

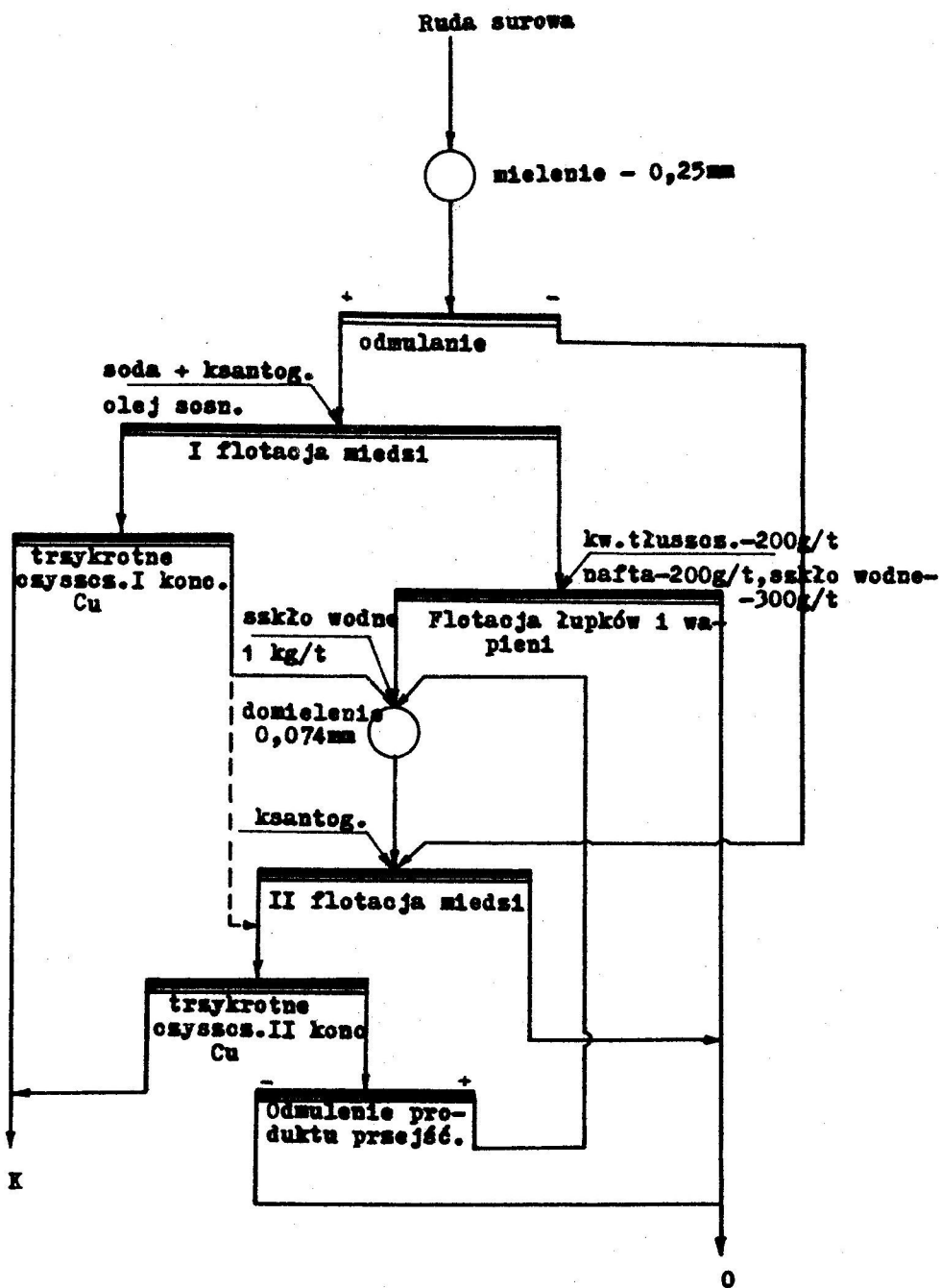
Mgr Janusz Wójtowicz

Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice

Depresja kalcytu zaktywowanego kwasem oleinowym
w warunkach flotacji węglanowych rud miedzi

Rudy miedzi kilku rejonów Lubińsko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego składają się z okruszczowanych piaskowców, wapieni i łupków ilasto-bitumicznych. Skały te w procesie flotacji zachowują się odmiennie i z punktu widzenia wzbogacania najkorzystniej byłoby przerabiać je oddzielnie, a w każdym razie nie przerabiać piaskowców z pozostałymi typami rud. Piaskowce składają się z ziarn kwarcu o uziarnieniu - 0,3 mm, które spojone są lepiszczem węglanowym. Minerale miedzi znajdują się wyłącznie w lepiszczu, natomiast ziarna kwarcu są płonne. Dzięki temu, wzbogacanie takiej rudy nie nastręcza większych trudności. Stopień zmielenia powinien zapewnić uwolnienie od lepiszcza ziarn kwarcu bez konieczności ich rozdrabniania. W ten sposób minerale miedzi zostają także uwolnione i łatwo podlegają flotacji. Łupki i wapienie okruszczowane są odmiennie. Minerale miedzi rozsiane są w całej skale w postaci drobnych wprysnięć. Zmusza to do bardzo drobnego mielenia rudy (poniżej 0,074 mm) w układach wielostadialnych.

