

Sławomir SOBIERAJ
Janusz LASKOWSKI
INSTYTUT PRZERÓBKI KOPALIN
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

WPLYW UTLENIEŃ POWIERZCHNI CHROMITU NA FLOTACJĘ ALBAŃSKIEJ RUDY CHROMITOWEJ

Wstęp

Zwiększające się wymagania odbiorców rud chromu dotyczące jakości surowca spowodowały rozpoczęcie poszukiwań racjonalnych sposobów wzbogacania tej rudy. Stosowane szeroko w świecie metody wzbogacania grawitacyjnego zawodzą w przypadku rud o strukturze droбноziarnistej i dla wydzielania chromitu najkorzystniejszą jest wtedy stosować metodę flotacyjną. Literatura dotycząca tego zagadnienia jest bogata i wyczerpująca jej przegląd można znaleźć we wcześniejszej pracy autorów (1). Z przeglądu tego wynika, że rudy chromitowe stanowią nader trudny układ do wzbogacania flotacyjnego. Minerale typu spineli oraz towarzyszące im krzemiany posiadają bowiem podobne własności adsorpcyjne zbieraczy flotacyjnych. Dodatkowe utrudnienie stanowi obecność w mętach kationów Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} i Fe^{+3} , które przeszły do roztworu w trakcie mieszania rudy z wodą i działają depresyjnie na flotację chromitu. Analiza stosowanych dotychczas metod rozwiązania problemu flotacji rud chromitowych prowadzi do wniosku, że we wszystkich przypadkach zagadnienie to sprowadzało się do depresowania krzemianów typowymi dla tej grupy minerałów odczynnikami jak np. krzemiany sodu czy też związki fluoru. Należy tutaj podkreślić, że depresory te posiadają również niekorzystny wpływ na flotację chromitu, co niejednokrotnie uniemożliwia wręcz wzbogacanie flotacyjne.

W badaniach flotacji rud chromitowych prowadzonych w Instytucie Przeróbki Kopalin zagadnienie to spróbowano rozwiązać drogą aktywacji chromitu, wykorzystując do tego celu powierzchniowe utlenienie tego minerału.

Szereg autorów (2-5) zajmujących się badaniami flotacji minerałów półprzewodnikowych zwraca uwagę na ścisły, aczkolwiek złożony związek pomiędzy stopniem utlenienia powierzchni mineralnej a uzyskiwanymi rezultatami. Nieznaczne nawet utlenienie powierzchni, czy też zmiana potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mętów flotacyjnych silnie wpływa na przebieg flotacji. Zjawisko to związane jest ze zmianą ilości nośników prądu w powierzchniowej warstwie półprzewodnika, uczestniczących w tworzeniu silnych wiązań zbieracza z powierzchnią. W przypadku rudy chromitowej, którą możemy uważać za mieszankę minerałów należących do grupy półprzewodników (chromit) i izolatorów (oliwin, serpentyn) obrany kierunek poszukiwań wydaje się więc jak najbardziej uzasadniony.

Część doświadczalna

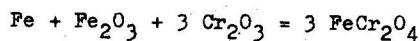
M a t e r i a ł y

Czysty chromit albański otrzymano drogą wielokrotnego wzbogacania rozdrobnionej rudy chromitowej na stole koncentracyjnym. Z otrzymanego koncentratu wydzielono klasę ziarnową 0,2-0,075 mm, którą trawiono 10% HCl, myto wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej. Skład chemiczny tego minerału przedstawia tablica 1.

Tablica 1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Suma
Chromit albański	0,4	12,0	57,2	3,0	13,7	-	13,5	99,8

Spinele syntetyczne MgAl₂O₄, MgCr₂O₄ i MgFe₂O₄ otrzymano drogą spiekania w odpowiednich temperaturach dokładnie wymieszanych i sprasowanych tlenków użytych w ilościach stechiometrycznych. Spinele MgCr₂O₄ i MgAl₂O₄ prażono przez 6 godz. w temperaturze 1725°C do 1750°C a spinel MgFe₂O₄ w temperaturze 1450°C do 1475°C, wszystkie w atmosferze utleniającej. Chromit syntetyczny otrzymano w odmienny sposób według reakcji:



Syntezę tę prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 1400-1450°C w atmosferze czystego argonu. Otrzymane spinele rozdrabniano w młynku korundowym i wydzielono klasę o uziarnieniu 0,2-0,075 mm.

Dla przygotowania nadawy do flotacji w maszynie jednolitrowej rudę chromitową zmieloną do uziarnienia poniżej 0,1 mm przepuszczono przez stół koncentracyjny, odbierając frakcję pośrednią zubożoną w chromit oraz częściowo odiloną. Dalsze odilanie uzyskano przez odmywanie wodą wodociągową a następnie odrzucenie klasy poniżej 0,06 mm (0,044 mm). Do badań wpływu utleniania w fazie gazowej na proces flotacji stosowano nadawę w klasie 0,1-0,06 mm zawierającą 31,2% Cr₂O₃ i 16,5% SiO₂, do badań wpływu potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mętów na flotację używano nadawę w klasie 0,1-0,044 mm o zawartości 42,6% Cr₂O₃ i 9,5% SiO₂.

S t o s o w a n e o d c z y n n i k i

Wszystkie badania (oprócz flotacji rudy) wykonywano z roztworami sporządzonymi na wodzie redestylowanej. Używane odczynniki były w stopniu czystości cz.d.a. Do regulacji pH stosowano NaOH i HCl w postaci roztworów o odpowiednim stężeniu. Do regulacji Eh stosowano wodę bromową hydrazynę oraz nadtlenek wodoru.

Metody pomiarowe

Doświadczenia mikroflotacyjne wykonano we flotowniku typu Hallimonda stosując naważkę minerału w ilości 2 g i 50 ml roztworu zbieracza. Czas mieszania ziarn mineralnych z roztworem wynosił 5 minut, czas flotacji również 5 minut, natężenie przepływu powietrza wynosiło 5 l/godz.

Badania flotacji rudy chromitowej przeprowadzono w 1-litrowej maszynce subaeracyjnej wykonanej według dokumentacji Instytutu "Mechanobr". Nadawę w ilości 200 g mieszano przez 10 minut z jednym litrem roztworu zawierającym odpowiednią ilość NaOH (oraz odpowiednią ilością regulatora Eh) pozwalającą na uzyskanie żądanych wartości pH (oraz Eh) mętów. Następnie odlewano 200 ml klarownego roztworu, którym podczas flotacji uzupełniano poziom mętów w maszynce.

Oznaczenie ilości powierzchniowego tlenu aktywnego oraz ilości rozpuszczalnego z powierzchni chromitu trójwartościowego żelaza wykonano według metodyki opisanej w pracach (6, 7).

