/dm^3	pick up metoda	[42] 1975

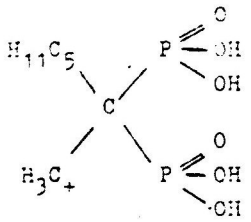
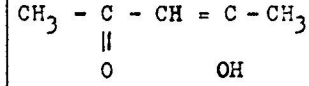
c.d. tabeli 1.

1	2	3	4	5
dwumetyloglioksym (w amoniaku) $CH_3 - C = N - OH$ / $CH_3 - C = N - OH$	nikielin (NiAS)	1. pow. pH 10 2. 0,1mg/dm^3 3. olej napędowy 0,5 mg/dm^3	flotacja emulsyjna	[44] 1971
8-hydroksychinolina w acetonie (1,33% 1 = r)	smitsonit $ZnCO_3$	1. 2-11 2. 0,17g/dm^3 3. olej napędowy 0,1 g/dm^3	emulsyjnej bez spieniacza	[46] 1973
- " -	cerusyt $PbCO_3$	1. 6,5-10,5 2. 0,33g/dm^3 3. olej napędowy 0,1 g/dm^3	emulsyjna, bez spieniacza	[46] 1973
- " -	smitsonit z mieszaniny z krzemionką	1. 7 2. 0,3 g/dm^3 3. 0,1 g/dm^3	emulsyjna + 0,001 g Aerofroth 65	[46] 1973
- " -	smitsonit z mieszaniny z wapieniem	"	"	[46] 1973
8-hydroksychinolina w benzynie	cerusyt z mieszaniny z krzemionką	"	"	[46] 1973
- " -	cerusyt z mieszaniny z wapniem	"	"	[46] 1973
- " -	minerały miedzi	1. 8 2. 7 kg/t 3. olej napędowy	emulsyjna	[46] 1973
8-hydroksychinolina w kwasie octowym i amoniaku	pirochlor	1. 4-10 2. 0,125 g/dm^3 3. 0,02g/dm^3 oleju napędowego	emulsyjna	[44] 1971
8-hydroksychinolina w alkoholu metylowym	chryzokola	1. 7-9 2. 30mg/dm^3 3. ksantogenian 25 mg/dm^3		[42] 1975

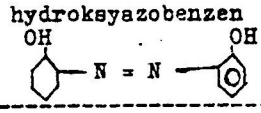
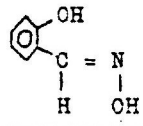
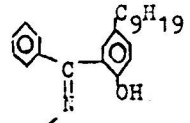
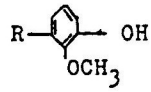
c.d. tabeli 1.

1	2	3	4	5
kupferon sól emonowa nitrofenylohydroksyloaminy  (1g w 3g hydroksyloaminy w 100 cm^3 wody)	uraninit	1. 1-4 2. 0,5g/dm^3 3. olej napędowy 0,1 g/dm^3	flotacja emulsyjna	[45] 1973
- " -	uraninit z mieszaniny z kwarcem (1;1)	1. 1 2. 0,5g/dm^3 3. olej napędowy 0,025-0,1 g/dm^3	flotacja emulsyjna	[45] 1973
- " -	hematyt	1. 1-9 2. 0,5 g/dm^3 3. 0,1 g/dm^3 (olej napędowy)	"	[45] 1973
- " -	uraninit z mieszaniny	1. 0 2. 0,373--0,5 g/dm^3 3. 0,1 g/dm^3 (olej napędowy)	"	[45] 1973
- " -	hematyt z mieszaniny	1. 8 2. 0,375 g/dm^3 3. olej napędowy 0,1 g/dm^3	"	[45] 1973
kwas α-hydroksyoktano 1,1 dwufosfonowy  (ODPA)	turmalin	1. 1-4 2. 10^{-3} M 3. spieniacz alkohol izooktylowy	flotacja pianowa	[19] 1977

c.d. tabeli 1.