Wspólne przerabianie piaskowców z pozostałymi rudami, zmusza do zachowania wielostadialnego schematu mielenia i flotacji, z końcowym zmieleniem takim, jakie jest wymagane dla wapieni i łupków ponieważ skały te zawierają z reguły więcej miedzi od piaskowca. W ten sposób płonne ziarna kwarcu z konieczności zostają także zmielone. Biorąc pod uwagę, że udział piaskowca w rudzie wynosi ok. 70%, koszty ponoszone na zbędne w zasadzie mielenie ziarn kwarcu są znaczne. Ze względów górniczych wy-



Rys. 1

kluczona jest selektywna eksploatacja rud. Dlatego wyłoniło się zagadnienie opracowania takiej metody wzbogacania, która doprowadzi do oddzielnego przerabiania piaskowców i pozostałych rud.

Zwrócono przy tym uwagę na możliwość flotacyjnego oddzielenia skał węglanowych (łupków i wapieni) od piaskowców. Możliwość ta pozwoliła opracować nową metodę flotacji rud miedzi składających się z mieszaniny skał piaskowcowych i drobnoprzysiętych skał węglanowych. Zastosowano przy tym pośrednią flotację zrostów i wyprysnięcie minerałów miedzi w skałach wapiennych.

Zasada tej metody jest następująca (schemat rys. 1): Rudę miele się w pierwszym stadium do uziarnienia - 0,25 mm. Piaskowce rozmielają się do takiego uziarnienia bardzo łatwo, następuje tu uwolnienie ziarn kwarcu od lepiszcza, a ziarna kwarcu w większości nie ulegają rozdrobnieniu. Z tak zmielonej rudy odflotowuje się wszystkie uwolnione minerały miedzi. Z odpadów tej flotacji bez domielania odflotowuje się wszystkie ziarna łupków i wapieni.

Ziarna te zawierają wyprysnięcia minerałów miedzi. W odpadach pozostają płonne ziarna kwarcu, zawierające znikomą zawartość miedzi, stanowią one odpady końcowe.

Flotację wapieni i łupków prowadzi się przy użyciu kwasów tłuszczowych. Po tej operacji, do dalszej przeróbki pozostaje zaledwie ok. 30-40% całości rudy. Dalsza przeróbka ma na celu wydzielenie koncentratu miedzi z odflotowanej rudy łupkowo-wapiennej. Aby to osiągnąć niezbędne jest domielanie rudy oraz usunięcie zbierającego działania kwasów tłuszczowych użytych do uprzedniej flotacji. Depresję zhydrofobizowanych łupków i wapieni osiąga się przez dodatek do domielania odpowiedniej ilości szkła wodnego, ewentualnie łącznie z sześciometafosforanem sodu i węglem aktywnym. Po domielaniu i depresji przeprowadza się flotację minerałów miedzi z dodatkiem ksantogenianu i ewentualnie środka pianotwórczego.

Zakres badań

Ponieważ w całej technologii najtrudniejszą operacją okazała się depresja płonnych składników węglanowych zagadnieniu temu poświęcono szczególną uwagę.

Znajomość mechanizmu sorpcji kwasu tłuszczowego mogła niewątpliwie ułatwić dobór właściwych warunków depresji.

O ile mechanizm adsorpcji kwasów tłuszczowych na minerałach węglanowych został dosyć obszernie zbadany (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) i wiadomo, że dla zapewnienia efektywnej flotacji niezbędna jest chemisorpcja zbieracza, to mechanizm depresji minerałów węglanowych i glinokrzemianowych zhydrofobizowanych kwasami tłuszczowymi pozostaje niejasny. Depresja taka może nastąpić przez:

- a) desorpcję zbieracza do roztworu lub na świeże powierzchnie minerałów,
- b) zaadsorbowanie się obok kwasu tłuszczowego, depresora (geli kwasu krzemowego) i nadanie przez to hydrofilnych własności powierzchni minerału (8, 9, 10),
- c) związanie zaadsorbowanego zbieracza lub też rozłożenie produktu chemisorpcji zbieracza i wytworzenie związków lub kompleksów nie posiadających zdolności hydrofobizowania powierzchni minerałów.