Pomiary potencjału elektrokinetycznego przeprowadzono metodą mikroelektroforezy na przyrządzie o konstrukcji podobnej do zetametru, firmy ZETAMETER INC. New York.

Pomiar potencjału elektrodowego wykonano przy użyciu elektrody typu Kamieńskiego o płytce mineralnej z czystego chromitu oraz magnetytu. Oznaczenie to wykonano w funkcji pH w roztworach napowietrzanych oraz w roztworach z których usuwano tlen przy pomocy azotu. Przed pomiarem powierzchnię elektrody szlifowano drobnokrystalicznym Al_2O_3 ze stałym zmywaniem odpowietrzoną wodą redestylowaną, następnie zanurzano do danego roztworu i mierzono przez 1 godzinę potencjał miliwoltomierzem lampowym. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów zależności E od pH ujmujących jednocześnie kierunek i wielkość zmian potencjału od chwili rozpoczęcia do zakończenia pomiaru.

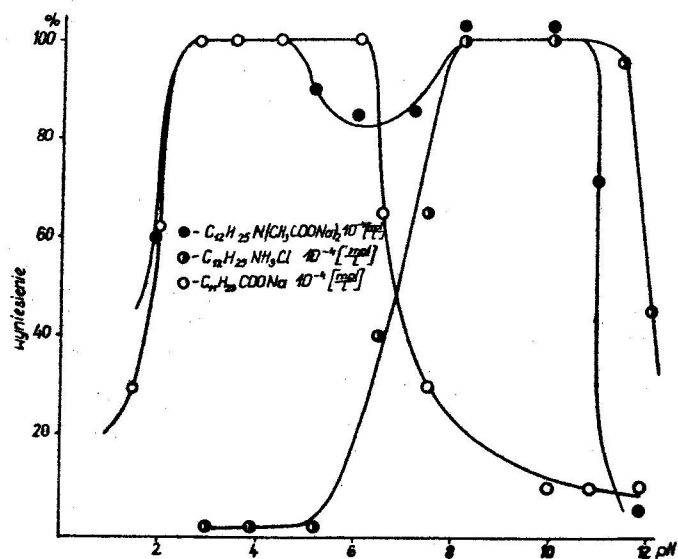
Wyniki pomiarów i omówienie rezultatów

Badania podstawowe

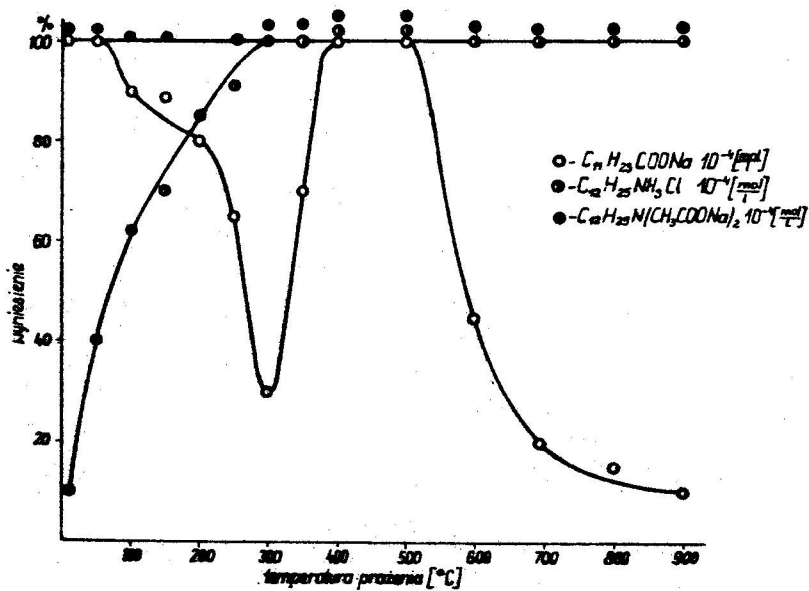
Wyniki flotacji czystego chromitu w aparacie Hallimonda przy użyciu standartowych zbieraczy laurynianu sodu i chlorowodoru dodecyloaminy oraz zbieracza amfoterycznego $C_{12}H_{25}-N(CH_3COONa)_2$ przedstawiono na rysunku 1.

Dla zbieracza anionowego obserwuje się dobrą flotację w przedziale pH 3-6 a dla zbieracza kationowego w przedziale pH 8-12. Zbieracz amfoteryczny pozwala na prowadzenie flotacji w zakresie pH 3-11, przy czym widoczne jest przy pH około 7 wyraźne zmniejszenie wyniesienia chromitu.

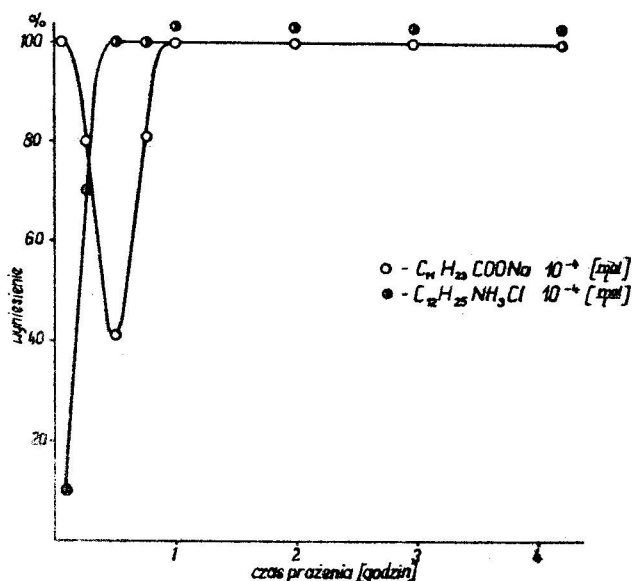
Porównując te wyniki z publikowanymi uprzednio na VII Seminarium (9) rezultatami flotacji chromitu nietrawionego w roztworze HCl, można zauważyć brak w przypadku zbieracza anionowego drugiego zakresu flotacyjnego w obszarze alkalicznym przy pH 10,5-12.



