

Marian BROŻEK*

Karol NOWAKOWSKI*

Ewa ORUBA*

Władysław PILCH*

SEPARACJA MAGNETYCZNA Z ZASTOSOWANIEM SELEKTYWNEGO POKRYCIA MAGNETYCZNEGO

Artykuł przedstawia możliwości zróżnicowania własności magnetycznych mieszanin mineralnych poprzez selektywne pokrycie jednego z nich drobno zdyspergowanym minerałem ferromagnetycznym (magnetytem). W procesie tym istotną rolę odgrywają w zasadzie analogiczne czynniki i parametry jak we flotacji a więc wartość pH, potencjał elektrokinetyczny, dobór odczynnika, czas agitacji. W oparciu o literaturę omówiono teoretyczne podstawy tego procesu oraz przytoczono przykłady praktycznych zastosowań z uwzględnieniem badań prowadzonych przez autorów tego referatu.

I. Wstęp

Mieszaniny mineralne selektywnie zróżnicowane pod względem własności magnetycznych można łatwo rozdzielić znanymi metodami magnetycznymi. Zróżnicowania własności magnetycznych można dokonać poprzez prażenie magnetyzujące w określonej temperaturze i atmosferze. Możliwości w tym względzie są praktycznie ograniczone do minerałów żelaza i pirytu.

Znacznie szersze możliwości stwarza metoda inwersji własności magnetycznych poprzez selektywne pokrywanie powierzchni minerałów związkami o własnościach ferromagnetycznych. Jest to nowa metoda stwarzająca duże możliwości zastosowań w technologii surowców mineralnych.

Separacja minerałów polegająca na selektywnym pokrywaniu jednego z nich drobnymi cząstkami ferromagnetycznymi a następnie wzbogacaniu magnetycznym jest procesem który pozwala na rozdzielenie minerałów których nie daje się rozdzielić metodami konwencjonalnymi. W procesie tym istotną rolę odgrywają w zasadzie analogiczne czynniki i parametry jak we flotacji a więc wartość pH, potencjał elektrokinetyczny, czas agitacji, dobór odczynnika i.t.d. A zatem stosowanie procesu selektywnej magnetyzacji ziarn wymaga gruntownej znajomości zjawisk z zakresu fizykochemii powierzchni.

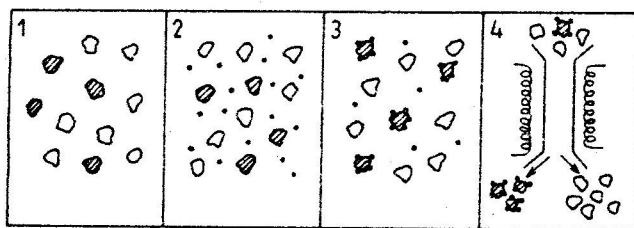
* Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30

W artykule omówiono teoretyczne podstawy tego procesu oraz przytoczono przykłady praktycznych zastosowań z uwzględnieniem badań prowadzonych przez autorów niniejszego referatu.

2. Podstawy fizyczne procesu na podstawie wybranych przykładów

Dotychczasowe badania wykazały, że selektywne pokrycia magnetyczne można uzyskiwać na różnych minerałach. Selektywność adhezji cząstek drobnego magnetytu osiąga się przez regulowanie własności powierzchniowych składników mieszaniny takich jak potencjał dzeta i hydrofobowość. Jednakże proces ten jest zależny od innych czynników niż flotacja pianowa i można przy jego pomocy rozdzielać mieszaniny o podobnej zwilżalności. Podstawowym warunkiem jest brak bariery energetycznej dla adhezji magnetytu na pokrywanych ziarnach a z drugiej strony istnienie dużej bariery energetycznej przeciwdziałającej adhezji magnetytu na ziarnach innego minerału.