W niniejszej pracy starano się ustalić, mechanizm depresji kalcytu, uprzednio zhydrofobizowanego kwasem olejowym przebadano więc:

- a) desorpcję oleinianu, z powierzchni kalcytu wobec różnych stężeń szkła wodnego,
- b) adsorpcję krzemu z roztworu szkła wodnego przez kalcyt zaktywowany kwasem oleinowym,
- c) desorpcję zbieracza przez świeżo wprowadzony kalcyt w obecności szkła wodnego,
- d) zmianę stosunku oleinianu do wapnia w ekstrakcie chloroformowym z kalcytu potraktowanego uprzednio roztworem wodnym oleinianu wobec różnych stężeń szkła wodnego.

Zakres badań nie obejmował mechanizmu adsorpcji oleinianu na kalcycie, jednak dla zapewnienia właściwych warunków badań depresji niezbędne było ustalenie warunków adsorpcji. W tym celu określano izotermę i kinetykę adsorpcji oleinianu w kalcycie.

Metoda badań

Pomiary adsorpcji i depresji wykonano na naturalnym kalcycie krystalicznym, frakcji ziarnowej 0,1 - 0,2 mm.

Pomiary te wykonane w warunkach statycznych tzn. określoną odważkę kalcytu (3 lub 5 g) zalewano roztworem oleinianu ew. szkła wodnego mieszano przez 30 minut następnie odwirowywano kalcyt od roztworu, po czym oznaczano zawartości potrzebnych składników.

Zawartość kwasu oleinowego w roztworach oznaczono metodą spektrofotometryczną. Kwas oleinowy z roztworu ekstrahowano chloroformem gdzie oznaczono go metodą Duncombe [11]. Metoda ta polega na stechiometrycznym związaniu kwasu karboksylowego z miedzią przy pomocy odczynnika Iwayamy (kompleks miedzi z trójetanolaminą) i następnym związaniu tej miedzi w barwny dwutiokarbaminian miedzi. Zaadsorbowany na kalcycie oleinian oznaczono w podobny sposób, po całkowitym rozpuszczeniu kalcytu w kwasie solnym z dodatkiem kwasu o-fosforowego.

Oznaczenie zawartości krzemianu w roztworach wodnych wykonano metodą fotometryczną wykorzystując barwny kompleks z molibdenianem. Zawartości wapnia w chloroformowych ekstraktach oznaczono metodą fotometrii płomieniowej, po odparowaniu chloroformu.

Zawsze przy tym wykonywano ślepą próbę w celu uniknięcia błędów mogących wyniknąć z obecności wapnia w stosowanych odczynnikach lub z rozpuszczenia się w nich wapnia z kalcytu.

Oznaczenie adsorpcji oleinianu na kalcycie

Dla właściwego wyboru warunków depresji oleinianu z kalcytu niezbędne było ustalenie warunków adsorpcji; w tym celu o-

znaczono izotermę adsorpcji i jej kinetykę. Izoterma adsorpcji przedstawiona jest na rys. 2 w dwóch wersjach w zależności od początkowego i końcowego stężenia oleinianu.

Można zauważyć charakterystyczne dla chemisorpcji załamanie krzywej. Badania depresji i desorpcji należało więc przeprowadzić tak aby stężenie oleinianu przy adsorpcji było wyższe od wymaganego stężenia gwarantującego chemisorpcję.

Rys. 3 przedstawia kinetykę adsorpcji w warunkach statycznych, przy powolnym mieszaniu kalcytu w roztworze oleinianu o stężeniu początkowym 5×10^{-4} m/l i stosunku kalcytu do roztworu 3:10.

Przedstawiony wykres kinetyki wskazuje, że po 30 minutowym czasie adsorpcji w przyjętych warunkach, można uznać proces za zakończony. Interesującym zjawiskiem stwierdzonym w tym przypadku jest stały spadek pH roztworu w czasie adsorpcji oleinianu. Ponieważ nie stwierdzono, podobnego spadku w trakcie mieszania kalcytu w zalkalizowanej wodzie nie zawierającej oleinianu, można przypuszczać iż jony wodorotlenowe uczestniczą w jakiś sposób w reakcji oleinianu z powierzchnią kalcytu.

