

Mgr inż. S. SOBIERAJ
Doc. dr inż. J. ŁASKOWSKI
Katedra Przeróbki Mechanicznej Kopalni Pol. Śl.

FLOTACJA SPINELI CHROMOWYCH W ŚWIELE FIZYKOCHEMICZNYCH BADAŃ ICH WŁASNOŚCI. CZĘŚĆ I.

1. Wstęp

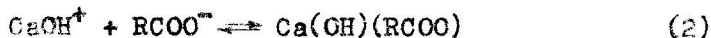
Ostatnie lata przynoszą dużo badań podstawowych, których celem jest poznanie mechanizmu działania odczynników w procesie flotacji. Ważną część tych publikacji stanowią badania mechanizmu adsorpcji odczynników. Poznanie tych procesów jest niezmiernie ważne dla opracowania nowych możliwości selektywnego rozdziału szczególnie minerałów występujących w ubogich rudach. Chodzi tu nie tylko o proces flotacji, badania takie zbliżają również moment rozwiązania zagadnienia selektywnej flokulacji.

Istnieje szereg publikacji, w których wykazuje się specjalną rolę wielowartościowych jonów aktywujących flotację przez tworzenie trudno rozpuszczalnych soli ze zbieraczem. Dopiero te związki posiadają specyficzne własności zbierające.

Do przykładów można tu zaliczyć aktywowanie jonami Ca^{+2} flotacji kwarcu kwasami tłuszczowymi. Stwierdzono jednak, że aktywacja ma miejsce tylko przy $\text{pH} > 9,5$ [1]. W takich warunkach część jonów Ca^{+2} występuje w roztworze w postaci produktów hydrolizy:



Kompleks taki daje ze zbieraczem:



i jego adsorpcja na kwarcu może zachodzić zgodnie z reakcją:



Analogiczne dowody na powstawanie w roztworze kompleksów zbieracza z jonami znaleziono przy badaniu flotacji berylu (BeO) wysokocząsteczkowymi sulfonianami [2]. Stwierdzono, że flotacja zachodziła tylko w wąskim zakresie pH 3,4 - 4. Przy stężeniu zbieracza $2 \cdot 10^{-5}$ mol/litr wprowadzenie jonów Fe^{+3} w ilości 3 mg/litr poprawiało flotację z $\varepsilon = 58\%$ do $\varepsilon = 100\%$ podczas gdy dodatek Ca^{+2} w ilości 4 mg/litr pogarszał flotację z $\varepsilon = 58\%$ do $\varepsilon = 2\%$. Zatem dobre własności flotacyjne w tych warunkach miały tylko pewne kompleksy tworzone przez produkty hydrolizy jonów Fe^{+3} (również Cr^{+3}). Analizując te związki autorzy cytowanej pracy doszli do przekonania, że dobre własności zbierające miały wyłącznie kompleksy $\text{Fe}(\text{RSO}_3)(\text{OH})$ i $\text{Fe}(\text{RSO}_3)(\text{OH})_2$. Nie ma tych własności $\text{Fe}(\text{RSO}_3)_3$.

Z kolei Steininger wykazał ostatnio, że tworzenie soli ksantogenianów miedzi, w pewnych pH wpływa depresująco na flotację sfalerytu [3]. Utrzymuje on, że powstający przy neutralnych pH $\text{Cu}(\text{OH})^+$ tworzy z jonem ksantogenowym kompleks $\text{Cu}(\text{OH})(\text{RCSS})$ posiadający własności depresujące we flotacji sfalerytu i pirytu. W świetle wcześniej diskutowanych prac M.C. Fuerstenau'a jest to niezmiernie ciekawa uwaga mogąca świadczyć o różnych mechanizmach adsorpcji zbieraczy na minerałach tlenkowych i siarczkowych.

Równocześnie, jak wiadomo, dla szeregu przypadków potwierdzono adsorpcję związków zbierających w elektrycznej warstwie podwójnej, tak jak to podał w swojej "hemi-micell" teorii D.W. Fuerstenau [4,5,6].

Dla pirytu potwierdzono powstawanie dwuksantogenu w procesie adsorpcji ksantogenianów [7]. Wcześniej Leja pokazał rolę wbudowywania się cząsteczek dwuksantogenu wśród cząsteczki np. ksantogenianu ołowiu na powierzchni galeny [8].

Dalsze wyjaśnienie - przykładowo tu podanych zagadnień - wymaga podejmowania specjalnych badań, również i z innymi układami.

Ciekawe możliwości dają minerały z grupy spineli o ogólnym wzorze chemicznym $\text{Me}^{+2}\text{Me}_2^{+3}\text{O}_4$, tym bardziej, że dotąd nie przeprowadzono jeszcze krytycznego porównania flotacyjnych

własności głównych minerałów tej grupy: chromitu $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ i magnetytu $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [9].

Badania wzbogacalności albańskiej rudy chromitowej prowadzone w Zakładzie Wzbogacania Kopalni Politechniki Śląskiej [10] początkowo dla Resortu Chemii, a obecnie dla Materiałów Ogniotrwałych pozwoliły na podjęcie badań podstawowych. Dla naszego kraju są one o tyle ważne, że Polska jest wiodącą w RWPG w produkcji związków chromu. Wymaga to opracowania metod wzbogacania rud importowanych głównie z Albanii, Kuby i ZSRR.

2. Flotacyjne własności chromitu i magnetytu

Bogate rudy chromowe występują w wielu krajach i dlatego zagadnienie wzbogacania rud tego typu nie miało wielkiego znaczenia przemysłowego. Literatura dotycząca tego zagadnienia była więc bardzo uboga. Sytuacja zaczyna ostatnio ulegać zmianie i wynika to z dążności do uruchomienia produkcji Cr również i w krajach posiadających ubogie złoża rud chromowych. Dlatego też w ostatnich latach ukazało się szereg publikacji, w tym również prace traktujące o flotacji chromitu [11,12,13]. Własności magnetytu są lepiej przebadane np. [14,15].

W pierwszym z cytowanych tu artykułów Sagheer [11] krytycznie odnosi się do możliwości flotacyjnego rozdziału chromitu od serpentynu, który zwykle jest minerałem towarzyszącym w rudzie. Pokazuje on mianowicie, że w trakcie mieszania rudy z wodą, do roztworu przechodzą pewne ilości jonów Ca, Mg i Fe nie mające wpływu na flotację serpentynu, depresujące jednak flotację chromitu. Flotacja chromitu przy użyciu olejanu sodu może dobrze zachodzić w roztworach kwaśnych i neutralnych. Wprowadzenie do badanego układu jonów Ca^{+2} , Mg^{+2} lub Fe^{+3} depresowało chromit szczególnie w roztworach alkalicznych, przy stężeniach Fe^{+3} powyżej 10 mg/litr i przy stężeniu olejanu sodu 25 mg/litr dla wszystkich pH przestawało zachodzić przytwierdzenie ziarn chromitu do pęcherzyków powietrza.

Bardzo ciekawie przedstawiają się publikacje autorów jugosłowiańskich [12,13]. Wykazali oni możliwość selektywnego rozdziału chromitu i magnetytu na drodze flotacji przy użyciu

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ jako odczynnika modyfikującego. Oba minerały charakteryzują się bardzo podobnymi własnościami flotacyjnymi i flotują równie dobrze przy użyciu kwasów tłuszczowych w roztworach kwaśnych i neutralnych aż do $\text{pH} = 9$. Po zastosowaniu soli glinu ($10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l) flotacja idzie dobrze również i przy $\text{pH} 9 - 11$. Wprowadzenie w roztworach alkalicznych również i depresora, skrobi, w ilości około 600 mg/l może prowadzić do depresji chromitu przy dobrej flotacji magnetytu. Te ciekawe wyniki skłoniły autorów do wysunięcia hipotezy, że jony Al^{+3} są jonami potencjałotwórczymi dla chromitu. Jednak biorąc pod uwagę pH przy którym prowadzono flotację, można przyjąć, że w roztworze występowały nie jony Al^{+3} lecz $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub H_2AlO_3^- .

W innej publikacji wykazano, że muły składników płonnych mogą być selektywnie flokulowane dodatkiem karboksymetylocelulozy bez zaburzeń w procesie flotacji chromitu olejem talowym [13].

Zagadnienie flotacyjnych własności magnetytu było badane częściej [15]. Ostatnio Glembocki [14] opublikował zdumiewający wynik, mianowicie podał on, że ze wszystkimi badanymi kwasami tłuszczowymi flotacja magnetytu przebiegała najlepiej przy $\text{pH} 6,5 - 7$ a przy tym podał, że potencjał zeta dla magnetytu ma właśnie dla $\text{pH} = 7$ wartość maksymalną - 80 mV. Wydaje się jednak, że jest to jakiś bliżej nieokreślony błąd pomiarowy, gdyż wszystko wskazuje na to, że ZPC dla magnetytu występuje właśnie w obszarze $\text{pH} 6,5 - 7$ i przy tych pH można się spodziewać minimalnych własności potencjału zeta. [16,17]. Potwierdzałyby to zresztą flotacyjne dane Glembockiego.

Przedstawione na podstawie danych literaturowych wyniki badań własności chromitu odsłaniają zagadnienia, które czekają na wyjaśnienie. Główne pytanie to mechanizm adsorpcji odczynników: adsorpcja jonów w warstwie podwójnej czy chemisorpcja neutralnych cząsteczek. Jeżeli ta ostatnia to jaka jest w tym rola np. jonów żelaza czy chromu, które mogą przechodzić z minerału do roztworu tworząc kompleksy ze zbieraczem a należy

przy tym pamiętać, że podczas gdy chromit zaliczany bywa do półprzewodników typu p to magnetyt wykazuje przewodnictwo elektronowe. Dopiero odpowiedź na te podstawowe pytania pozwoli znaleźć receptę na niedomogi proponowanych technologii wzbogacania minerałów z grupy spineli.

3. Badania własne

Metodyka pracy. Badania prowadzono na czystych minerałach wydzielonych z rudy chromitowej pochodzącej z Albanii, Kuby i ZSRR (Saranow).

Po skruszeniu rudy surowej do wielkości ziarna poniżej 5 mm wydzielono klasę ziarnową -0,2 mm, którą następnie wielokrotnie wzbogacano na stole koncentracyjnym. Koncentrat zmielono w młynku agatowym i wydzielono z niego klasy ziarnowe 0,2 - 0,075 mm i 0,075 - 0,033 mm, które z kolei myto wielokrotnie wodą destylowaną i suszono. Otrzymany w ten sposób czysty minerał nie jest zanieczyszczony żelazem pochodzącym z wykładziny młyna. Jako materiał porównawczy stosowano w badaniach magnetyt szwedzki.