Główne stadia procesu przedstawia rys. I. Do kondycjonowanej zawiesiny mineralnej dodaje się koloidalny magnetyt i następuje selektywna adsorpcja magnetytu na powierzchni minerału. Następnie zawiesinę poddaje



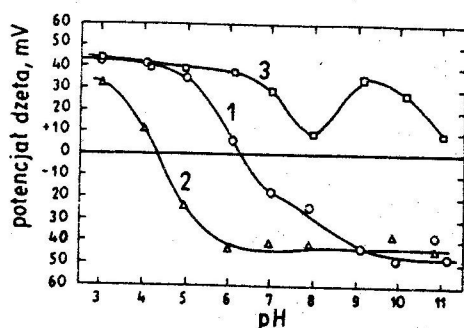
Rys. I. Główne stadia procesu: 1-rozdrobnione minerały, 2-wprowadzenie drobnego magnetytu, 3-selektywna adsorpcja magnetytu, 4-separacja magnetyczna

Fig. I. Main states of the process: 1-mineral crushed, 2-introduction of fine dispersed magnetite, 3-selective adsorption of magnetite, 4-magnetic separation

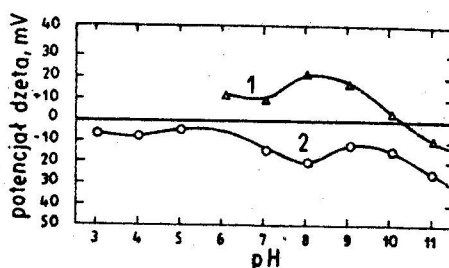
się separacji magnetycznej i otrzymuje się produkty magnetyczny i niemagnetyczny, składające się odpowiednio z ziarn pokrytych magnetytem i niepokrytych. Warunkiem udanej separacji jest stadium selektywnej adsorpcji co można osiągnąć przez regulację własności powierzchniowych separowanych minerałów oraz dodatek związku powierzchniowo-czynnego. Czynniki wpływające na wielkość i selektywność adsorpcji są zależne od sił oddziaływania pomiędzy cząstkami magnetytu a minerałem.

Całkowita energia oddziaływania V_T pomiędzy dwoma cząstkami wyraża się przybliżonym wzorem:

$$V_T = V_A + V_R + V_M + V_{BR} \quad (I)$$



Rys.2. Zależność potencjału dzeta magnetytu od pH: 1-bez dodatku odczynnika, 2-z dodatkiem 10^{-4} M oleinianu sodu, 3-z dodatkiem $1,08 \cdot 10^{-3}$ M DDCI
Fig.2. Relation between the zeta potential and pH values: 1-no surfactant, 2-with 10^{-4} M Na oleate, 3-with $1,08 \cdot 10^{-3}$ M DDCI (Personage 1984)



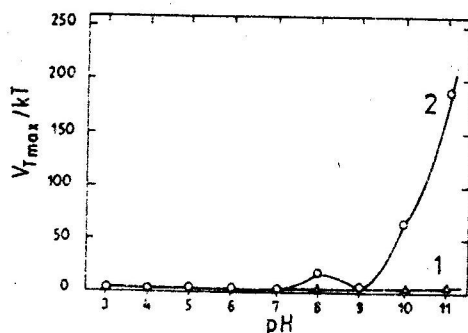
Rys.3. Zależność potencjału dzeta kalcytu(1) i apatyty(2) od pH
Fig.3. Relation between the zeta potential of calcite(1) and apatite(2) and pH values (Personage 1984)

Wyniki separacji mieszaniny kalcyt-apatyt po dodaniu 25 cm^3 alkalicznego koloidu magnetycznego
Separation of calcite and apatite with addition of 25 cm^3 alkaline magnetic colloid (Personage 1984)

Tabela I

Table I

Produkt	Wychód %	Zawartość, %		Uzysk, %	
		kalcyt	apatyt	kalcyt	apatyt
Magnetyczny	48,5	93,3	6,7	87,7	6,7
Pośredni	9,9	61,2	38,8	11,7	7,9
Niemagnetyczny	41,6	0,7	99,3	0,6	85,5
Nadawa	100,0	51,6	48,4	100,0	100,0



Rys.4. Zależność bariery energetycznej od pH dla kalcytu(1) i apatyty(2)
Fig.4. Relation between the energetic barrier and pH for calcite(1) and apatite(2) (Personage 1984)

gdzie: V_A - energia oddziaływania Van der Waalsa, V_R - energia oddziaływania elektrostatycznego uwarunkowanego istnieniem elektrycznych warstw podwójnych, V_M - energia oddziaływania magnetycznego, V_{BR} - energia sił mostkowania.