1	2	3	4	5
- " -	kasyteryt SnO_2	1. 1-8,5 2. 10^{-3} 3. alk. izo-oktylowy	flotacja piancwa	[19] 1977
kwas α-aminoheksano 1,1 dwufosfonowy 	kasyteryt SnO_2	1. 1-5 2. 10^{-3} M 3. alk. izo-oktylowy	flotacja piancwe	[19] 1977
kwas izoheksylo-fosfonowy	kasyteryt		"	[57] 1968
kwas izoheksylofos-fonowy wraz olejanem sodowym	kasyteryt		"	[58] 1969
kwas fenylofosfonowy	kasyteryt		"	[59] 1973
6 - członowe chelaty				
aldehyd salicylowy	kasyteryt SnO_2	1. 1-7 2. 1-2 g/l	pianowe SWy	[48] 1975
aldehyd salicylowy	kasyteryt z rudy	1. pH = 7 2. 16g/2kg rudy 3. spienie =kolekto= 1;100	spieniacz	[49] 1975
Acetyloaceton 	melachit chryzokola	1. 9,25 2. 0,5 g/l 3. izooktan 0,14 g/l	flotacja emulsyjne	[52] 1977
- " -	cerusyt	"	"	[52]

c.d. tabeli 1.

1	2	3	4	5
hydroksyazobenzen 	cerusyt	"	"	[52] 1977
α-nitrozo-naftol w kwasie octowym	kobaltyn	1. poniżej pH 4-5 2. poniżej 0,02 g/l 3. poniżej 0,05 oleju	flotacja emulsyjna	[44] 1971
salicylaldoksym wraz z ksantogenianem	tlenki miedzi z rudy	1. pH naturalne (7)	pianowa (olej sosnowy)	[42] 1975
salicylaldoksym wraz ksantogenianem amylowym	chryzokola	1. 7-8 2. 25mg/dm^3 3. 30mg/dm^3	pick up metoda	[42] 1975
salicylaldoksym 	malachit $CuO \cdot CuCO_3$	1. poniżej pH 9		[52] 1977
2-hydroksy-5-nonybenzofenono oksym (w acetonie)  (izomer anty)	a) chryzokola b) kupryt Cu_2O	1. 5,5 i 10 2. powyżej 0,3 g/dm^3 przy pH 5,5-6,4	flotacja z N_2, bez spieniacza	[51] 1979
Smoły po suchej destylacji drewna, torfu, węgla brunat. zawierające eterowe pochodne fenoli np. pirokatechina i pirogalol  pirokatechina	minerały żelaza	1. naturalne 2. 1500 g/t	pianowa	[56] 1968

5. LITERATURA

[1] D.W. Fuerstenau, S. Raghavan, XIIth Intern. Mineral Processing Congress, Meeting 7, paper 6, Sao Paulo, 1977.

[2] D.W. Fuerstenau, Pradip, Fizykochemiczne problemy mineralurgii, Zeszyt 12, 1980, 3-21.

[3] H.L. Shergold, C. Mellgren, Trans. IMM, Section C, 70, C121, 1969.

[4] R.W. Smith, S. Akhtar, Flotation - A.M. Gaudin Memoriel Volume, Tom 1, M.C. Fuerstenau Edytor, AIMM, New York, 1976, 87-116.

[5] M.C. Fuerstenau, B.R, Palmer, Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume, Tom 1, M.C. Fuerstenau Edytor, AIMM, New York, 1976, 148--196.

[6] C.Du Rietz, Intern. Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975, Instituto di Arte Mineraria, 375-403.

[7] G.W. Poling, Flotation, A.M. Gaudin Mem. Vol. 1, M.C. Fuerstenau Ed. AIMM, New York, 1976, 334-363.

[8] I.A. Kakovskij, V.M. Araszkiewicz, VIIIth Intern. Mineral Congress, 1968, Leningrad, tom II, Mechanobr. Leningrad 1969, 300-314.

[9] J. Lekki, Fizykochemiczne podstawy flotowalności minerałów siarczkowych, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metal. Pierw. Rzadkich. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1979, 1-112.

[10] S. Chander, D.W. Fuerstenau, XIth Inter. Min. Proc. Congr., Cagliari, 1975, Instituto di Arte Minerarie, 584-604.

[11] R.M. Manser, Handbook of Silicate Flotation, Warren Spring Laboratory, England, 1975.