Doświadczenia flotacyjne prowadzono używając minerału w klasie ziarnowej 0,2 - 0,075 mm.

Flotacje wykonywano w następujących urządzeniach:

- we flotowniku próżniowym, stosując 1 g naważki minerału i 40 ml roztworu zbieracza,
- we flotowniku subaeracyjnym, stosując naważkę 5 g minerału i 80 ml roztworu zbieracza (czas mieszania 5 min., czas flotacji 2 min.),
- we flotowniku typu Hallimonda, stosując naważkę 2 g minerału i 50 ml roztworu zbieracza. Czas mieszania 5 minut, przepływ powietrza przy stałym natężeniu 5 l/h.

Ilość wyflotowanego minerału podawano wykreślnie w funkcji czasu.

W pracy stosowano następujące zbieracze: olejan sodu, laurylian sodu i chlorowodorek dodecyloaminy w postaci roztworów o stężeniach 10^{-3} , 10^{-4} i 10^{-5} mol/l.

pH nastawiano przy pomocy NaOH oraz HCl o stężeniach 0,5 i 0,05 mol/l i mierzono dla każdej próby dwukrotnie po mieszanii i po zakończeniu flotacji. W przypadku różnicy nieprzekraczającej 0,2 pH wyciągano średnie arytmetyczne a przy większej różnicy flotację powtarzano. Pomiar pH wykonywano pehametrem typu "Ridan" skalowanym każdorazowo na roztwory buforowe.

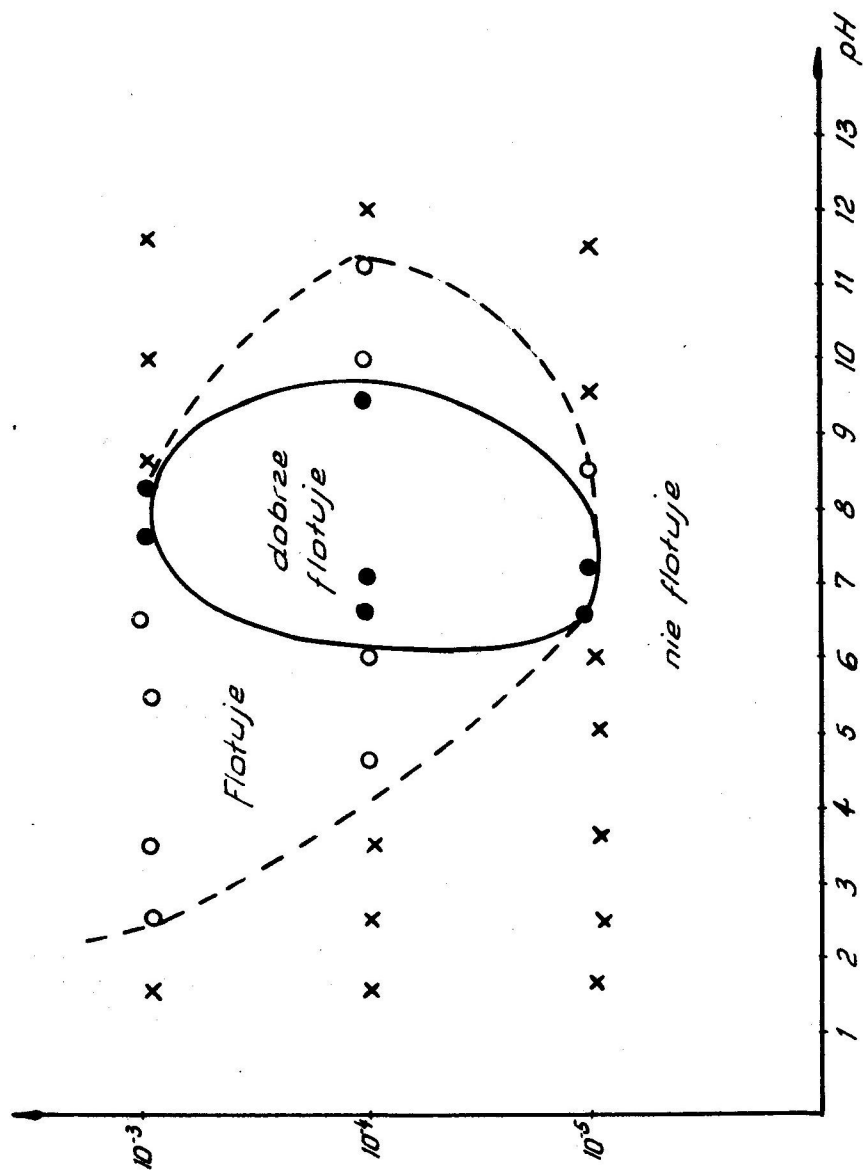
Pomiary ZPC wykonywano metodą opisaną przez Mulara i Roberta [18]. Do pomiarów tych używano klasę ziarnową 0,075 - 0,033 mm biorąc jednorazowo 2 g naważki, roztwory KCl w ilości 50 ml o stężeniu początkowym 10^{-2} n i o stężeniu końcowym 10^{-1} n. Do nastawiania pH początkowego używano KOH i HCl.

Wszystkie roztwory sporządzano z odczynników czda i z wody redestylowanej.

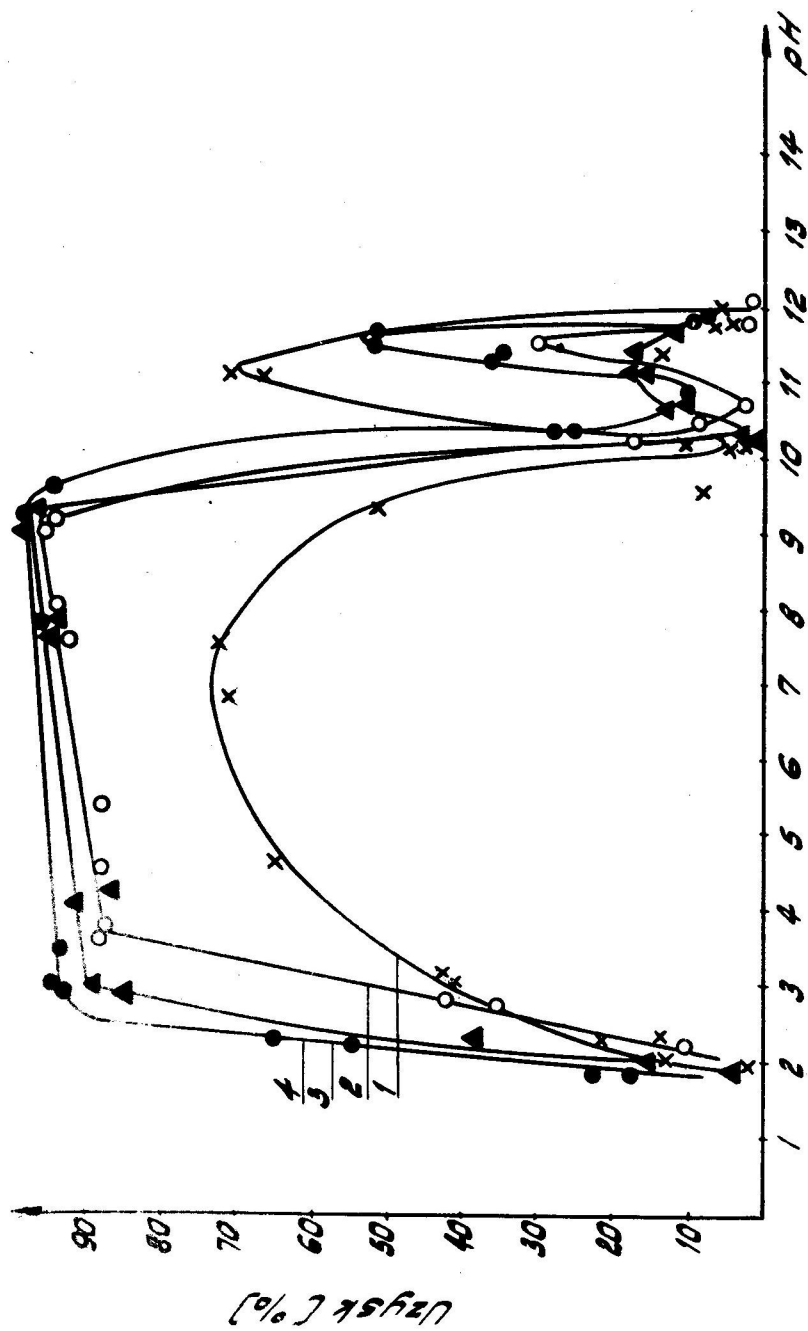
Wyniki. W pierwszym etapie pracy metodą flotacji próżniowej przebadano zakresy flotowalności (w funkcji pH oraz stężenia zbieracza) stosując chromit albański i olejan sodu (rys. 1). Najszerszy zakres flotowalności otrzymano dla stężenia 10^{-4} mol/l. Do dalszych badań wytypowano stężenia 10^{-4} i 10^{-5} mol/l gdyż w tych zakresach najbardziej są wyraźne różnice flotowalności.

W celu dokładniejszego przebadania zakresów flotowalności w funkcji pH wykonano serię flotacji w maszynie subaeracyjnej. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Wskazują one, że dla badanych minerałów istnieją dwa zakresy flotacyjne. Pierwszy od pH 2-3 do 9-10 i drugi w obszarze pH 10,5-11,5. Uwidaczniają się też pewne różnice uzysku flotacji dla poszczególnych minerałów szczególnie w zakresie alkalicznym.