Jeżeli istnieje przewaga sił odpychania lub wysoka bariera energetyczna wtedy magnetyt nie adsorbuje się na powierzchni minerału. Jeżeli natomiast przeważają siły przyciągania magnetyt adsorbuje się na minerale tworząc pokrycie magnetyczne (warunki powstawania tego pokrycia są podobne jak w przypadku powłok szlamowych we flotacji).

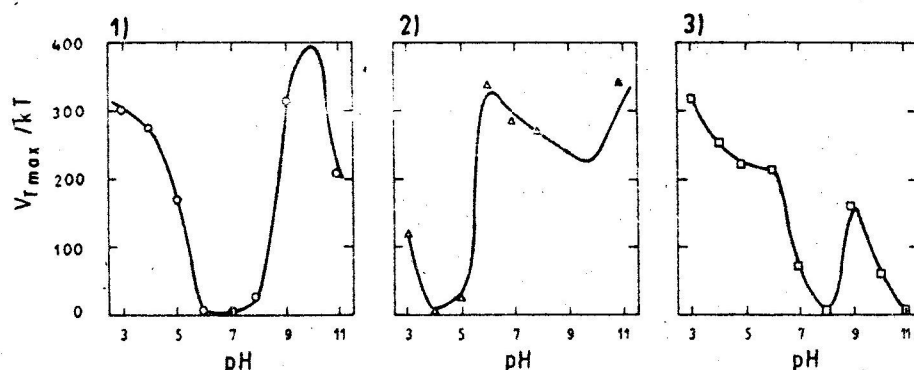
Stwierdzono, że pokrycie magnetytem 0,01-0,1 % objętości ziarna wystarcza aby ziarno minerału niemagnetycznego uzyskało podatność magnetyczną podobną do podatności minerałów paramagnetycznych ($20-200 \cdot 10^{-8}$). Ilość magnetytu w stosunku do całkowitej objętości cząstki jest proporcjonalna do pola powierzchni cząstki, grubości pokrycia i współczynnika upakowania. Podatność magnetyczna jest uzależniona od stosunku promieni danego ziarna i magnetytu. Np. przy 10 % pokryciu powierzchni ziarna o promieniu 1 mm magnetytem o promieniu 10^{-4} mm obliczona podatność magnetyczna ziarna wynosi $5,2 \cdot 10^{-8}$, podczas gdy przy tym samym pokryciu magnetytem o promieniu 10^{-3} mm podatność wynosi $67 \cdot 10^{-8}$. Tak więc separacja większych ziarn przy pokrywaniu ich proporcjonalnie grubszy magnetytem powinna być bardziej efektywna.

Przy zastosowaniu tej metody rozdzielano sztuczne mieszaniny: kalcyt-apatyt, kwarc-fluoryt, miedź-olów (metaliczne) oraz odzyskiwano fosforan ze skały węglanowej stosując magnetyt strącany chemicznie oraz magnetyt mielony. We wszystkich przypadkach uzyskano pozytywne wyniki.

Selektywność adsorpcji cząstek drobnego magnetytu na ziarnie można regulować poprzez zmiany potencjału dzeta. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmiany potencjału dzeta odpowiednio dla magnetytu oraz kalcytu i apatyty w funkcji pH /I/. Na rys.4 podane są zmiany bariery energetycznej heterokoagulacji minerałów z magnetytem obliczone z uwzględnieniem oddziaływania Van der Waalsa oraz oddziaływań elektrycznych warstw podwójnych.

Z rys.4 można wnioskować, że nie ma przeszkód do heterokoagulacji magnetytu i kalcytu w całym zakresie pH. Dla apatyty jednak istnieje wysoka bariera energetyczna przy pH 10 i 11, która będzie zapobiegać powstawaniu pokrycia magnetycznego na tym minerale. Ta bariera jest wynikiem stosunkowo dużego ujemnego potencjału dzeta apatyty i magnetytu w roztworze alkalicznym (rys.2 i 3). Jeżeli więc do mieszaniny kalcytu i apatyty przy pH 10-11, doda się drobny magnetyt to pokrycie magnetyczne utworzy się selektywnie na kalcyście. Wyniki separacji magnetycznej takiej mieszaniny podaje tabela I.