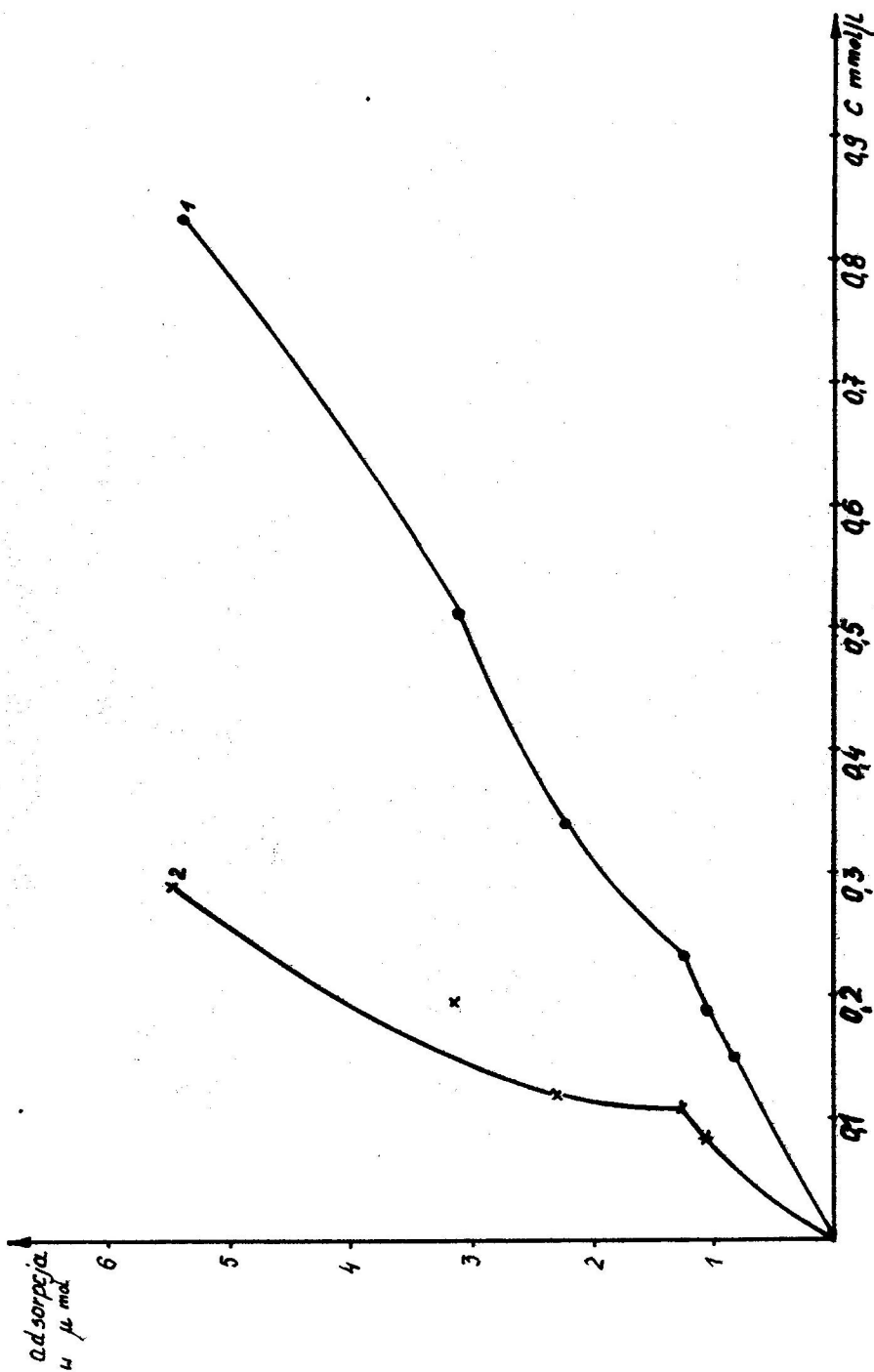
Badania zależności adsorpcji od pH roztworu wykazały, że pH w zakresie 8-11 nie ma widocznego wpływu na wielkość adsorpcji.

Badanie adsorpcji krzemianu na kalcycie

Adsorpcję krzemianu na kalcycie uprzednio potraktowanym oleinianem badano w zależności od pH roztworu przy stałym stężeniu krzemianu oraz w zależności od stężenia krzemianu przy stałym pH=9. Zależność adsorpcji krzemianu od pH ilustruje rys. 4. Krzywa nr 2 podaje wielkość zaadsorbowanego kwasu oleinowego.