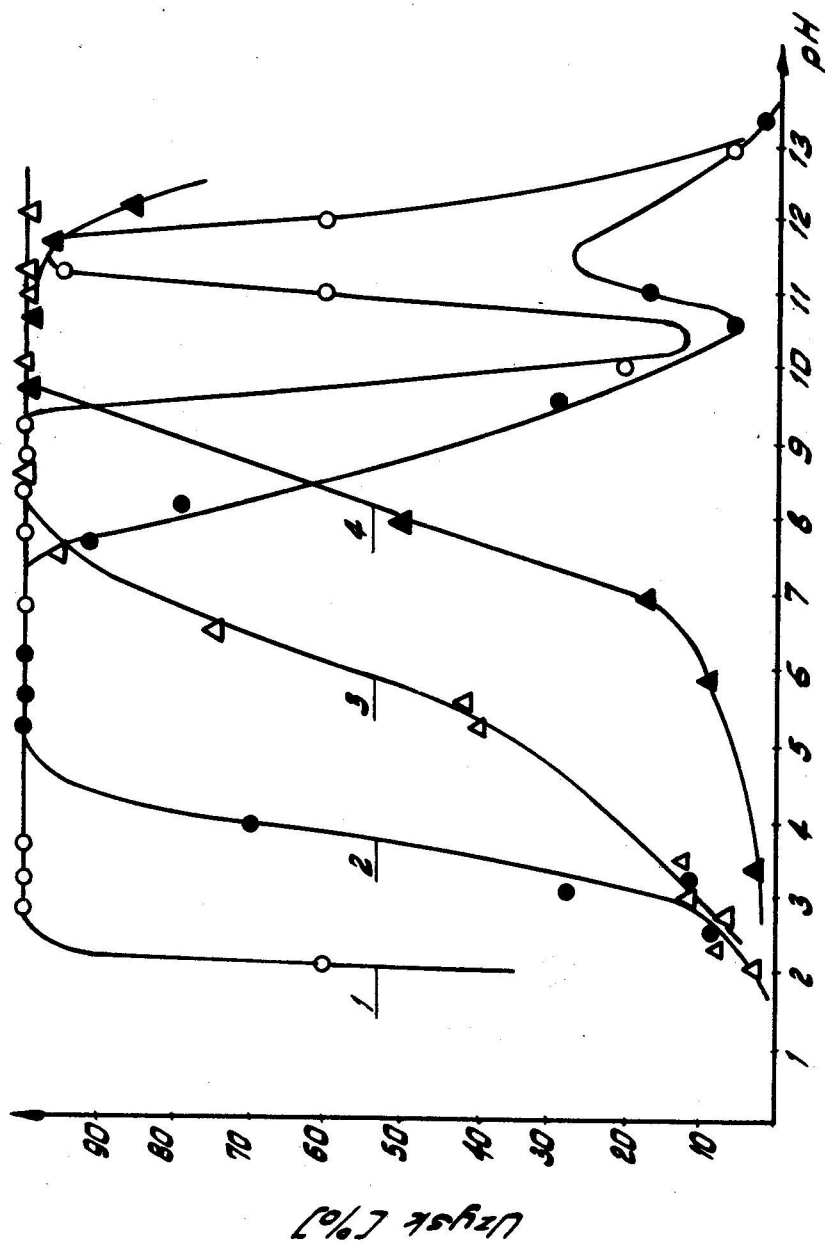
Dalsze próby prowadzono w mikroflotowniku Hallimonda - Fuerstenau a. Wybór tego urządzenia został podyktowany koniecznością śledzenia kinetyki procesu flotacji. Wyniki przedstawiono na rys. 3, 4, 5 i 6. Potwierdzają one istnienie dwóch zakresów flotacyjnych od pH 2-3 do 9-10 i 10,5 do 12 w przypadku stosowania olejanu sodu o stężeniu 10^{-4} mol/l. Przy stężeniu zbieracza 10^{-5} mol/l zakresy te ulegają znacznemu zawężeniu i wynoszą 3-4 do 8-9 pH w przypadku chromitów, a 3 do 6-7 pH dla magnetytu dla pierwszego obszaru flotacji. W drugim obszarze flotacji widać znaczne różnice we floto-



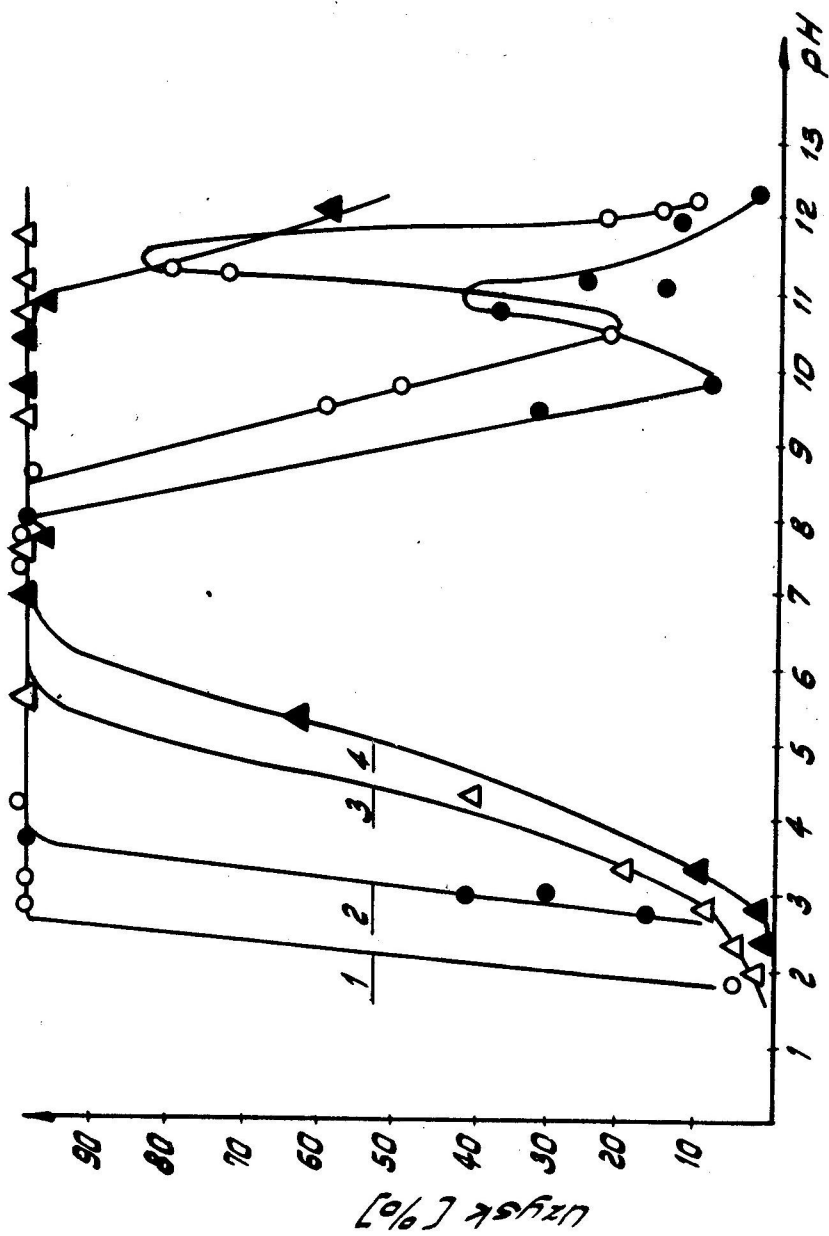
Rys. 1. Flotacja próżniowa. Chromit albański - olejan sodu



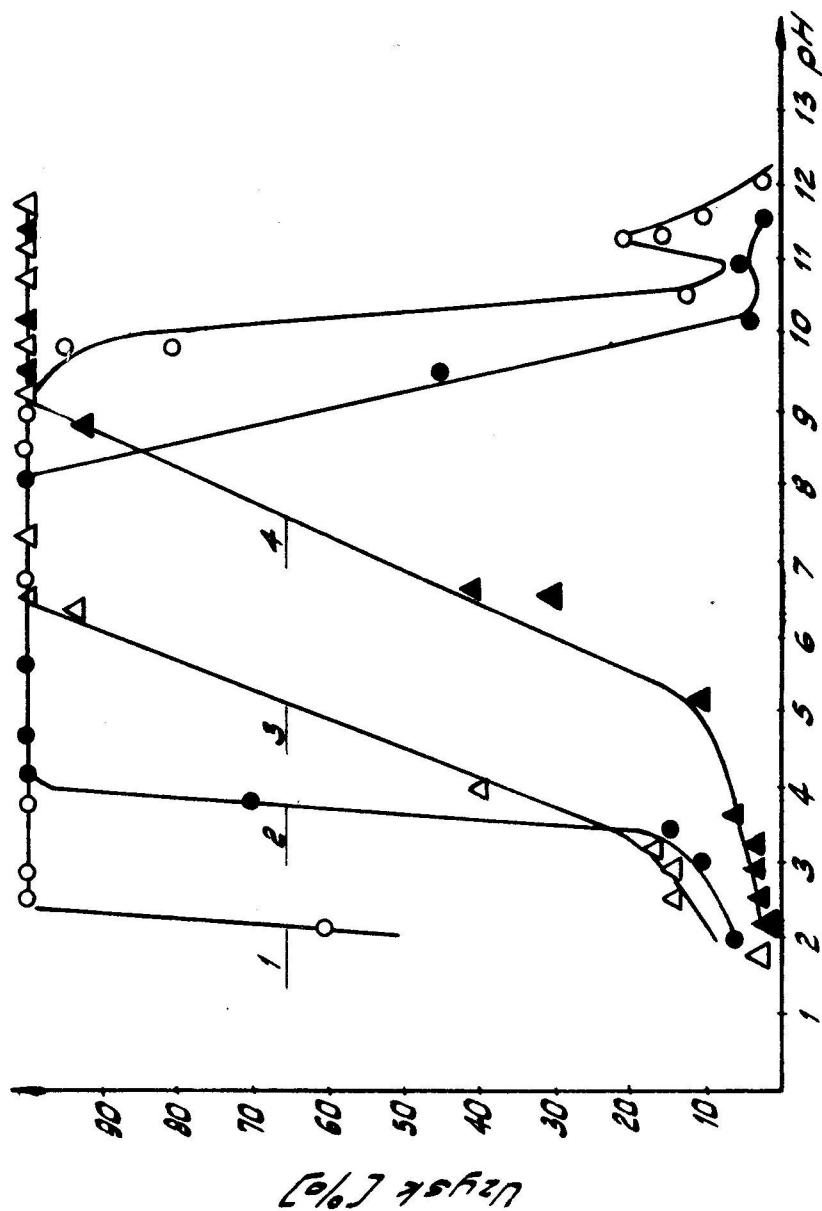
Rys. 2. Flotacja w maszynach subareacyjnych. Roztwór olejanu sodu 10^{-4} mol/l
 Krzywa 1 - chromit kubański, 2 - magnetyt, 3 - chromit saranowski, 4 - chromit albański