Rys. 1. Zależność wyniesienia chromitu albańskiego od pH roztworu



Rys. 2. Zależność wyniesienia chromitu albańskiego od temperatury prażenia. Czas prażenia 0,5 godziny, pH flotacji 4,4 - 4,7



Rys. 3. Zależność wyniesienia chromitu albańskiego od czasu prażenia.
Temperatura prażenia 300°C, pH flotacji 4,4 - 4,7

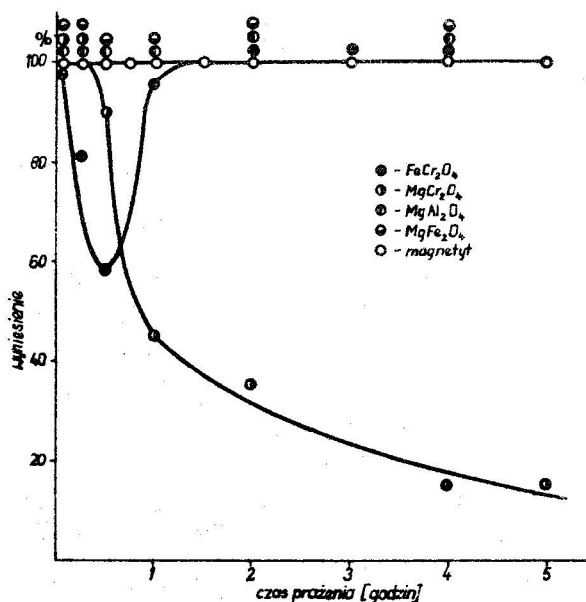
Na rysunku 2 przedstawiono flotowalność chromitu w zależności od temperatury prażenia w powietrzu w przeciągu czasu 0,5 godziny.

Dla zbieracza anionowego obserwuje się początkowo powolny, a po przekroczeniu temperatury 200°C szybki spadek flotowalności osiągający minimum w temperaturze około 300°C. Dalsze zwiększanie temperatury powoduje wzrost wyniesienia, które osiąga 100% w przedziale temperatur 400-500°C, po czym w miarę wzrostu temperatury następuje spadek flotowalności. Przy użyciu zbieracza kationowego zmiany flotacji polegają na ciągle wzrastającym wyniesieniu, które osiąga wartość maksymalną w temperaturze 300°C. W przypadku stosowania do flotacji zbieracza amfoterycznego nie obserwuje się zmian flotowalności.

W celu dokładniejszego prześledzenia zachodzących procesów powierzchniowych, dalsze badania prowadzono w stałej temperaturze (300°C), zmieniając czas prażenia. Obserwowane zmiany flotowalności przedstawiono na rysunku 3. Wyniki tych badań wskazują, że dla zbieracza anionowego następuje początkowo spadek flotowalności osiągający minimum po czasie około 0,5 godziny. Następnie obserwuje się ponowny wzrost wyniesienia minerału, w wyniku którego po czasie 1 godziny następuje całkowita flotacja. Przy użyciu zbieracza kationowego zmiany we flotacji polegają na szybkim wzroście wyniesienia, które osiąga maksimum po czasie 0,5 godziny.

Dalsze badania zmian flotowalności w zależności od czasu prażenia w temperaturze 300°C wykonano dla magnetytu oraz spineli syntetycznych $MgCr_2O_4$

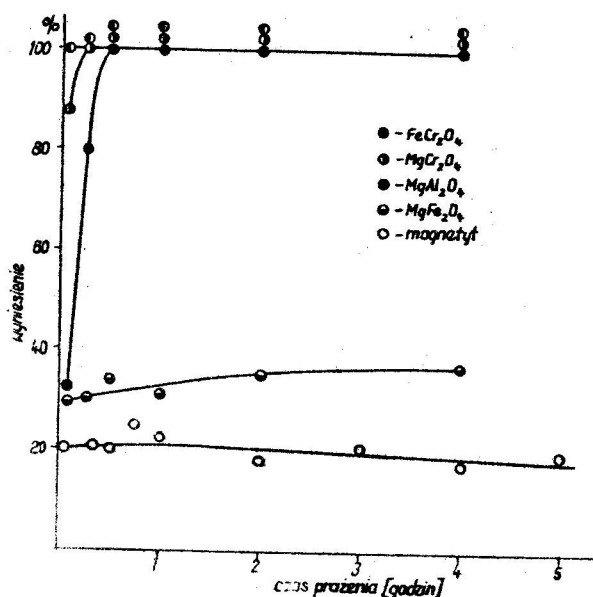
MgAl_2O_4 , FeCr_2O_4 i MgFe_2O_4 . Minerale te uprzednio trawiono 1 n HCl, dokładnie odmywano i suszono w temperaturze pokojowej. Wyniki tych badań zamieszczono na rys. 4 i 5. Z rysunku 4 wynika, że spinele MgFe_2O_4 , MgAl_2O_4 oraz magnetyt w wyniku prażenia nie zmieniają swych własności flotacyjnych. Natomiast zmiany flotacji chromitu syntetycznego (FeCr_2O_4) przebiegają podobnie jak dla chromitu naturalnego. Spinel MgCr_2O_4 po prażeniu flotuje gorzej, przy czym zmiana ta ma charakter nieodwracalny.



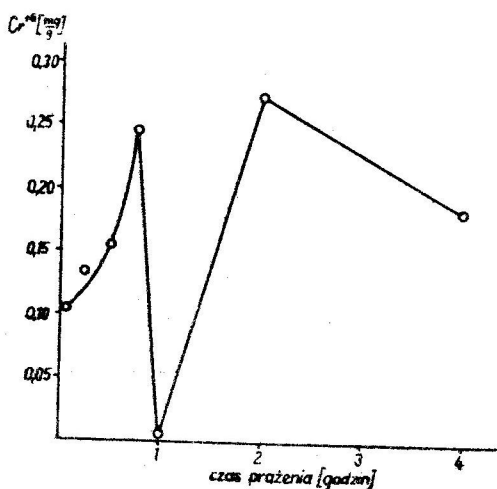
Rys. 4. Zależność wyniesienia spinelu od czasu prażenia. Zbieracz - laurylian sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, pH flotacji 4,4 - 4,7

Wpływ prażenia na wyniki flotacji zbieraczem kationowym przedstawia rysunek 5. Dla spineli MgFe_2O_4 , MgAl_2O_4 oraz magnetytu zmiany flotacji są niewielkie, godnym podkreślenia wydaje się natomiast wysokie wyniesienie MgAl_2O_4 . Chromit syntetyczny zachowuje się znowu podobnie jak naturalny, tzn. flotacja wraz z czasem prażenia zachodzi lepiej osiągając poziom 100% już po czasie 0,5 godziny. Spinel MgCr_2O_4 po krótkim czasie prażenia wynoszącym około 15 minut flotuje jeszcze lepiej, osiągając wyniesienie 100% które nie ulega zmianie przy dalszym prażeniu.