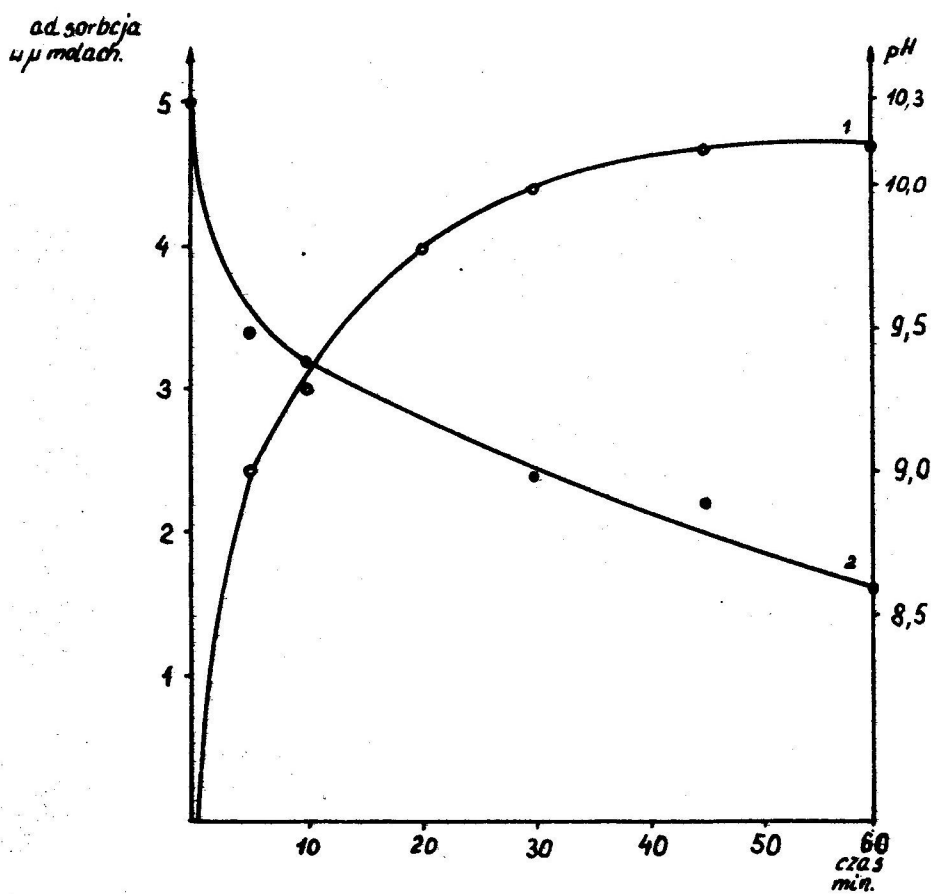
Można stwierdzić iż ilość zaadsorbowanego zbieracza praktycznie nie ulega zmianie. Adsorpcja krzemianu jest maksymalna przy pH 9. W próbach flotacji stwierdzono, że przy tej wartości pH jest najskuteczniejsza depresja wapienia [12].

Izoterma adsorpcji krzemianu przy pH 9 przedstawiona jest na rys. nr 6 jako krzywa nr 3.

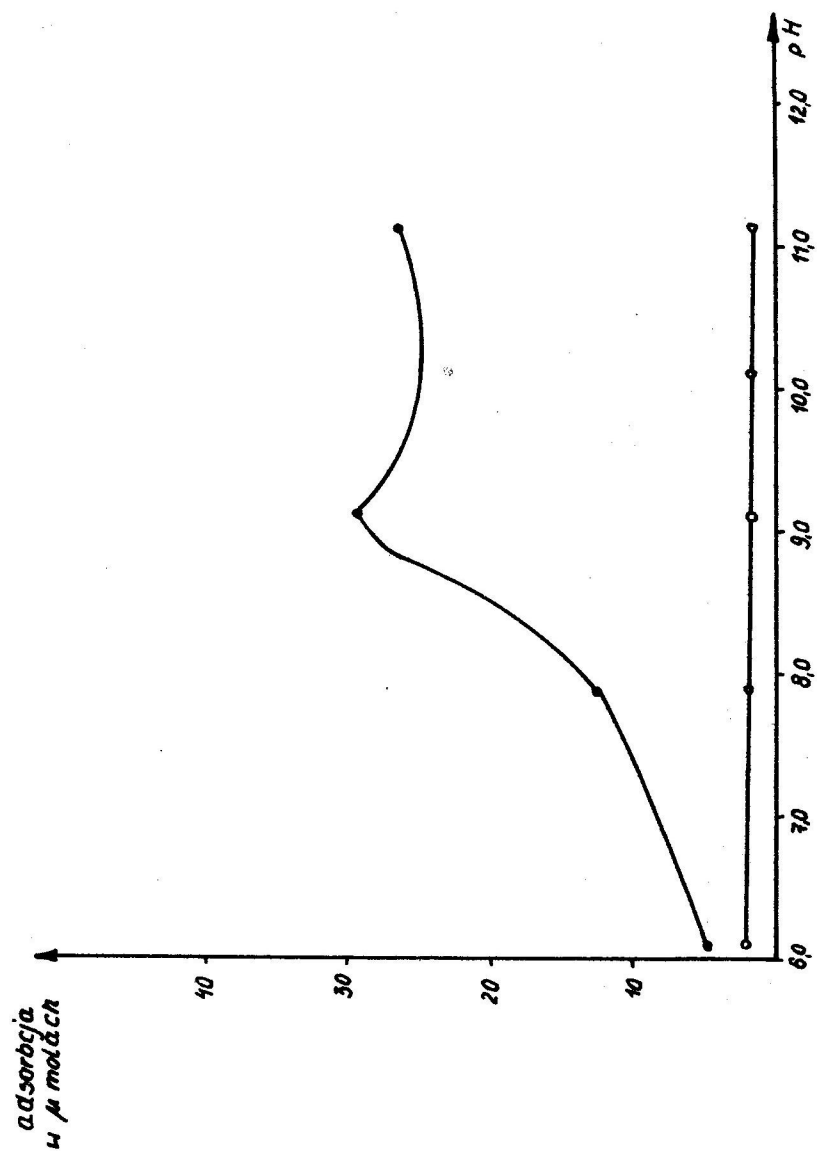


Rys. 2. Izotermy adsorpcji oleinianu na kalcycie

1 - adsorpcja w zależności od stężenia początkowego, 2 - adsorpcja w zależności od stężenia końcowego