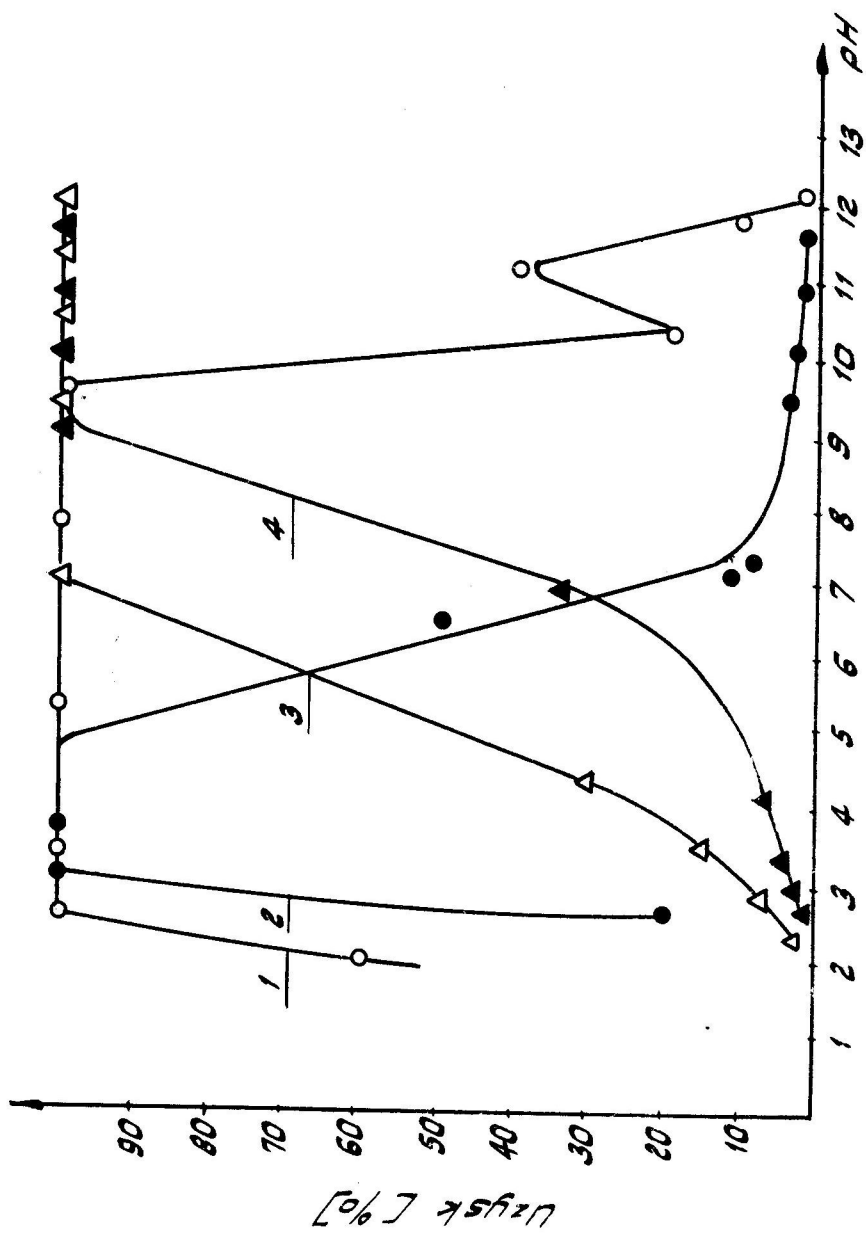
Rys. 3. Flotowalność chromitu albańskiego (flotownik typu Hallimonda)
 Krzywa 1 - olejnan sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, 2 - olejnan sodu $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, 3 - chlorowodorek dodecyloaminy $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, 4 - chlorowodorek dodecyloaminy $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$



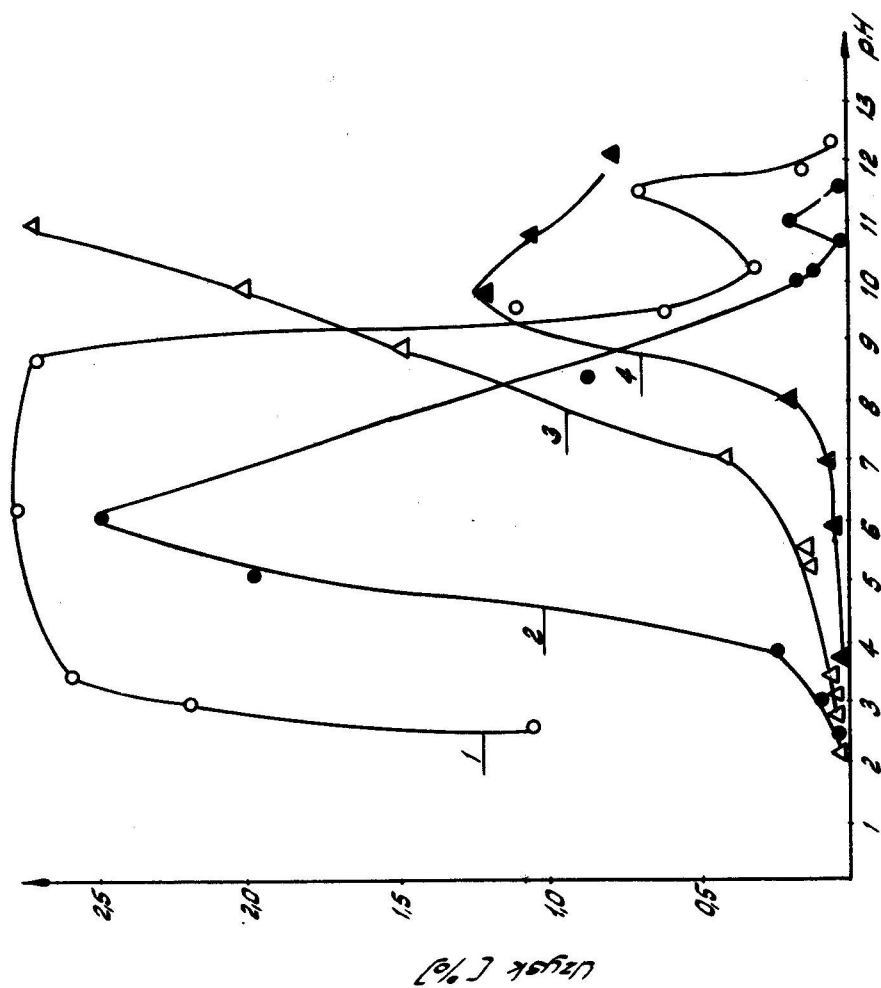
Rys. 4. Flotowalność chromitu kubańskiego - oznaczenia jak na rys. 3



Rys. 5. Flotowalność chromitu saranowskiego - oznaczenia jak na rys. 3



Rys. 6. Flotowalność magnetytu - oznaczenia jak na rys. 3



Rys. 7. Zależność początkowej szybkości flotacji chromitu albańskiego od pH roztworu.
Oznaczenia jak na rys. 3

walności poszczególnych minerałów. Najwyraźniej obszar ten da się zauważyć dla chromitu albańskiego i kubańskiego a dla chromitu saranowskiego i magnetytu jest mało wyraźny dla stężenia 10^{-4} a zanika przy stężeniu 10^{-5} mol/l.

Flotacja zbieraczem kationowym, chlorowodorkiem dodecyloaminy, przebiega dobrze przy pH większym od 6 dla stężenia 10^{-4} mol/l i 7-8 dla stężenia 10^{-5} mol/l.

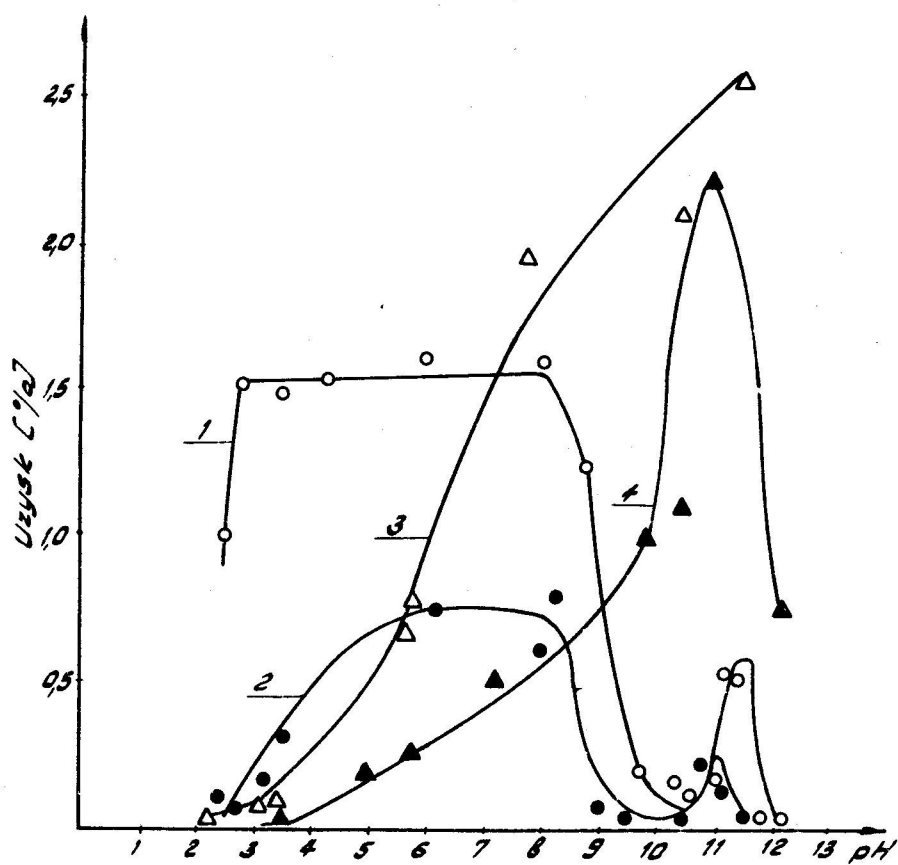
W celu uzyskania ostrzejszych charakterystyk flotacji sporządzono wykresy zależności początkowej szybkości flotacji od pH roztworu, $\frac{d\epsilon}{dt} = f(\text{pH})$ (rys. 6-10).

Aby odpowiedzieć na pytania jaka forma chemiczna zbieracza - cząsteczkowa czy jonowa - odpowiedzialna jest za flotację minerału, przeprowadzono pomiary punktu ładunku zerowego (ZPC) w funkcji pH metodą Mullara [18]. Wyniki powtarzalne otrzymywano stosując jako roztwór podstawowy KCl, który chemicznie nie reaguje z badanymi minerałami. Wyniki przedstawione na rys. 11 wskazują, że punkt izoelektryczny dla chromitów zawarty jest w zakresie pH 7-8, natomiast dla magnetytu występuje przy pH = 6,5.