Dalsze badania wykonano w celu określenia mechanizmu powierzchniowego utleniania chromitu. Do pomiaru tego użyto chromitu naturalnego o uziarnieniu poniżej 0,033 mm, który prażono w powietrzu w temperaturze 300°C . Jednocześnie wykonywano równoległe doświadczenia flotacyjne tych samych próbek w celu pełniejszego zbadania zachodzących zjawisk. Wyniki pomiarów tlenu aktywnego (w przeliczeniu na jony Cr^{+6}) przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 5. Zależność wyniesienia spinelu od czasu prażenia. Zbieracz - chłorododorek dodecyloaminy $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, pH flotacji 4,4 - 4,7



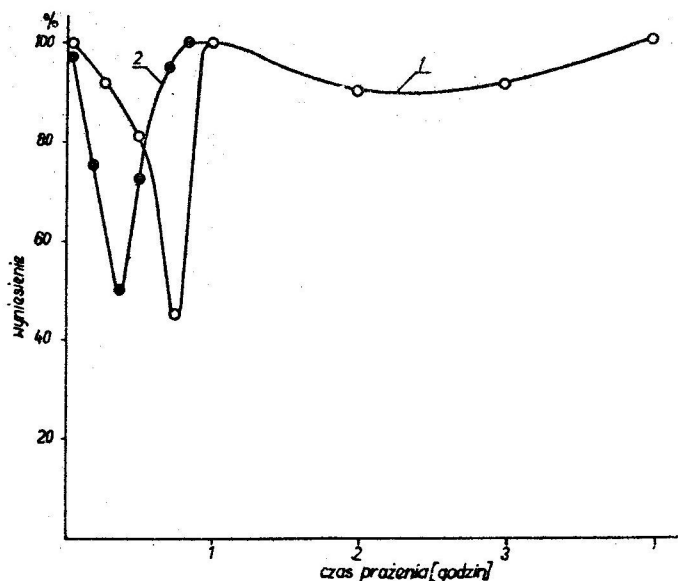
Rys. 6. Zależność ilości powierzchniowych jonów Cr^{+6} od czasu prażenia. Temperatura prażenia 300°C . Chromit albański

Wraz ze zwiększaniem czasu prażenia w temperaturze 300°C obserwuje się wzrost zawartości jonów Cr^{+6} , po czasie około 45 minut krzywa osiąga pierwsze maksimum po czym gwałtownie obniża się do wartości zerowej (1 godzina). Dalsze prażenie powoduje ponowny wzrost ilości jonów Cr^{+6} , przy czym wartość ekstremalna znajduje się w pobliżu czasu prażenia wynoszącego około 2 godziny. Następnie obserwuje się powolny spadek wielkości mierzonego parametru. Obie wartości ekstremalne znajdują się w przybliżeniu na tej samej wysokości. Początek otrzymanej krzywej nie wychodzi, jak można by przypuszczać, z początku układu współ-

rzędnych. Należy jednak zaznaczyć, że próbka nie prażona (pierwszy punkt na krzywej) bezpośrednio po trawieniu kwasem solnym z całą pewnością nie była pokryta jonami Cr^{+6} .

Od chwili trawienia do momentu wykonania analizy próbka po wysuszeniu przebywała w temperaturze pokojowej w powietrzu około 2 tygodnie; w tym czasie nastąpiło częściowe jej utlenienie.

Wyniki doświadczeń flotacyjnych wykonanych dla chromitu albańskiego o uziarnieniu poniżej 0,033 mm zamieszczono na rysunku 7.

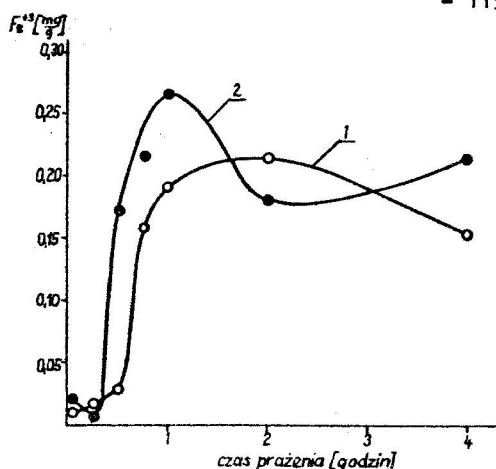


Rys. 7. Zależność wyniesienia chromitu albańskiego (poniżej 0,033 mm) od czasu prażenia. Zbieracz - laurylian sodu $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, pH flotacji 4,4 - 4,7. Czas flotacji 1 minuta

1 - chromit nieutleniony, 2 - chromit utleniany 2 tygodnie w temperaturze pokojowej

Krzywa 1 z tego rysunku otrzymana została dla próbek prażonych równolegle z kierowanymi do analizy na zawartość tlenu aktywnego. Można zauważyć w porównaniu z rysunkiem 6, że punktowii minimalnej flotacji odpowiada pierwsze maksimum tlenu aktywnego (45 minut), natomiast minimalnej zawartości tlenu aktywnego (1 godzina) towarzyszy całkowite wyniesienie minerału.

Krzywa 2 zamieszczona na tym rysunku przedstawia wpływ czasu prażenia na flotację chromitu, który po trawieniu i wysuszeniu pozostawiono w przeciągu 2 tygodni w powietrzu i dopiero po tym poddawano prażeniu. Okazuje się więc, że częściowe utlenienie w temperaturze pokojowej znacznie przyspiesza wystąpienie minimum flotacji i następującą po tym ponowną aktywację.



Rys. 8. Zależności powierzchniowych jonów Fe^{+3} od czasu prażenia. Temperatura prażenia 300°C . Chromit albański

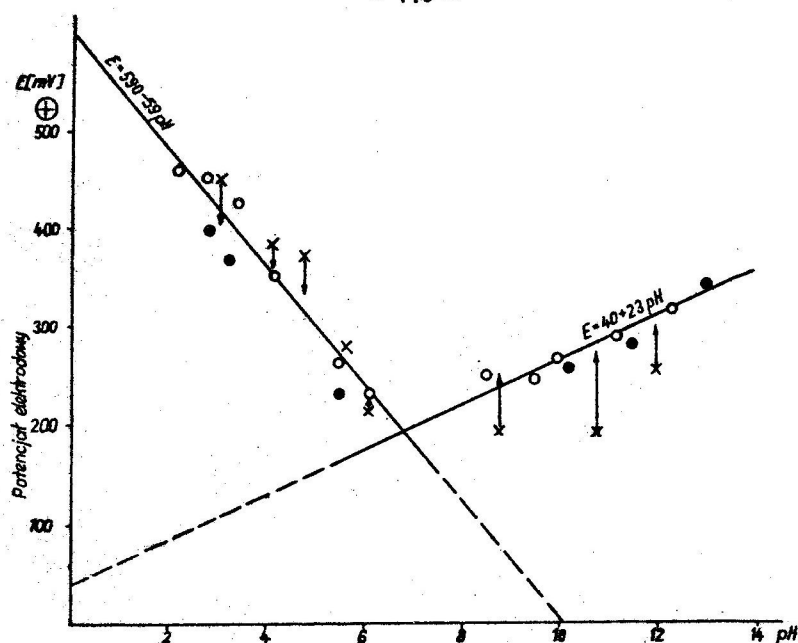
1 - roztwór H_2SO_4 , 2 - roztwór HCl

niowych jonów Cr^{+6} . Szybszy wzrost rozpuszczalności żelaza w roztworze HCl spowodowany jest przypuszczalnie utlenieniem chlorowodoru przez jon Cr^{+6} .