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji oleinianu
1 - adsorpcja oleinianu, 2 - zmiana pH roztworu



Rys. 4. Zależność adsorpcji oleinianu i krzemianu od pH roztworu
1 - adsorpcja oleinianu, 2 - adsorpcja krzemianu

Przedstawione pomiary wykazują iż zaadsorbowany krzemian nie desorbuje oleinianu. Można przypuszczać, że hydrofilizuje on powierzchnię. Biorąc jednak pod uwagę wielkość tej adsorpcji w porównaniu z ilością zaadsorbowanego kwasu oleinowego (porównanie w jednostkach molowych) nie może mieć całkowitej pewności, że mechanizm desorpcji polega wyłącznie na adsorpcji krzemianu a przez to hydrofilizacji powierzchni.

Badanie desorpcji oleinianu roztworu szkła wodnego

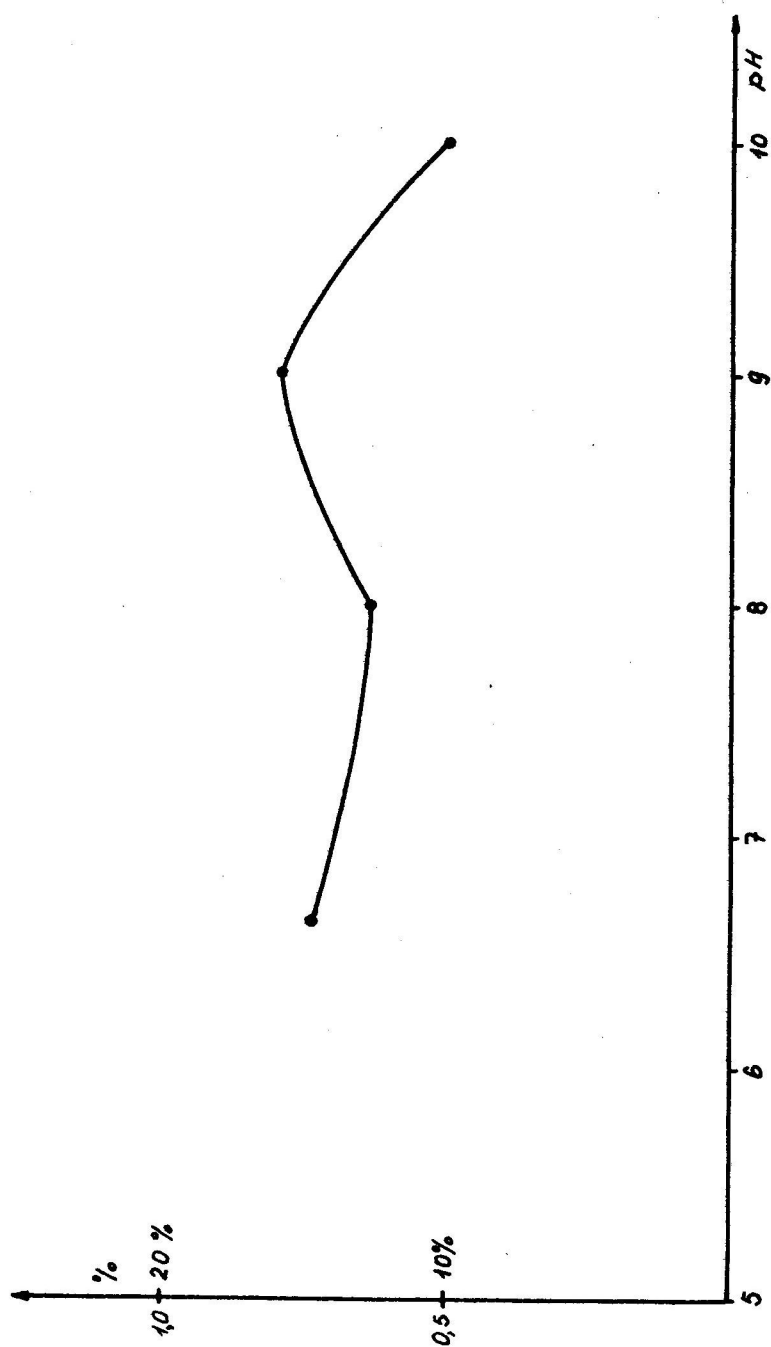
Oprócz wymienionych badań wykonano dodatkowo próby desorpcji oleinianu zaadsorbowanego na kalcycie przez przemycie kalcytu roztworami szkła wodnego o stężeniu 0,025 m/l o różnym pH. W roztworach po przemyciu oznaczono zawartość kwasu oleinowego. Ilość zdesorbowanego oleinianu ilustruje rysunek 5.