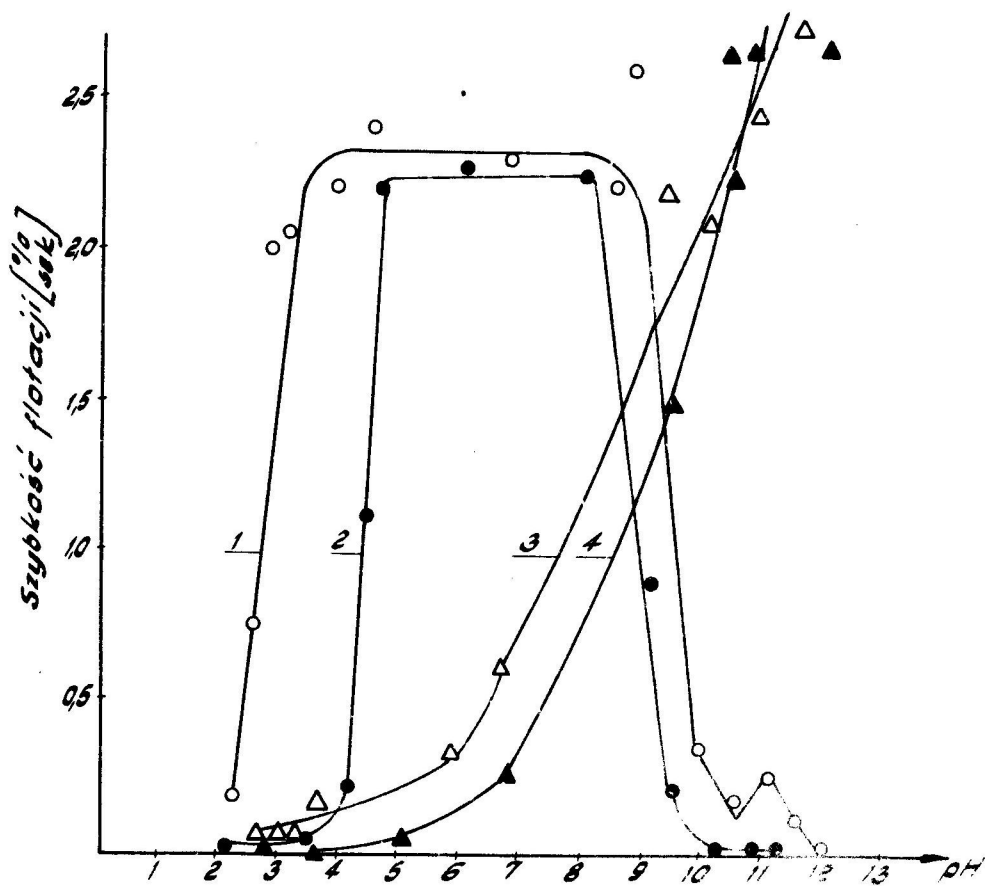
Potwierdzono zatem pomiary Iwasaki [5], który dla magnetytu otrzymał ZPC właśnie przy pH = 6,5. Z jednej strony jest to doskonały sprawdzian dla zastosowanej metody pomiarowej, z drugiej potwierdza wątpliwości co do wyników podanych przez Glembockiego [14].

W drugim etapie pracy przebadano wpływ jonów glinowych i żelazowych na flotację chromitów: albańskiego, kubańskiego oraz magnetytu. Wyniki przedstawiono na rys. 12-17. Doświadczenia flotacyjne prowadzono seriami wykonując równoległe flotacje porównawcze z samym zbieraczem oraz z dodatkiem glinu lub żelaza. Pomiary wykonano tylko dla stężenia zbieracza 10^{-4} mol/l, gdyż przy stężeniach mniejszych szybkość flotacji przy obecności jonów glinu i żelaza była bardzo mała.

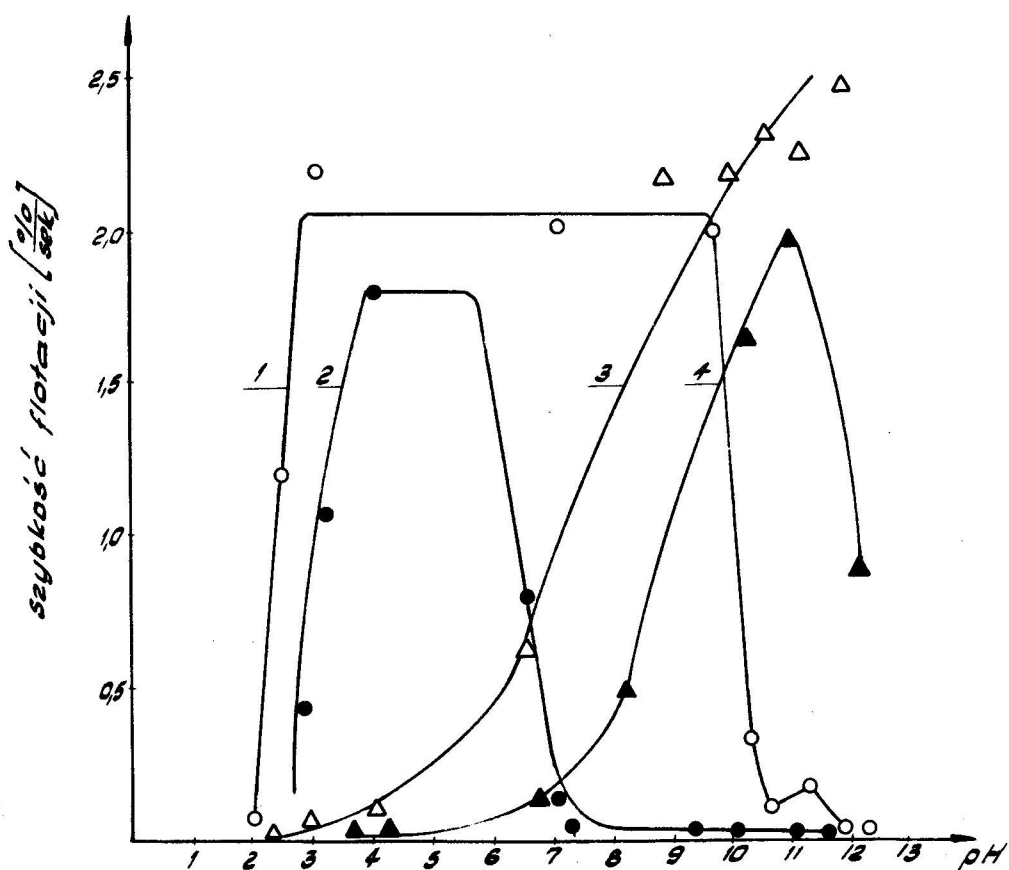
Stwierdzono, że obecność jonów żelaza nie wpływa w przypadku stosowania zbieracza anionowego na pierwszy zakres flotacyjny tj. w obszarze pH 2-3 do 10 lecz depresuje drugi zakres flotacyjny tj. przy pH 10,5 do 11,5 (rys. 12-16).



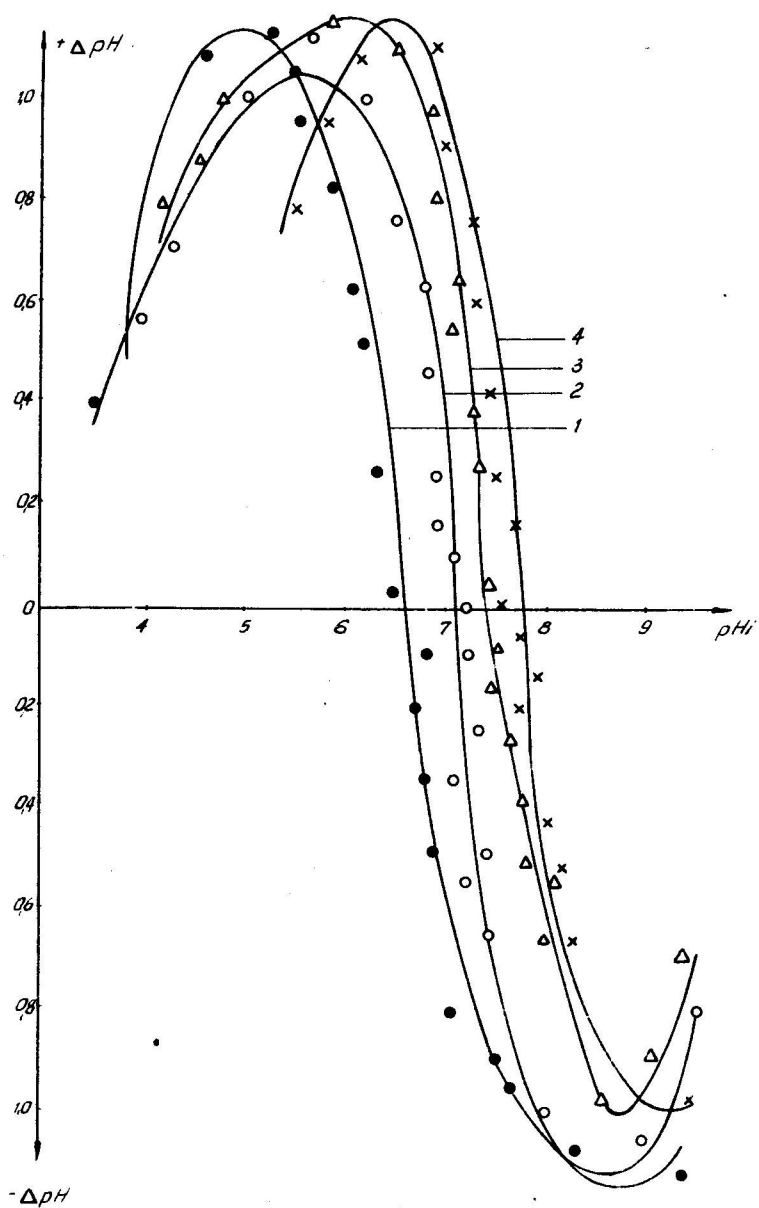
Rys. 8. Zależność początkowej szybkości flotacji chromitu kubańskiego od pH roztworu. Oznaczenia jak na rys. 3