W celu scharakteryzowania elektrochemicznych własności granicy faz spinelle - roztwór elektrolitu wykonano pomiary potencjału elektrodowego. Na rysunku 9 przedstawiono zmianę potencjału elektrodowego chromitu naturalnego oraz syntetycznego w zależności od pH roztworu. Otrzymane wyniki wskazują, że jony H^+ i OH^- są dla tego minerału jonami potencjałotwórczymi. Wartości tych nie można oczywiście utożsamiać z potencjałem równowagowym. Wskazują na to zmiany potencjału elektrody w czasie pomiaru (od 0-1 godz.) które zaznaczono w postaci strzałek. W środowisku kwaśnym obserwuje się obniżenie wartości potencjału, natomiast począwszy od $\text{pH} = 6$ następuje wzrost tej wartości. Obecność tlenu w roztworze w znacznym stopniu stabilizuje potencjał elektrody, obserwowane zmiany są znacznie niższe od analogicznych w przypadku jego nieobecności.

Na rysunku 10 przedstawiono dla porównania zależność potencjału elektrodowego magnetytu od pH roztworu. Podobnie i w tym układzie obserwuje się wzrost wartości potencjału w dwóch kierunkach kwaśnym i alkalicznym. Przebieg zmian potencjału w roztworach pozbawionych tlenu ma podobny charakter jak dla chromitu.

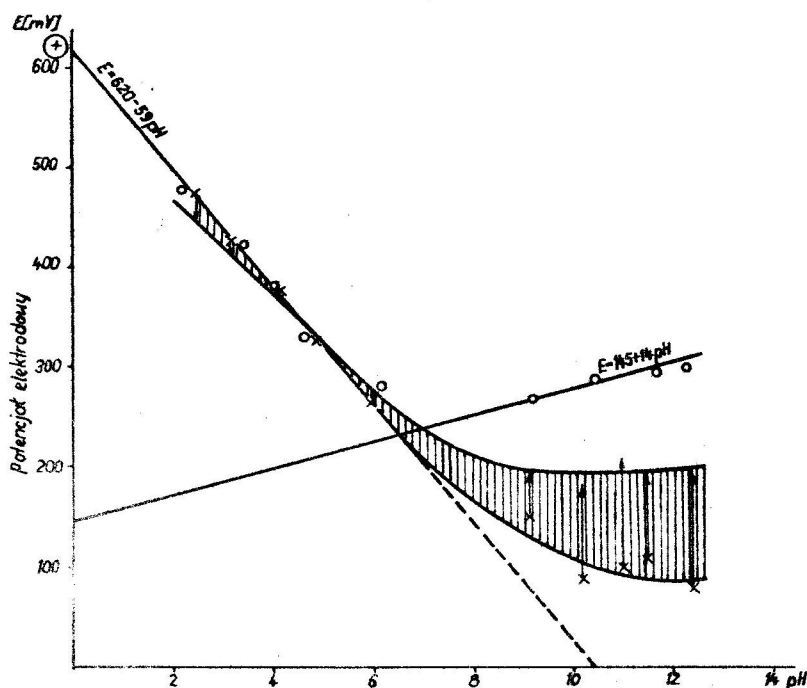
Dalsze badania przeprowadzono w celu określenia wpływu prażenia chromitu na utlenienie powierzchniowych jonów Fe^{+2} . Badania rozpuszczalności żelaza z powierzchni chromitu w roztworach HCl i H_2SO_4 w zależności od czasu prażenia w temperaturze 300°C zamieszczono na rysunku 8. Dane te wskazują, że w początkowym etapie utleniania ilość rozpuszczanego żelaza jest bardzo mała. Dopiero prażenie w czasie większym od 15 minut (dla HCl) i 30 minut (dla H_2SO_4) powoduje gwałtowny wzrost tej wartości. Maksymalnej rozpuszczalności żelaza (dla HCl) odpowiada przy tym (rys. 6) minimalna zawartość powierzch-



Rys. 9. Zależność potencjału elektrodowego od pH roztworu
x - chromit albański, roztwór odpowietrzony, o - chromit albański, roztwór nieodpowietrzony, • - chromit syntetyczny, roztwór nieodpowietrzony

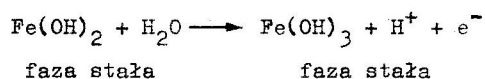
Powyższe badania podstawowe wskazują, że prażenie chromitu powoduje duże zmiany w jego właściwościach flotacyjnych. Zmiany te zależne są od warunków prażenia i spowodowane są utlenieniem powierzchni tego minerału. Wykazano, że z szeregu spineli tworzących izomorficzny roztwór stały chromitu w procesie utleniania biorą udział tylko spinele MgCr_2O_4 i FeCr_2O_4 . Szacunkowe obliczenia z wyników analizy chemicznej wykazują, że w chromicie albańskim spinele te występują w równych ilościach wynoszących około 40% każdy. Porównanie wyników doświadczeń flotacyjnych spineli MgCr_2O_4 i FeCr_2O_4 z wynikami otrzymanymi dla chromitu naturalnego wykazują, że minerał ten posiada właściwości flotacyjne bardziej zbliżone do spinelu FeCr_2O_4 . Związane jest to niewątpliwie z pojawieniem się w wyniku utlenienia na powierzchni jonów Fe^{+3} , stanowiących centrum adsorpcji zbieracza anionowego. Głębsze rozważania nad mechanizmem powierzchniowego utleniania chromitu daleko wybiegające poza ramy procesu flotacji będzie można znaleźć w pracy (7).