Można zauważyć, że i w tym przypadku desorpcja zbieracza jest nieznaczna i nie może być przyczyną skutecznej depresji.

Badanie desorpcji oleinianu świeżą powierzchnią kalcytu

W opracowanej metodzie flotacji następuje rozwinięcie powierzchni zhydrofobizowanej rudy węglanowej przez jej domielanie oraz przez dodatek innych produktów nie zaktywowanych kwasem tłuszczowym. Wskazany więc było zbadanie w jakim stopniu kwas tłuszczowy przechodzi na świeże powierzchnie i jaką rolę w tym odgrywa depresor tj. szkło wodne.

W tym celu wykonano badania w których do kalcytu o uziarnieniu 0,1 - 0,2 mm z zaadsorbowanym zbieraczem dodawano świeżego kalcytu o uziarnieniu 0,035 - 0,075 mm w roztworach wodnych o różnym stężeniu krzemianu. Po półgodzinnym mieszaniu i odsianiu dodanego kalcytu, oznaczono, ile kwasu oleinowego pozostało na pierwotnej próbce minerału. Zależność ilości pozostałego oleinianu od stężenia krzemianu ilustruje krzywa 2 na rysunku 6. Krzywa ta wykazuje iż krzemian ułatwia przemieszczanie się zbieracza na świeże powierzchnie. Fakt ten pozwala przypuszczać, iż szkło wodne rozkłada produkt chemisorpcji olei



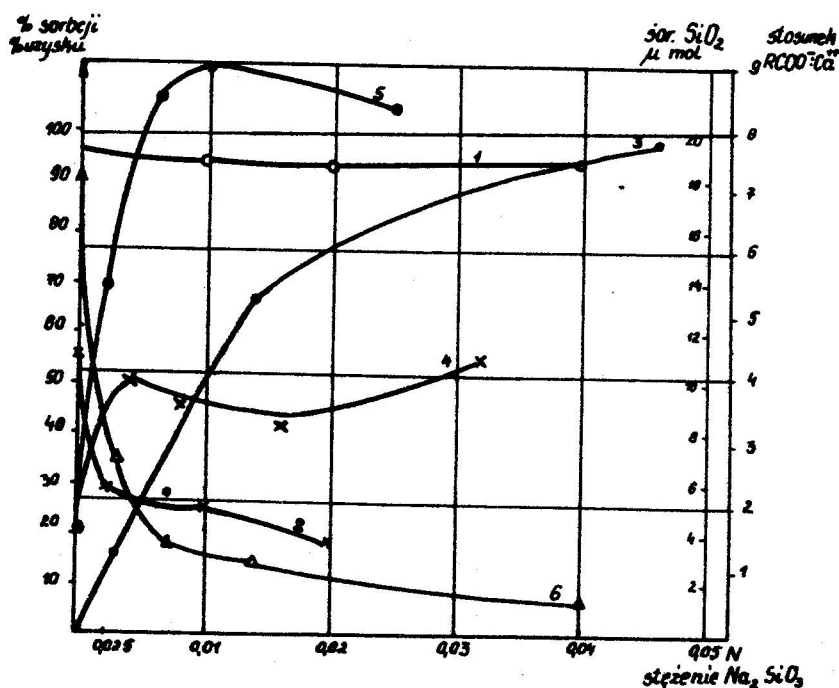
Rys. 5. Desorpcja oleinianu z kalcytu w 0,025 n roztworu krze-
mianu sodu

nianu z wydzielaniem kwasu w formie molekularnej lub jonowej, które to formy łatwiej mogą migrować na świeże powierzchnie niż produkt chemisorpcji.

Badanie składu produktów chemisorpcji oleinianu na kalcycie

Dla wyjaśnienia przypuszczenia o rozkładzie produktu chemisorpcji przez krzemian, przeprowadzono badania mające na celu ustalenie stosunku oleinianu do wapnia w zaadsorbowanych produktach, przy zmiennym stężeniu krzemianu.