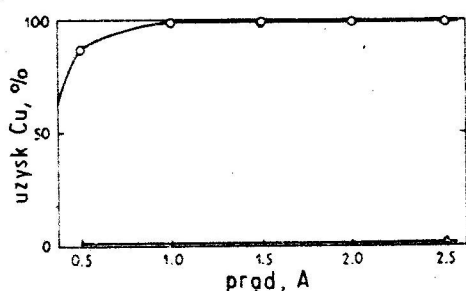
Dla minerałów zdyspergowanych w roztworach wodnych prostych elektrolitów warunki w których będzie zachodzić heterokoagulacja, zgodnie z teo-



Rys.5. Zależność bariery energetycznej koagulacji magnetytu od pH: 1-bez dodatku odczynnika, 2-z dodatkiem 10^{-4} M oleinianu sodu, 3-z dodatkiem $1,08 \cdot 10^{-3}$ M chlorowodoru dodecyloaminy

Fig.5. Relation between the energetic barrier of magnetic coagulation and pH values: 1-no surfactant, 2-with 10^{-4} Na oleate, 3-with $1,08 \cdot 10^{-3}$ M DDCl (Persnaga 1984)

rią DLVO gdzie bierze się pod uwagę tylko oddziaływania podwójnych warstw elektrycznych i Van der Waalsa, można określić z równań na stabilność ko-
 loidów. W tych warunkach głównym czynnikiem wpływającym na selektywność
 pokrycia jest potencjał elektrokinetyczny minerałów i magnetytu. Jednakże
 dla uzyskania pokrycia magnetycznego konieczna jest duża ilość magnetytu.
 Natomiast w obecności związków powierzchniowo-czynnych (oleinian sodu)
 ilość magnetytu konieczna do utworzenia pokrycia jest znacznie mniejsza.
 Obecność związków powierzchniowo-czynnych powoduje zwiększenie trwałości
 agregatów minerał-magnetyt na skutek zmniejszenia desorpcji magnetytu
 z powierzchni mineralnej. Powstawanie dodatkowych sił przyciągania może
 być spowodowane mostkowaniem oraz asocjacją łańcuchów węglowodorowych.



Rys.6. Uzysk miedzi w produkcie magnetycznym przy dodatku 5 cm^3 koloidu

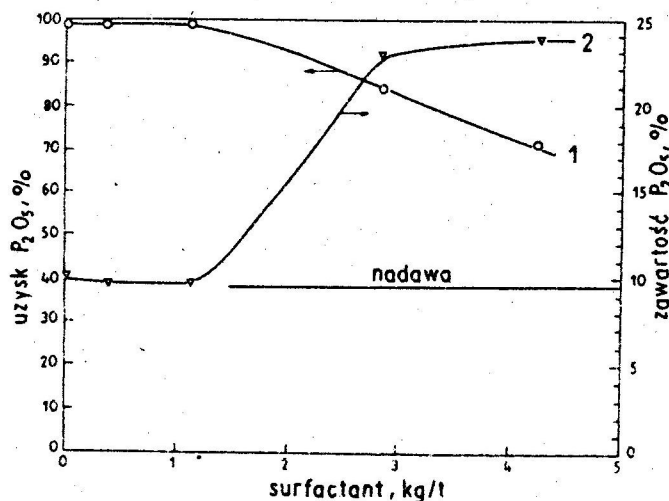
Fig.6. Recovery of copper in magnetic product using 5 cm^3 of ferrocolloid (Persnaga 1984)

Przy dużej ilości związku powierzchniowo-czynnego (powyżej CMC) cząstki magnetytu pokrywają się wielokrotnymi warstwami tego związku i wtedy pełni on rolę dyspergatora.

Gdy stężenie oleinianu sodu wynosi $5 \cdot 10^{-4}$ M adsorpcja związku powierzchniowo-czynnego zachodzi na kalcycie w zakresie pH 7-11, podczas gdy na magnetycie wyraźna adsorpcja zachodzi tylko przy pH 9,5 (rys. 2). Najsilniejsze pokrycie tworzy się w przypadku kiedy adsorpcja związku powierzchniowo-czynnego zachodzi tylko na kalcycie a nie zachodzi na magnetycie. Niższy stopień pokrycia jaki uzyskuje się w przypadku gdy magnetyt adsorbuje oleinian może być spowodowany albo zmniejszeniem się ilości wolnego oleinianu w roztworze albo faktem że w tych warunkach magnetyt dąży do koagulacji a więc będzie miał mniejszą tendencję do pokrywania innych minerałów (rys. 5).