Pomiary potencjału elektrodowego rzucają pewne światło na możliwość utlenienia chromitu i magnetytu w roztworach wodnych. Uzyskane wyniki pozwalają wnosić, że w środowisku kwaśnym działanie tlenu sprowadza się do stabilizacji potencjału elektrodowego. Zmiany notowane w czasie są niewielkie i w zasadzie nie zmieniają procesu elektrochemicznego zachodzącego



Rys. 10. Zależność potencjału elektrodowego od pH roztworu
x - magnetyt roztwór odpowietrzony, o - magnetyt roztwór nieodpowietrzony

na elektrodach. Prawie identyczne równania opisujące zmianę potencjału elektrody w zależności od pH dla magnetytu i chromitu mogą świadczyć, że mamy tutaj do czynienia z tą samą reakcją elektrochemiczną polegającą na utlenieniu w myśl reakcji



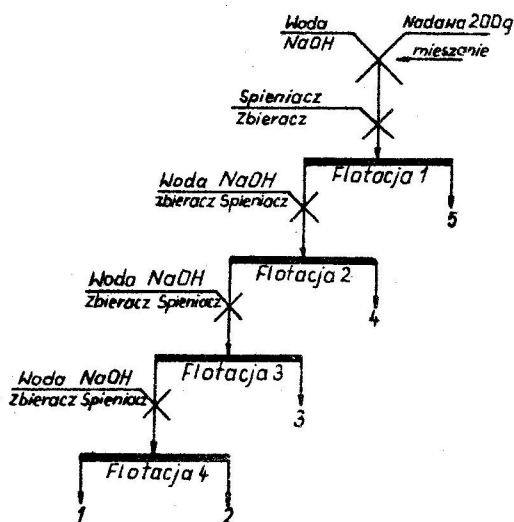
dla której wyliczony teoretycznie potencjał wynosi:

$$E_h = 271 - 59 \text{ pH (mV)}$$

W ośrodku zasadowym obecność tlenu w roztworze w znacznie większym stopniu decyduje o wartości potencjału elektrodowego. Mierzone potencjały posiadają wtedy wartości wyższe a proste opisujące zmianę potencjału w zależności od pH mają dodatnie współczynniki kierunkowe. Świadczy to o przebiegu innej reakcji elektrodowej, w której zgodnie z danymi Błagowej (dla magnetytu) (8) uczestniczy tlen rozpuszczony w roztworze.

Badania flotacji rudy chromitowej

Doświadczenia flotacyjne wykonano metodą flotacji frakcjonowanej według schematu zamieszczonego na rysunku 11. Wcześniejsze badania autorów wykazały, że flotacja surowej rudy ze złóż albańskich jest możliwa jedynie w alkalicznym środowisku. W tych warunkach rozpuszczalność soli magnezu i wapnia z serpentynu, niekorzystnie działających na flotację, jest stosunkowo nieduża, a optymalny obszar pH przy którym obserwuje się największą selektywność flotacji zawarty jest w granicach 10,5 - 10,8.



Rys. 11. Schemat prowadzenia prób flotacji rudy chromitowej

wzbogacania zachodzi jedynie w niewielkim stopniu. Zastosowanie do flotacji zbieracza kationowego daje znaczne zwiększenie zawartości Cr_2O_3 w koncentracie. Kształt krzywej 2 wykazuje polepszenie selektywności rozdziału. Wyniki flotacji z użyciem odczynnika amfoterycznego (krzywa 3) mówią, że z trzech badanych typów zbieraczy najlepsze działanie wykazuje właśnie ten odczynnik. Należy podkreślić, że jego zużycie jest wielokrotnie niższe od pozostałych a dodatkową zaletą jest mała trwałość otrzymanej piany.

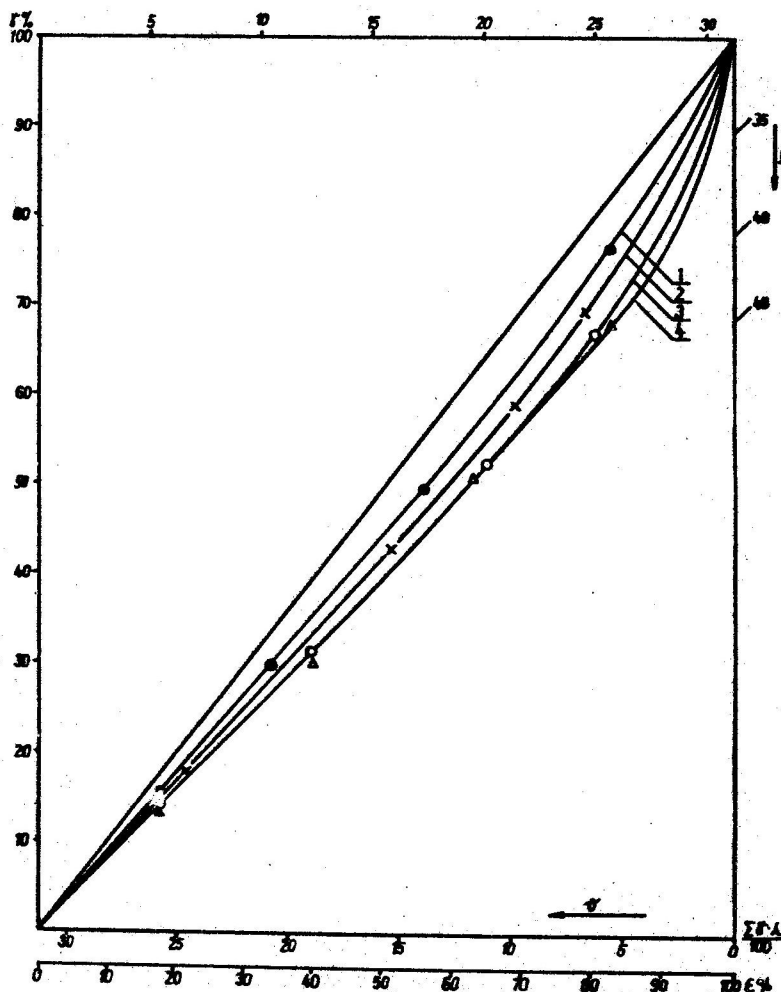
Doświadczenia flotacyjne wykonane przy użyciu tego odczynnika z nadawą uprzednio prażoną wykazały, że proces prażenia wpływa na otrzymane wyniki. Stosunkowo krótkie prażenie w temperaturze 300°C (0,5 godz.) w pewnym stopniu polepsza skuteczność flotacji. Otrzymuje się wtedy mniejszą zawartość Cr_2O_3 w odpadzie, co prowadzi do podwyższenia uzysku flotacyjnego (krzywa 4). Zwiększenie czasu prażenia do 1 godziny powoduje pogorszenie rezultatów a zwiększenie temperatury (400°C - 1 godz.) pociąga za sobą wyraźne obniżenie izysku. Bezpośrednią przyczyną powodującą pogorszenie wyników flotacji, po przekroczeniu optymalnych warunków prażenia, są zmiany jakim w trakcie tego procesu ulegają składniki skały płonnej.

Dla oceny przebiegu flotacji posłużono się krzywymi średnich wartości Mayera, a najważniejszą część wyników opisujących wpływ utlenienia w fazie gazowej na selektywność rozdziału podano na rysunkach 12 i 13.