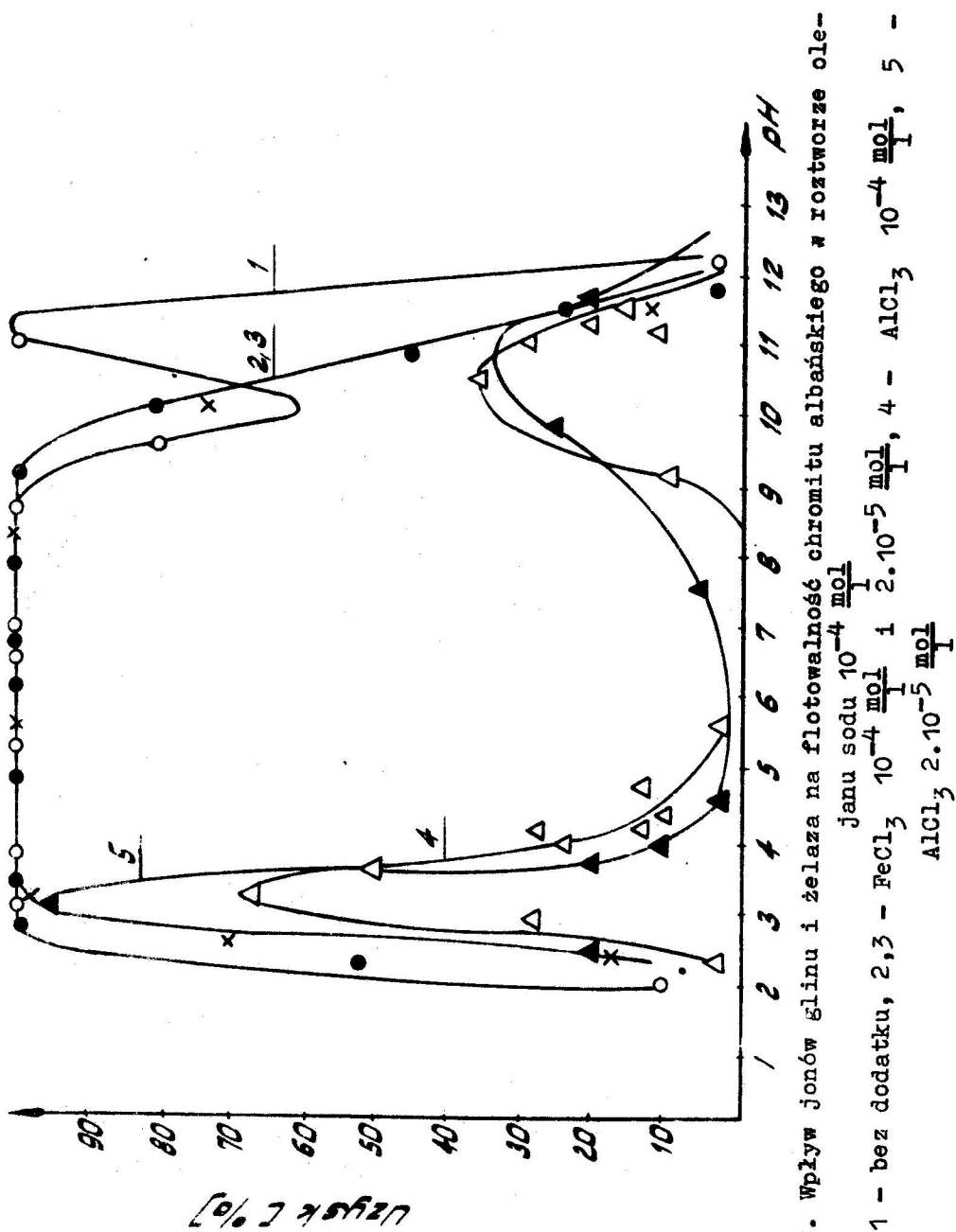
Rys. 9. Zależność początkowej szybkości flotacji chromitu szarawskiego od pH roztworu. Oznaczenia jak na rys. 3



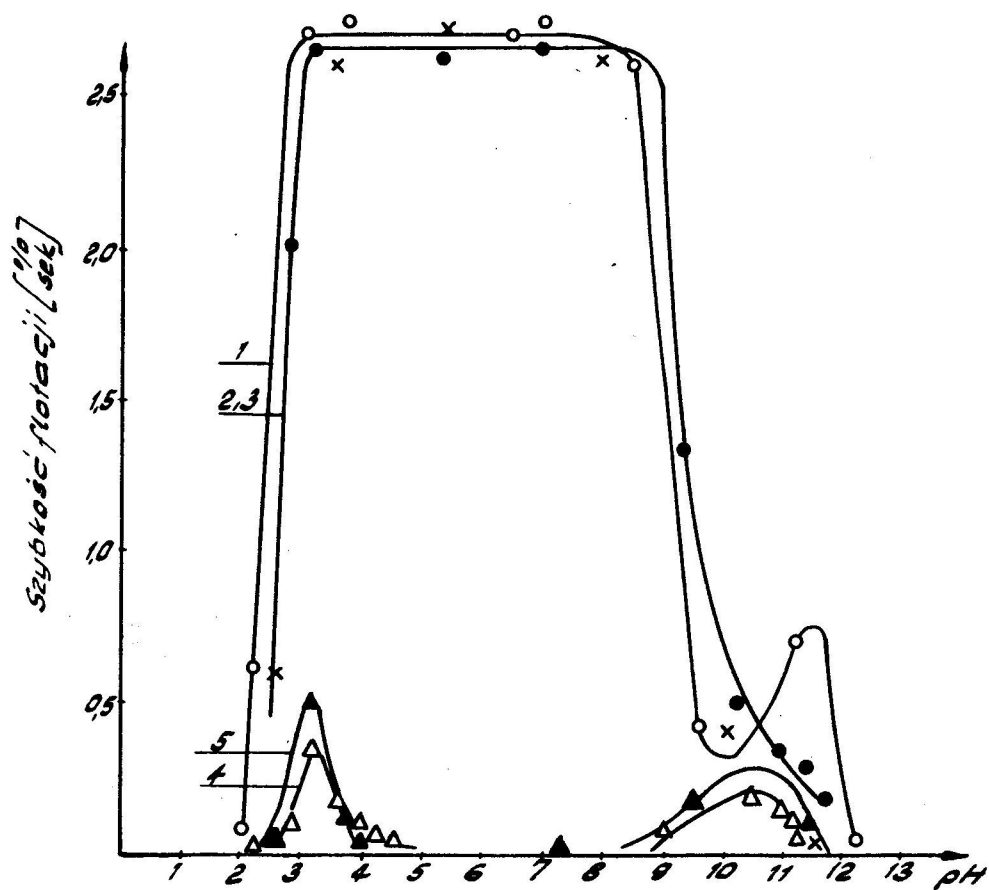
Rys. 10. Zależność początkowej flotacji magnetytu od pH roztworu. Oznaczenia jak na rys. 3



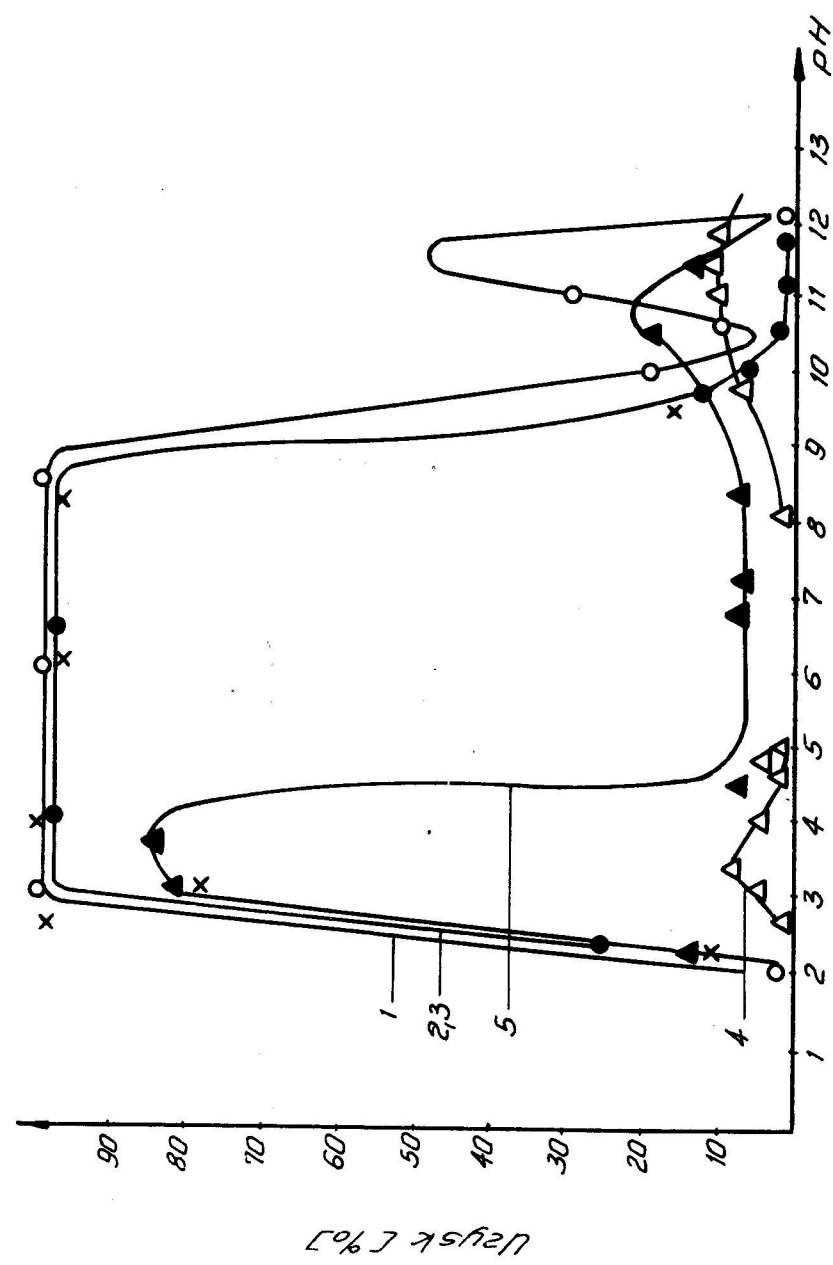
Rys. 11. Pomiar punktu ładunku zerowego metodą Mullara
 Krzywa 1 - magnetyt, 2 - chromit albański, 3 - chromit kubański, 4 - chromit saranowski