W tym celu wykonano adsorpcję oleinianu na kalcycie wobec różnych stężeń krzemianu. Następnie po odwirowaniu roztworów próbki kalcytu wysuszono i przemyto chloroformem. W ekstrak-



Rys. 6. Flotowalność kalcytu i sorpcja na nim oleinianu i krzemianu w zależności od stężenia krzemianu sodu

1 - sorpcja oleinianu w % w zależności od stężenia krzemianu sodu, 2 - % pozostałego kwasu oleinowego na kalcycie po dodaniu świeżego kalcytu, 3 - sorpcja krzemianu sodu na kalcycie, 4 - zmiana stosunku $\text{RCOO}':\text{Ca}$ w zależności od stężenia krzemianu sodu (ekstrakt chloroformowy z kalcytu wysuszonego), 5 - zmiana stosunku $\text{RCOO}':\text{Ca}$ (ekstrakt chloroformowy) bezpośrednio po adsorpcji, 6 - wyniesienie kalcytu w % w zależności od stężenia krzemianu sodu

tach chloroformowych oznaczono zawartość oleinianu oraz wapnia. Wykonano przy tym ślełą próbę, w której kalcyt potraktowano roztworem szkła wodnego bez oleinianu, następnie po wysuszeniu przemyto chloroformem i oznaczono w nim zawartość wapnia. Do tej próby odnoszono oznaczenia wapnia pozostałych prób. Próby oznaczenia stosunku oleinianu do wapnia wykonano w dwóch wariantach:

1. Kalcyt po usunięciu roztworu a przed ekstrakcją chloroformem suszono przez kilka godzin na wolnym powietrzu;
2. Kalcyt po adsorpcji wysuszono w ciągu kilka minut przez odwirowanie go na bibule.

Zmiany stosunku oleinianu do wapnia w ekstraktach chloroformowych podają krzywe nr 4 i 5 na rys. 6.

Stwierdzono więc, że stosunek molowy oleinianu do wapnia zmienia się w zależności od stężenia krzemianu, którym był traktowany kalcyt w czasie adsorpcji zbieracza.

Zwraca przy tym uwagę fakt, że stosunek kwasu oleinowego do wapnia jest niższy w przypadku kiedy kalcyt po adsorpcji a przed ekstrakcją chloroformem był suszony przez parę godzin na powietrzu (krzywa 4) natomiast wyższy kiedy kalcyt przed ekstrakcją odwodniono szybko przez wirowanie na bibule (krzywa 5).

Po suszeniu, molarny stosunek obydwu składników wynosi 1:1 (pod nieobecność szkła wodnego), nie odpowiada to składowi mydła wapniowego i sugeruje, że produkt chemisorpcji ma inny skład. Opierając się na doniesieniach literatury [13] oraz na stwierdzeniu, że w czasie adsorpcji oleinianu na kalcycie, pH roztworu znacznie spada, można przypuszczać, że związek powstały w wyniku chemisorpcji oleinianu na kalcycie jest zasadowym oleinianem wapnia. Inny stosunek wapnia do oleinianu w ekstraktach z niesuszonego kalcytu można tłumaczyć tym, że nie cały kwas oleinowy zdążył przereagować i część jego zaadsorbowana jest w formie molekularnej.

Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają przypuszczać, że depresujące działanie szkła wodnego w przypadku kalcytu zhydrofobizowanego kwasem oleinowym polega przede wszystkim na cofnięciu chemisorpcji oleinianu do adsorpcji fizycznej.

Zbieracz zaadsorbowany w tej formie w mniejszym stopniu zhydrofobizuje powierzchnię, poza tym jest bardziej ruchliwy, może więc przejść na świeże powierzchnie minerału i częściowo do roztworu. Niezależnie od tego sposobu działania, krzemian osadza się na powierzchni kalcytu, co może powodować częściową hydrofilizację jego powierzchni.

LITERATURA

- [1] V. Hejl: Rudy nr 9, 1965, str. 294.
- [2] V. Hejl, P. Skriban: Rudy nr 11, 1965, str. 365.
- [3] V. Hejl, P. Skriban: Rudy nr 10, 1966, str. 358.
- [4] Froth Flotation 50-th Anniversary Vol. New York 1962.
- [5] W.I. Klassen, Mao-Czi-Fan: Cwietnyje Metaly nr 9, 1959, str. 11.
- [6] I.A. Wainszenkier, B.J. Chainman: Issledowanie diejstwa flotacjonnych reagentow. Trudy Inst. Mechanobr. t. 135, str. 182.
- [7] A.S. Peck, L.H. Raby, M.E. Wardsworth: Trans. Soc. Mining Engrs. AIME, t. 235, nr 2, 1966, str. 301.
Expres Inf. Obog. Pol. Iskop. Nr 7, 1967.
- [8] G.F. Sulikow, W.E. Potapienko: Obogaszczenie Rud nr 3, 1966, str. 15.
- [9] N.W. Filimow, I.F. Kuzkin: Izv. Wyższ.Ucz.Zaw. Cwietnaja Met, Nr 3, 1966, str. 19.

- [10] K.A. Nikiforow, K.A. Skobiejew: Izw. Wyższ. Ucz. Zaw. Cwietn. Met. nr 3, 1967, str. 17.
- [11] W.G. Duncombe: Biochem J. t. 88, nr 1, 1963, str. 7.
- [12] J. Wójtowicz: Sprawozdanie IMN nr 1212/I/67.
- [13] S. Venkatacholan, R. Mallikarjunan: J.appl.Chem. t 15, nr 12, 1965, str. 605.