Wyniki flotacji z odczynnikiem anionowym (rys. 11 krzywa 1) wskazują, że proces

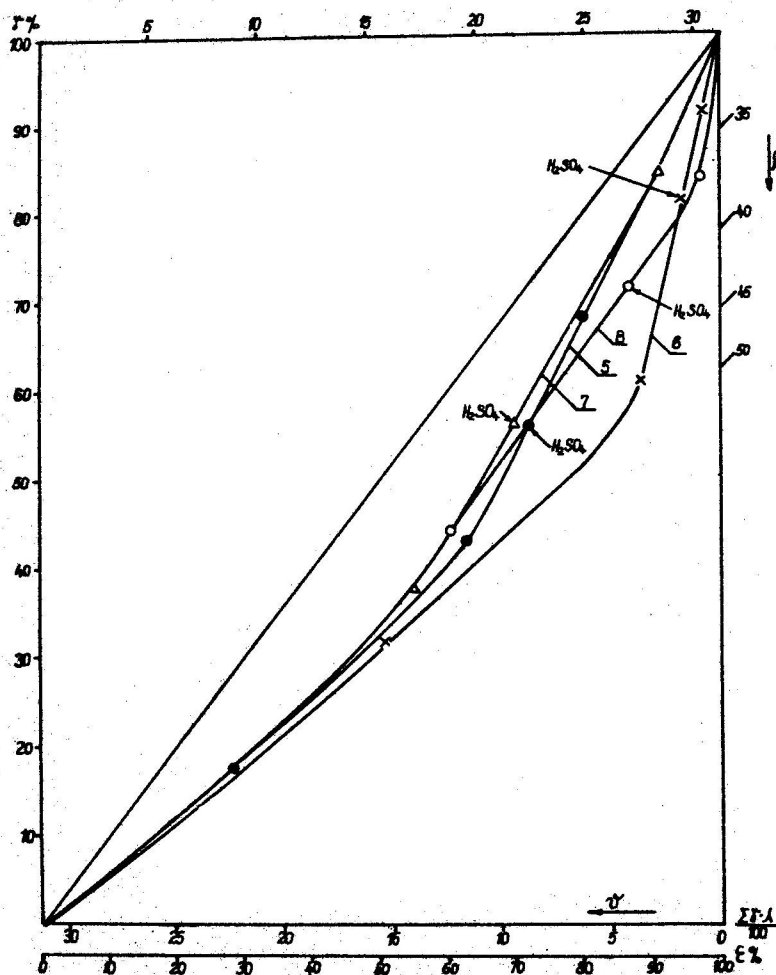
Przy stosowaniu nadawy prażonej obserwuje się podwyższenie naturalnego pH mętów, odpowiednio z 9,5 dla nadawy nieprażonej do 9,8, 10,3 i 10,8 dla prażonej (300°C - 0,5 i 1 godz., 400°C - 1 godz.).

Z kształtu krzywej Mayera wynika, że najwyższy stopień wzbogacenia jest osiągany w pierwszym i w drugim stadium flotacji. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że w końcowych koncentratkach (przy użyciu zbieracza kationowego i amfoterycznego) obok chromitu znajduje się oliwin, natomiast serpentyn



Rys. 12. Krzywe średnich wartości Mayera dla flotacji albańskiej rudy chromitowej. Spieniacz alfa-terpineol 100 g/t, pH flotacji 10,8
1 - laurynian sodu 1000 g/t, 2 - chlorowodorek dodecyloaminy 750 g/t, 3 - zbieracz amfoteryczny 200 g/t, 4 - zbieracz amfoteryczny 200 g/t, nadawę prażono 300°C 0,5 godziny

w przeważającej ilości pozostaje w odpadach. Koncentraty otrzymywane z nadaw zawierające 31,2% Cr_2O_3 posiadają mniej niż 40% tego składnika, dla tego też przemysłowe ich zastosowanie będzie mocno ograniczone. W celu zwiększenia zawartości Cr_2O_3 przystąpiono do prób flotacji polegających na wydzieleniu w ośrodku zasadowym serpentynu a pozostałą mieszaninę chromitu i oliwinu rozfrakcjonowano w środowisku kwaśnym. Próby te prowadzono według schematu zamieszczonego na rysunku 11, z tą jednak różnicą,



Rys. 13. Krzywe średnich wartości Mayera dla flotacji albańskiej rudy chromitowej. Spieniacz Alfa-terpineol 150 g/t, zbieracz $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3\text{COONa})_2$ - 350 g/t, pH flotacji głównej 10,8, pH flotacji czyszczącej 2,0
 5 - nadawa nieprażona, 6 - nadawa prażona 300°C 0,5 godziny, 7 - nadawa prażona 400°C, 1,0 godzinę, 8 - nadawa prażona 300°C 1,0 godzinę

że w trzecim stopniu flotacji podawano w miejsce NaOH kwas siarkowy. Wyniki najważniejszych prób przedstawiono na rysunku 13. Wskazują one, że działanie zbieracza kationowego charakteryzuje się dobrą selektywnością w środowisku zasadowym. Otrzymany półprodukt w kwasowym stadium flotacji ($\text{pH} = 2$) jest jednak bardzo intensywnie wynoszony do piany, przy czym oba jego składniki chromit i oliwin w równym stopniu przechodzą do koncentratu.

Zastosowanie zbieracza amfoterycznego umożliwiło w kwaśnym środowisku rozdzielenie chromitu od oliwinu, przy czym chromit wynoszony jest do piany a oliwin pozostaje w odpadach. Wymagane jest do tego silne zakwaszenie mętów do $\text{pH} 2,5-2,0$. Zużycie kwasu siarkowego w zależności od ilości pozostałego jeszcze serpentynu wynosi od 10-15 kg/t nadawy.

Flotacja zbieraczem amfoterycznym prowadzona według tego schematu pozwala na otrzymanie koncentratu zawierającego 45% Cr_2O_3 , przy uzysku $\epsilon = 72\%$. Natomiast z nadawy prażonej uprzednio przez 0,5 godziny w temperaturze 300°C otrzymuje się analogiczny koncentrat z uzyskiem 88% Cr_2O_3 (krzywa 6). Przy uzysku 80% Cr_2O_3 można otrzymać jeszcze lepsze koncentraty 48% Cr_2O_3 . Przedłużenie czasu prażenia do 1 godziny (krzywa 8) lub podwyższenie temperatury ($400^\circ\text{C} - 1$ godzina) powoduje pogorszenie się rezultatów krzywa 7.