[12] T. Lipiec, Z.S. Szmal, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Warszawa 1972, PZWL, 109-116

[13] L.G. Sillen, A.E. Martell (Edytorzy), Stability constents metal-ion complex, Special Publication No 17, 1964, oraz Suplement No. 1; Special Publication No 25, 1971. The Chemical Society, London.

[14] C.C. DeWitt. Von F. Batchelder, J. Am. Chem. Soc. 61, 1939, 1247--1249.

[15] C.C. DeWitt, Von F. Batcheleder, J. Am. Chem. Soc. 61, 1939, 1250.

[16] A.C. Vivian, Mining Megazine, 36, 1927, 348-351.

[17] H. Erlenmeyer, J. Von Steiger, W. Theilhermer, Hel. Chemica Acta 25, 1942, 241-245.

[18] F. Umland, A. Janssen, D. Thierig, G. Wünsch, Kompleksnyje sojedinienia w analiticeskoj chimii, Teoria i praktika primienienia, Izd. Mir, Moskva 1975.

[19] M.I. Polkin, E.V. Adanov, A.V. Kurkov, I.S. Vetrov, G.S. Berger XIIth Intern. Mineral Processing Congress, Special Publication, Vol II, Sao Paulo 1977, 53-72.

[20] S.I. Polkin, E.W. Adamov, A.B. Kurkov, Ju. A. Sjasin, Izv. VUZ, Cvietnaja Metalurgia, 5, 1975, 3-6.
[21] J. Wójtowicz, R. Bortel, B. Seweryński, N. Kubacz, J. Gramała, XIIIth Intern. Mineral Processing Congress, Warszawa 1979, Treatment of iron-titanium ores; round table seminar, J. Laskowski Edytor, PWN - Wrocław, 1979, 223-240.
[22] J.E. Roses, G.W. Poling, Proceedinga XIth Intern. Mineral Processing Congress, Special Volume, Cagliari, 1975, s. 73-98.
[23] J.W. Scott, G.W. Poling, Can. Met. Quert, 12, 1973, 1-8.
[24] J. Pöpperle, Verfahren zur schwimmaufberetung von erzen D.R. Patent No 700 735 ; 1940.
[25] H.D. Peterson, M.C. Fuerstenau, R.S. Rickard and J.D. Miller, Trans AIME/SME, 232, 1965, 388-392.
[26] M.C. Fuerstenau, R.W. Harper, J.D. Miller, Trans. AIME/SME, 247, 1970, 69-73.
[27] M.C. Fuerstenau, H.D. Peterson, Flotation method for the recovery of minerals, U.S. Patent, No 3, 438, 494, 1969,
[28] S. Raghavan, D.W. Fuerstenau, AIChE Symposium Series, Volume 9, Nr 150, 1975, 59-67.
[29] S. Raghavan, D.W. Fuerstenau, Colloid Interface Sci. 50, nr 2, 1975, 319-330.
[30] O.S. Bogdanov, Y.I. Yeropkin, T.E. Koltunova, N.E. Shtchukina, Xth Intern. Mineral Processing Congress, 1973, The institution of Mining and Metallurgy, London 1974, 553-564.
[31] T.E. Koltunova, Obogašč. Rud, 15, nr 6, 1970, 11-6.
[32] Yu.I. Eropkin, A.I. Kakorin, Obogašč. Rud, 17, nr 3, 1972, 7-10.
[33] V.S. Salikov, et al. Obogašč. Rud, 13, nr 5 1968, 6-9.
[34] S.I. Gorlovskii et al. In Proc. 8th Int. Mineral Processing Congress Leningrad, Institute Mekhanobr, 1968, preprit D-3, 9.
[35] S.I. Gorlovskii et al., Patent rosyjski nr 135 431 oraz 135 841, 1961.
[36] V.G. Streltsyn, N.P. Khobotova, Patent rosyjski nr 234 270, 1969.
[37] S.I. Polkin, E.W. Adamow, K.M. Paj, O.B. Linnik, Izv. Vyz. Učeb. Zaviad., Cwiet. Metal. Nr 5, 1974, 3-10.
[38] A. Rosenbaum, Freiberger Forschungshefte, Freiberg, A 455, 1969.
[39] B.R. Palmer, B. Gutierrez, M.C. Fuerstenau, Trans. AIME, 258, 1975, 257-263.
[40] J. Eisenlauer, E. Matijević, J. Colloid Interface Sci., 75, no 1., 1980, 199-211.
[41] L. Evrard, J. DeCuyper, XIth Intern. Mineral Processing Congress, Cagliari 1975, Paper 24.