Mieszanka metalicznej miedzi (0,25-0,4 mm) i metalicznego ołowiu (0,5-1,0 mm) jest trudna do rozdzielania konwencjonalnymi metodami. Zastosowanie metody magnetycznego pokrycia daje bardzo dobre rezultaty (rys. 6). Jako związek powierzchniowo-czynny zastosowano tu chlorowodorek dodecyloaminy przy pH 9. W tych warunkach pokrycie magnetyczne tworzy się na miedzi.

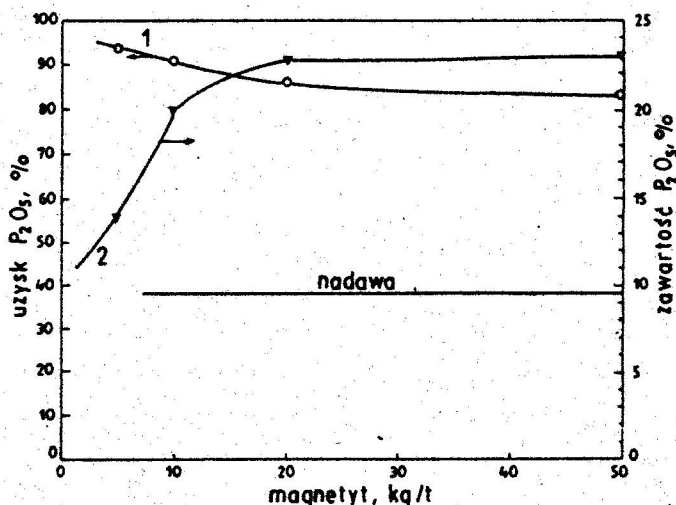
Wykazano również, że proces selektywnego pokrywania magnetycznego może być stosowany do naturalnej rudy. Był to fosforyt o zawartości 80 % P_2O_5 , w którym fosforan występuje w postaci zanieczyszczonych peletów



Rys. 7. Uzysk (1) i zawartość (2) P_2O_5 w produkcie niemagnetycznym w funkcji dodawanego surfaktanta (Personage 1985)
Fig. 7. Recovery (1) and content of P_2O_5 (2) in non-magnetic product in relation of quantity of surfactant used

c zawartości P_2O_5 25-26 %, skalą płonna jest kalcyt. Do pokrywania stosowa-

wano zmielony magnetyt naturalny o uziarnieniu $-0,125$ mm. Aby zbliżyć się do warunków przemysłowych badania prowadzono przy dużym zagęszczeniu fazy stałej i szerokim przedziale ziarnistości $0,25-0,01$ mm. Zbadano wpływ różnych ilości dodawanego magnetytu i związku powierzchniowo-czynnego na wyniki wzbogacania (rys.7 i 8). Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami wzbogacania w cieczach ciężkich.



Rys.8. Uzysk(1) i zawartość(2) P_2O_5 w produkcie niemagnetycznym w funkcji ilości dodawanego magnetytu (Personage 1985)
Fig.8. Recovery(1) and content of P_2O_5 (2) in non-magnetic product in relation of quantity of magnetite used

Otrzymano produkt niemagnetyczny o zawartości 25-26 % P_2O_5 przy uzysku 80 % z nadawy zawierającej 8,0 % P_2O_5 stosując 50 kg/Mg magnetytu oraz 2,8 kg/Mg oleinianu sodu. Należy zaznaczyć, że w stadium adsorpcji nie cała ilość magnetytu jest zużywana. Pozostała ilość można odzyskać stosując separację niskogradentową i zwracać do obiegu.

Z dotychczasowych badań wynika, że magnetyt (lub inna faza ferromagnetyczna) powinien mieć uziarnienie poniżej 10 mikronów. Natomiast ziarnistość wzbogaczanych tą metodą minerałów może wahać się w dość szerokim zakresie $1,0-0,02$ mm. Dokładne wielkości tych zmiennych wymagają oddzielnych badań.

3. Wzbogacanie magnetyczne kaolinów z dodatkiem koloidu ferromagnetycznego

Próbki do badań pobrano z produktów wstępnej przeróbki surowca kaolinowego w Zakładzie Przeróbki Kaolinu w Nowogrodźcu. Probki kaolinu pobrano z partii złoża (Maria III) o podwyższonych zawartościach tlenków barwiących. Z próbki tej przygotowano zawiesinę o zawartości 10 % wago-

wych części stałych.