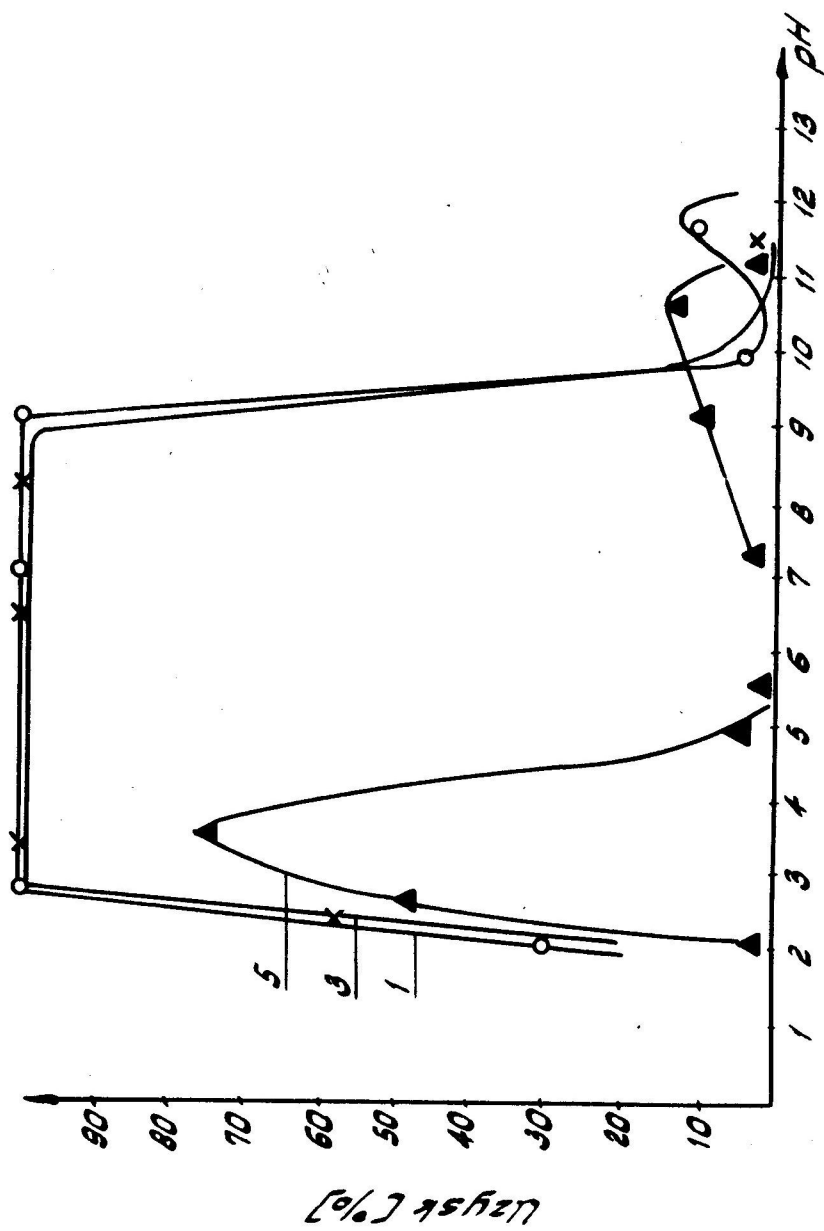
Rys. 12. Wpływ jonów glinu i żelaza na flotowalność chromitu albańskiego w roztworze olejowym
 Janu sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
 Krzywa 1 - bez dodatku, 2,3 - FeCl_3 $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ i $2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, 4 - AlCl_3 $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, 5 -
 AlCl_3 $2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$



Rys. 13. Wpływ jonów żelaza i glinu na początkową szybkość flotacji chromitu albańskiego. Oznaczenia jak na rys. 12



Rys. 14. Wpływ jonów żelaza i glinu na flotowalność chromitu kubańskiego w roztworze ole-
janu sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Oznaczenia jak na rys. 12



Rys. 15. Wpływ jonów żelaza i glinu na flotowalność magnetytu w roztworze olejanu sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Oznaczenia jak na rys. 12

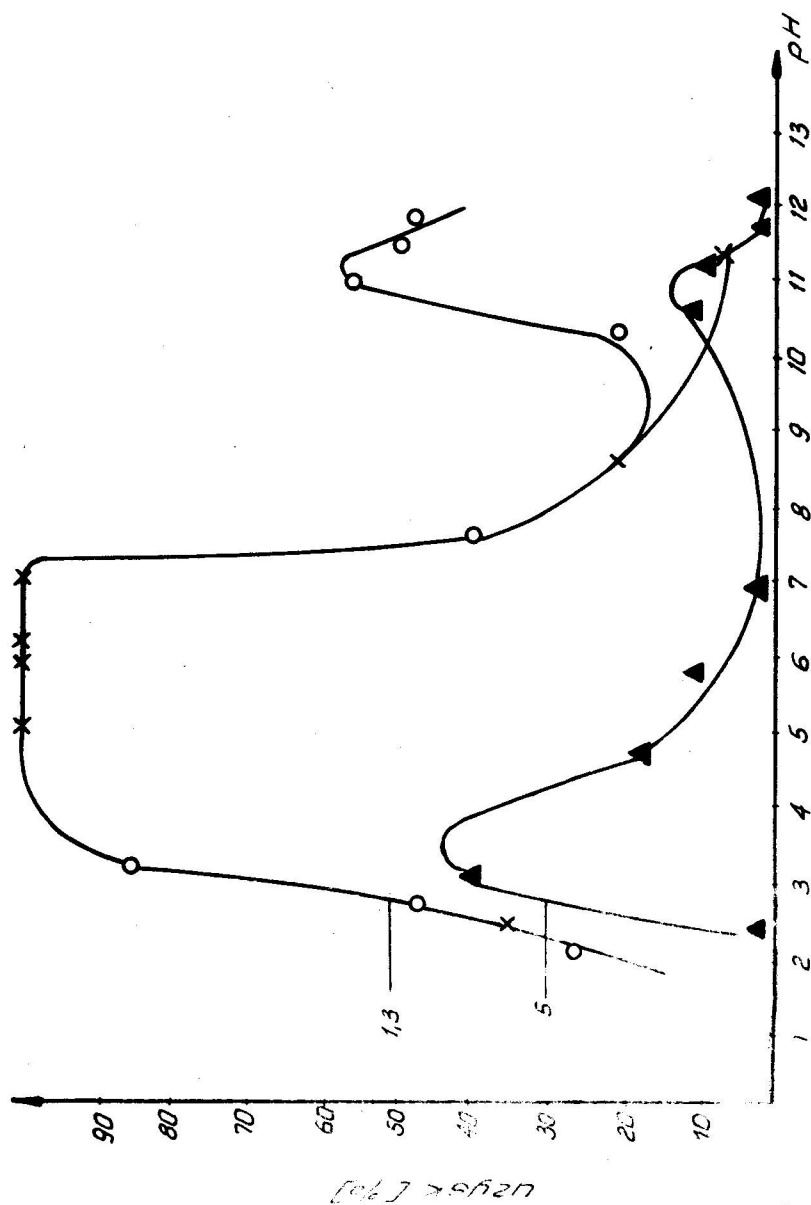
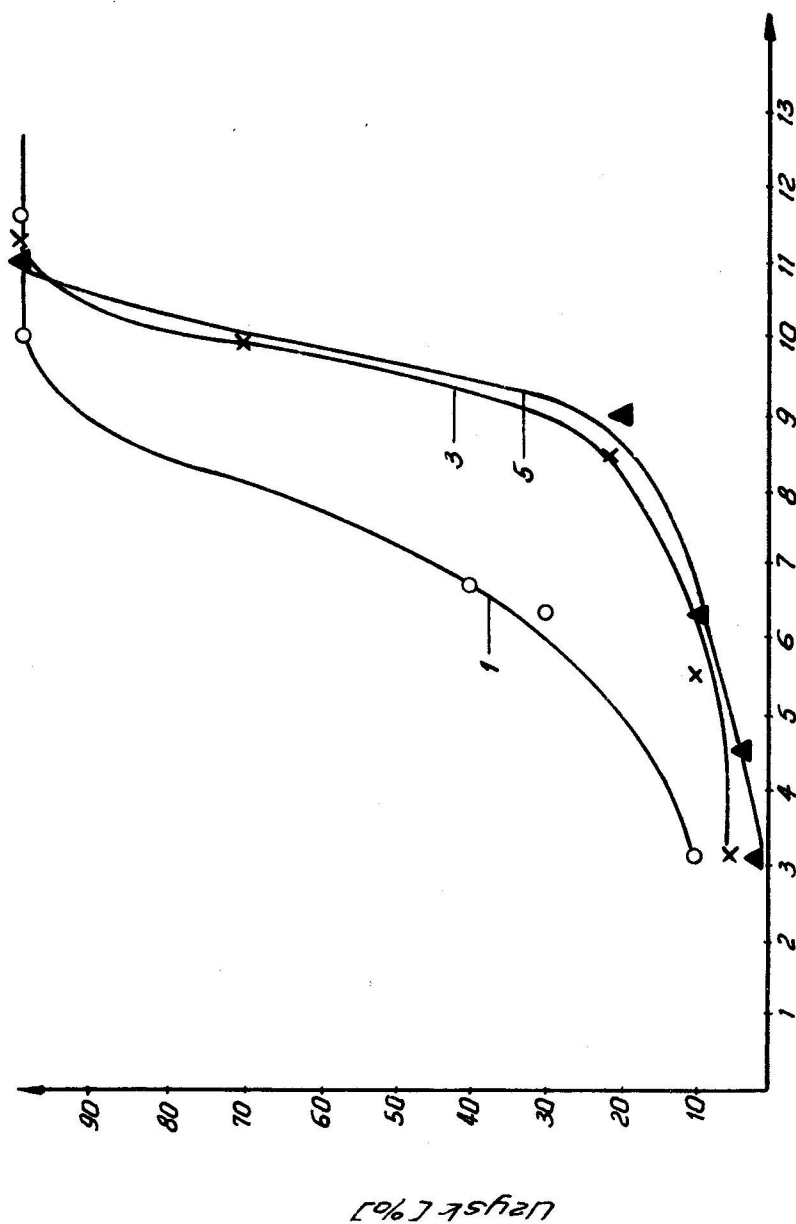


Fig. 16. Wpływ jonów żelaza i glinu na flotowalność chromitu albańskiego w roztworze laurylianu sodu 10^{-4} mol/l. Oznaczenia jak na rys. 12



Rys. 17. Wpływ jonów żelaza i glinu na flotowalność chromitu albańskiego w roztworze chlorowodoru dodecyloaminy. Oznaczenia jak na rys. 12

Obecność jonów glinowych zmienia natomiast zasadniczo przebieg flotacji. Flotacja zachodzi wtedy w zakresach 3 do 4 pH oraz 9 do 11. Jednak szybkość flotacji w tych zakresach jest kilkakrotnie mniejsza od szybkości flotacji samym tylko zbieraczem (rys. 13).