[42] S. Mukai, T. Wakamatsu, XIth Interm. Mineral Processing Congress, Cagliari 1975, paper 25.
[43] J. Laskowski, J. Drzymała, Badanie procesu flotacji z nowym typem odczynników chelatujących, Raport nr 71, Instytut Chemii Nieorganicznej Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1975.
[44] L. Usoni, G. Rinelli, A. M. Marabini. Annual meeting of AIME, New York, 1971.
[45] A.M. Marabini, G. Rinelli, Trans. IMM, Section C, 82, 1973, C225.
[46] G. Rinelli, A.M. Marabini, Xth Internal. Mineral Processing Congress, 1973, The Institution of Mining end Metalurgy, London 1974, 493-521.
[47] G. Rinelli, A.M. Marabini, C. Abbruzzese, XIIth Intern. Mineral Processing Congress, Special Publication, Vol II, Sao Paulo, 1977, 110-128.
[48] A.M. Marabini, Trans. IMM, Section C, 84, 1975, C77-78.
[49] G. Rinelli, A.M. Marabini, V. Alesse, Flotation, A.M. Gaudin memorial volume, M.C. Puerstenau Edytor. New York AIME, 1976, 549-560.
[50] A.M. Marabini, Trans. IMM, Section C, 87, 1978, C76-78.
[51] D.R. Nagaraj, P. Somasunderan, Recent Developmente in Separation Science, N.N.Li, J.S. Dranoff, J.S. Schulz, P. Somasunderan Edytorzy, CRC Press, Vol 5, 1979, Chapter 7, 81-93.
[52] G. Barbery, J.L. Cecile, V. Plichon, XIIth Intern. Mineral Processing Congress, Special Publication, Vol. II., Sao Paulo, 1977, 19-34.
[53] A. Wershawsky, A review Minerals Science Engng. Vol 5, No 1, 1973, 36.
[54] E.J. Mahne, T.A. Pinfold, J. Appl. Chem, 18, 1968, 52.
[55] G. Rinelli, A.M. Marabini, XIIIth Intern. Mineral Procesing Congress, Warszawa 1979, Preprints of papers, Vol 1, 303-340.
[56] M.M. Sorokin, W.A. Glembocki, Issledovanie deistva flotacjonnych reagentov, Izd. Nauka. Moskva 1968, 14-24.
[57] D.N. Collins i współ. Trens. Instn. Min. Metall. Sec. C. 77 1968, C1-13.
[58] C.T. Hollick. British Patent 1. 249. 008. 1969.
[59] A.G. Moncrieff, F.D.L. Noakes, D.A. Viljoen, J.M. Devey, G.N. Baulter, XIth Intern. Mineral Proc. Congress, London, 1973, 565-592.
[60] A.D. Buckland, C.H. Rochester, S.A. Topham, J. C. S. Faraday I, 1980, 302-313.

[61] R.M. Cornell, P.W. Schindler, Colloid and Polymer Sci., 258, 1171-1175 (1980).
[62] R.L. Parfitt, V.C. Farmer, J.D. Russell, J. Soil Sci., 1977, 28,29.
[63] R.L. Parfitt, J.D. Russell, J. Soil Sci., 1977, 28, 297.
[64] A. Werner, Novyje Vossrenia w obłasti nieorganiceskoj chimi, ONTI, CHIMTEORET, L. 1936.
[65] M.M. Sorokin, Pererabotka mineralnogo syria, Izdat. Nauka, Moskva 1976.

CHELATING COMPOUNDS AS FLOTATION REAGENTS

The paper contains a literature survay on application of chelating agents for flotation of minerals. The main problems encountered in flotation with chelating agents have been described. The basic rules governing flotation of minerals with the use of chelating collectors have been presented.