Separację magnetyczną przeprowadzono na laboratoryjnym separatorze wysokogradientowym, przy wypełnieniu matrycy watą stalową. Indukcja zewnętrznego pola magnetycznego była równa 1,8 T.

Wyniki separacji magnetycznej kaolinu bez dodatku koloidu. Tabela 2
Separation of kaolinite without magnetic colloid. Table 2

Produkt	Wycnód %	Zawartość, %		Uzysk, %	
		Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Magnetyczny	21,7	1,07	0,86	23,7	41,5
Niemagnetyczny	78,3	0,95	0,33	76,3	58,5
Nadawa	100,0	0,98	0,45	100,0	100,0

Wyniki separacji magnetycznej kaolinu z dodatkiem koloidu. Tabela 3
Separation of kaolinite with addition of magnetic colloid. Table 3

Produkt	Wycnód %	Zawartość, %		Uzysk, %	
		Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Magnetyczny	16,0	2,38	1,34	37,3	45,6
Niemagnetyczny	84,0	0,76	0,31	62,7	54,4
Nadawa	100,0	1,02	0,47	100,0	100,0

Pierwszą separację przeprowadzono bez dodatku koloidu ferromagnetycznego. Drugą separację wykonano po uprzednim dodaniu koloidu ferromagnetycznego w ilości 50 g/Mg. Po dodaniu koloidu zawiesinę intensywnie mieszano przez czas 1 godziny. Wartość pH w obu przypadkach była równa 7.

Stosowany koloid ferromagnetyczny był dodawany w postaci cieczy ferromagnetycznej opartej na nafcie, do której w charakterze peptyzatora dodawany jest kwas oleinowy, który jest silnym kolektorem tlenków. Istniały więc przesłanki, że ciecz ferromagnetyczna będzie się selektywnie adsorbować na powierzchni tlenków żelaza i tytanu.

W tabelach 2 i 3 przedstawione są wyniki separacji magnetycznej bez dodatku i z dodatkiem koloidu ferromagnetycznego.

Porównując wyniki obu separacji można stwierdzić, że jakość produktu niemagnetycznego z zastosowaniem koloidu jest znacznie lepsza tak pod względem zawartości jak i pozostałości Fe₂O₃ w tym produkcie. Obniżenie zawartości Fe₂O₃ w produkcie niemagnetycznym w stosunku do nadawy wynosi w pierwszym przypadku zaledwie 0,03 %, natomiast z dodatkiem koloidu 0,26 %. Podobnie jest z zawartością TiO₂, aczkolwiek tutaj efekt jest

mniej widoczny. Należy zauważyć, że dodatek koloidu około 50 g/Mg był bardzo niewielki w porównaniu z ilościami magnetytu zużywanego do selektywnego pokrycia, zacytowanymi w poprzednim paragrafie. Można przypuszczać, że przy tak silnie zdyspergowanych materiałach jak kaoliny, ten dodatek koloidu niezbędny do kompletnego selektywnego pokrycia ziarn minerałów tlenkowych będzie większy. Przypuszczenie to wymaga jednak dokładnego sprawdzenia.

Literatura

- Personage P., 1984 - Selective magnetic coating for mineral separation. Transaction IMM sec. C., 22, 37-44.
- Personage P., 1985 - The recovery of phosphate from carbonaceous gangue by selective magnetic coating - a novel method of mineral separation by control of surface properties. XV IMPC Cannes, vol. III, p. 347-356.
- Personage P., 1988 - Principles of mineral separation by selective magnetic coating. Int. J. Miner. Proces., 24, 269-293.

применением селективного магнитного покрытия. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 181-189.

Работа представляет возможности дифференцирования магнитных свойств минеральных смесей благодаря селективному покрытию одного из них мелко-дисперсным ферромагнитным минералом магнетитом. В этом процессе факторы и параметры аналогичны флотации, а затем: pH, электрокинетический потенциал, реагент, время кондиционирования и т.д., в принципе исполняют главную роль. На основе литературы мы дали теоретические основы этого процесса, а также примеры практических применений и наших исследований.