W przypadku stosowania zbieracza kationowego wpływ jonów glinowych i żelazowych był podobny i wyrażał się w przesunięciu zakresu flotowalności chromitu albańskiego w kierunku roztworów bardziej alkalicznych (rys. 17).

Na rys. 16 przedstawiono wyniki flotacji chromitu albańskiego laurynianem sodu, dla porównania naniesiono również wyniki flotacji chlorowodorkiem dodecyloaminy z rys. 3. Przebadano również dla laurynianu wpływ AlCl_3 i FeCl_3 otrzymując zależności podobne do wyników dla olejanu przedstawionych na poprzednich rysunkach.

4. Dyskusja wyników

Dotychczasowy etap pracy nie pozwala jeszcze na pełną interpretację fizykochemiczną otrzymanych wyników. Przedstawione na wykresach rezultaty można zamknąć kilkoma stwierdzeniami.

Wyniki na rysunku 16 dla $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{HCl}$ i $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ są bardzo bliskie rezultatom D.W. Fuerstenau'a [3] potwierdzonym dla magnetytu przez Iwasaki [5], a dla hematytu i getytu przez Cooka i Iwasaki [19]. Z rys. 11 widać, że ZPC dla chromitu albańskiego występuje w pobliżu pH 7,5. Tak więc obszary flotacji chlorowodorkiem dodecyloaminy i laurynianem sodu rozłożone są symetrycznie wokół punktu ładunku zerowego (ZPC). Potwierdza się więc i dla chromitu, że zbieracze z rodnikiem nie większym niż C_{12} adsorbują się w warstwie podwójnej zgodnie z prostą teorią elektrostatyczną. Nie obserwuje się tego dla związków z większym rodnikiem np. dla olejanu sodu co również potwierdza wyniki Cooka otrzymane dla hematytu [19 - str. 185].

Tak więc zaobserwowane zależności we flotacji chromitu i magnetytu są w wielu szczegółach podobne do wcześniej publikowanych wyników flotacji np. hematytu, ponadto jednak charakte-

ryzują się pewnymi specyficznymi cechami związanymi najprawdopodobniej z budową krystalochemiczną badanych minerałów.

Bardzo ciekawym jest drugi obszar flotowalności przy pH 10,5 do 12, który mniej lub bardziej wyraźnie obserwowano zawsze przy stosowaniu zbieracza anionowego. Krzywe flotacyjne z podobnym maksimum można spotkać i dla innych układów [20]. Charakterystyczne jest jednak, że maksimum to zanika całkowicie po wprowadzeniu FeCl_3 . W zasadzie z wszystkich wykresów wiadać (patrz np. rys. 7 lub rys. 16), że wyżej wspomniane maksimum występuje dla pH przy których doskonale przebiega również flotacja z odczynnikiem kationowym. Może to sugerować możliwość traktowania odczynnika anionowego w tym obszarze pH i dla tych minerałów jako swojego rodzaju "odcynnika kationowego" np. zgodnie z reakcją:



$(\text{Fe}^{++})_s$ - jon na powierzchni minerału.

Struktury typu spineli zawierają atomy tlenu stanowiące najgęstsze ułożenie w układzie regularnym. W upakowaną sieć przestrzenną ujemnych jonów tlenowych wstawione są dodatnie jony metalu. Położenie jonu metalu w stosunku do otaczających go jonów tlenu może być dwójakiego rodzaju. W spinelach "normalnych" - których przedstawicielem jest chromit, jony dwuwartościowe zajmują pozycje tetraedryczne a jony trójwartościowe pozycje oktaedryczne. W spinelach "odwróconych" pozycje tetraedryczne zajęte są przez połowę jonów trójwartościowych zaś pozycje oktaedryczne obsadzone są przez jony dwuwartościowe i drugą połowę jonów trójwartościowych.

Chromit i magnetyt zawierają jony Fe^{2+} , na powierzchni mogą i najprawdopodobniej są one utleniane do Fe^{+3} . Znane są doświadczenia w których, w roztworze alkalicznym można otrzymać warstewkę Fe_3O_4 np. na sydereście [21], podobnie na powierzchni metalicznego żelaza. Wspomniane fakty są prostą konsekwencją zależności przedstawianych na wykresach Eh - pH [22].

Nasze tłumaczenie występowania specyficznego obszaru flotowalności dla wszystkich badanych minerałów typu spineli chromowych w zakresie pH 10,5 do 12 idzie więc w kierunku powiązania tego faktu z jonami Fe^{+2} na powierzchni tych minerałów. We wszystkich przypadkach wprowadzenie jonów Fe^{+3} depresowało ten obszar flotacji co może być właśnie spowodowane zmianą potencjału redoksyjnego dla tego układu.

Równie ciekawie wygląda wpływ jonów Al^{+3} na flotację minerałów tej grupy. Wprowadzenie jonów Al^{+3} do maszynki flotacyjnej - jak to widać na rys. 12-16 - umożliwia przeprowadzenie flotacji tylko w zakresie pH 3 do 4,5 oraz 9 do 11,5. Występowanie pierwszego obszaru flotowalności przy pH 3 do 4,5 jest zupełnie nowym faktem. W literaturze opisano wyłącznie występowanie flotacji przy aktywowaniu AlCl_3 w obszarze pH 9 do 11,5 [12]. Tak jak w pierwszym obszarze należy się spodziewać, że odpowiedzialne za aktywację są Al^{+3} lub raczej $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ to w drugim obszarze jest to najprawdopodobniej H_2AlO_3^- . Jest to o tyle ciekawe, że przy pH 3-4,5 powierzchnia ma ładunek dodatni (patrz rys. 11) a w roztworach alkalicznych przy pH 9-11,5 powierzchnia ma ładunek ujemny. Może to sugerować, że kompleksy te tworzą ze zbieraczem związki adsorbujące się na powierzchni minerału dzięki grupom OH (patrz równanie 3).

Przypuszczenia te dalekie są jeszcze od pełnego obrazu zachodzących zjawisk ponieważ trudno wytłumaczyć różnice we wpływie AlCl_3 i FeCl_3 .

Pewne światło na dyskutowane tu zależności mogą rzucić pomiary potencjału elektrokinetycznego oraz doświadczenia z syntetycznymi spinelami: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ i $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Tylko wtedy możliwe będzie pełne przebadanie wpływu poszczególnych jonów na proces flotacji spineli chromowych.

LITERATURA

- [1] M.C. Fuerstenau, W.F. Cummings: The Role of Basic Aqueous Complexes in Anionic Flotation of Quartz. Trans. AIME, t. 238, 1967, s. 196.
- [2] M.C. Fuerstenau, R.B. Bhappu: Sulfonate Flotation of Beryl. Trans. AIME, t. 226, 1963, s. 164.
- [3] J. Steininger: The Depression of Sphalerite and Pyrite by Basic Complexes of Copper and Sulfhydryl Flotation Collectors. Trans. AIME, t. 241, 1968, No 1, s. 34.
- [4] F.F. Aplan, D.W. Fuerstenau: Principles of Nonmetallic Mineral Flotation. W książce: Froth Flotation Am. Inst. Min. Met. Petr. Engr., New York 1962, s. 170-214.
- [5] I. Iwasaki i inni: Some Surface Properties and Flotation Characteristics of Magnetite. Trans. AIME, t. 223, 1962, s. 113.
- [6] H.S. Choi i inni: Flotation Characteristics of Ilmenite. Bull. Canadian Mining and Metall., No 2, 1967, s. 217.
- [7] M.C. Fuerstenau i inni: The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite. Trans. AIME, t. 241, No 2, 1968, s. 148.
- [8] J. Leja i inni: Xanthate Adsorption Studies Using Infra-red Spectroscopy. Trans. IMM, t. 72, 1962-63, s. 407.
- [9] A.M. Gaudin: Flotacja. Wyd. Śląsk, Katowice 1963, s. 474.
- [10] J. Laskowski: Wstępne rozeznanie możliwości wzbogacania rudy chromowej. Zakład Wzbogacania Kopalin Pol. Śląskiej, Gliwice 1966.
- [11] M. Sagheer: Flotation Characteristics of Chromite and Serpentine. Trans. AIME, t. 235, 1966, s. 60.
- [12] S. Marković, F. Šer^Y: Selective Flotation of Magnetite and Chromite. Trans. IMM/Section C, t. 76, 1967, C 108.
Dyskusja: Trans. IMM/Section C, t. 77, 1968, C 41.

- [13] F. Ser i inni: Flotacja chromitu anionnym sobiratiem w szczelocznój sriedie bez przedwaritielnogo obiezszałiwanija pulpy. VIII Międz. Kongres Przeróbki Kopalin, Leningrad 1968, D 16.
- [14] W.A. Glembocki: Reagents for Iron Ore Flotation. VI Międz. Kongres Przeróbki Kopalin, Cannes 1963, 25 F.
- [15] W.A. Glembocki, G.A. Biechte: Flotacja żelaznych rud. Izd. Nedra, Moskwa 1964.
- [16] G.A. Parks: The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo-complex Systems. Chemical Rev., t. 65, 1965, s. 177.
- [17] Z.S. Błagowa i inni: Wlijanije reagentow-pieptizatorow na elektrochemiczeskije swojstwa powierchnosti magnietita. Sbornik: Primienienije nowych fiziczeskich i fiziko-chimiczeskich wozdiejstwij na pulpu pri obogaszczении poliezných iskopajemych. Izd. Nauka, Moskwa 1967, s. 46-55.
- [18] A.L. Mular, R.B. Roberts: A Simplified Method to Determine Isoelectric Points of Oxides. Trans. Canadian Mining and Metall., t. 69, 1966, s. 438.
- [19] A.S. Joy, A.J. Robinson: Flotation. W książce: Recent Progress in Surface Science. Academic Press, New York-London 1964, t. 2, s. 183-187.
- [20] S.I. Mitrofanow: Selektiwnaja flotacija. Izd. Nedra, Moskwa 1967, s. 519.
- [21] Krukiewicz, Inst. Metalurgii Żelaza, informacja prywatna.
- [22] R.M. Garrels, C.L. Christ: Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York 1965.