Wyniki otrzymane w próbach flotacji rudy chromitowej z Albanii wskazują, że bez względu na rodzaj stosowanego zbieracza nie można drogą flotacji w ośrodku alkalicznym otrzymać koncentratu zawierającego 40% Cr_2O_3 . Natomiast przy użyciu zbieracza amfoterycznego i zastosowaniu dodatkowo flotacji czyszczącej w środowisku kwaśnym można otrzymywać z wysokim uzyskiem koncentraty zawierające nie mniej niż 45% Cr_2O_3 . Jak wykazano, duży wpływ na uzyskiwane rezultaty posiada obróbka termiczna jakiej poddawano nadawę przed flotacją. Podczas prażenia nadawy zachodzą jednocześnie dwa procesy. Następuje powierzchniowe utlenienie chromitu, które sprzyja adsorpcji zbieracza i ma korzystne działanie dla flotacji. Jednocześnie biegnie proces przeobrażenia minerałów skały płonnej polegający na odwodnieniu serpentynu i przypuszczalnie utlenieniu oliwinu mający szkodliwy wpływ dla przebiegu flotacji, gdyż powoduje lepszą flotowalność tych minerałów. Dlatego też najlepsze wyniki flotacji otrzymywano przy stosunkowo krótkim czasie prażenia wynoszącym 0,5 godziny. W tych warunkach następuje bowiem znaczne utlenienie powierzchni chromitu, lecz jednocześnie zmiany jakim ulegają serpentyn i oliwin nie są jeszcze znaczne.

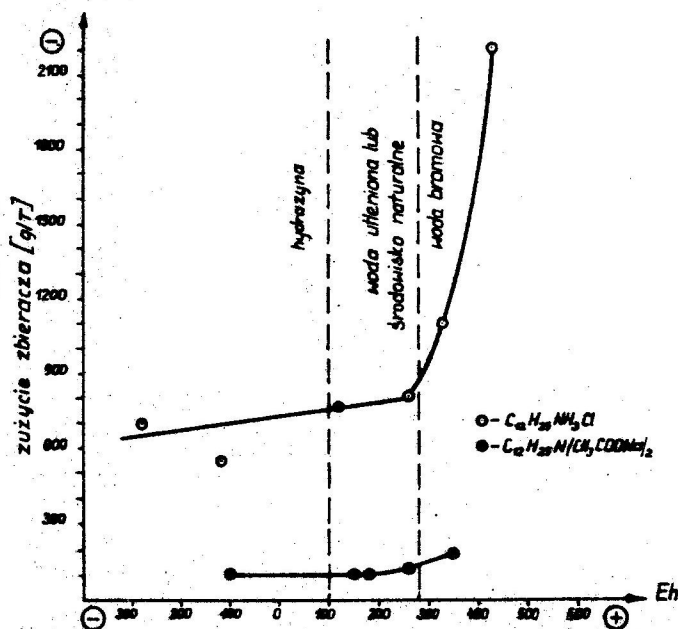
W dalszym etapie pracy^{x)} przeprowadzono badania mające na celu określenie możliwości utleniania chromitu w pulpie flotacyjnej i konsekwencji tego procesu na flotację rudy chromitowej. Do badań tych użyto znacznie bogatszą nadawę zawierającą 42,6% Cr_2O_3 , dlatego też flotację prowadzono jedynie w środowisku alkalicznym przy $\text{pH} = 10,8$.

^{x)} Część eksperymentalną tego etapu tj. doświadczenia flotacyjne oraz pomiary potencjału elektrokinetycznego i Eh wykonał mgr inż. Jan Skorupa.

W pierwszych próbnych flotacjach stwierdzono, że ilość zbieracza potrzebnego do flotacji, silnie zależy od wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mętów. Dlatego też we wszystkich kolejnych flotacjach dla zachowania w miarę możliwości podobnych wychodów koncentratu stosowano zmienianą ilość zbieracza.

Podobnie jak w doświadczeniach flotacji rudy utlenianej w fazie gazowej, dla oceny tego procesu wykorzystano krzywe Mayera. Wykresów tych nie zamieszczono w pracy a posłużono się nimi jedynie w celu określenia zawartości Cr_2O_3 w koncentracie przy stałym uzysku równym 80%.

Rezultaty tych badań wskazują na występowanie zależności pomiędzy zużyciem zbieracza oraz selektywnością flotacji od Eh mętów. W celu lepszego zilustrowania tych zależności przedstawiono je wykreślnie na rysunkach 14 i 15.



Rys. 14. Zależność zużycia zbieracza od Eh pulpy flotacyjnej

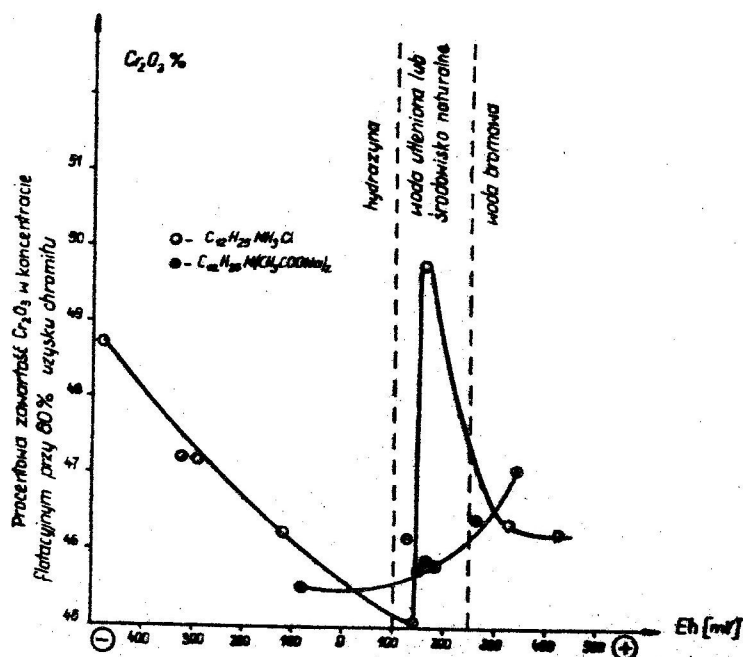
Z rysunku 14 wynika, że zwiększenie w kierunku dodatnim potencjału oksydacyjno-redukcyjnego środowiska pociąga za sobą najpierw powolny a począwszy od wartości $\text{Eh} = +250$ mV gwałtowny wzrost ilości chlorowodoru dodecyloaminy potrzebnej dla prawidłowego przebiegu flotacji. W przypadku stosowania zbieracza amfoterycznego wpływ ten jest nieznaczny.

Z rysunku 15 wynika, że największe zmiany selektywności flotacji dla zbieracza kationowego obserwuje się w wąskim zakresie Eh od +150 do +200 mV. Następuje wtedy zmiana zawartości Cr_2O_3 w koncentracie z 45 do około

50%. Zwiększanie dalej dodatniego potencjału pH powoduje spadek selektywności. Stosunkowo dobrą selektywność rozdzielu osiąga się również przy wysokich ujemnych potencjałach Eh.

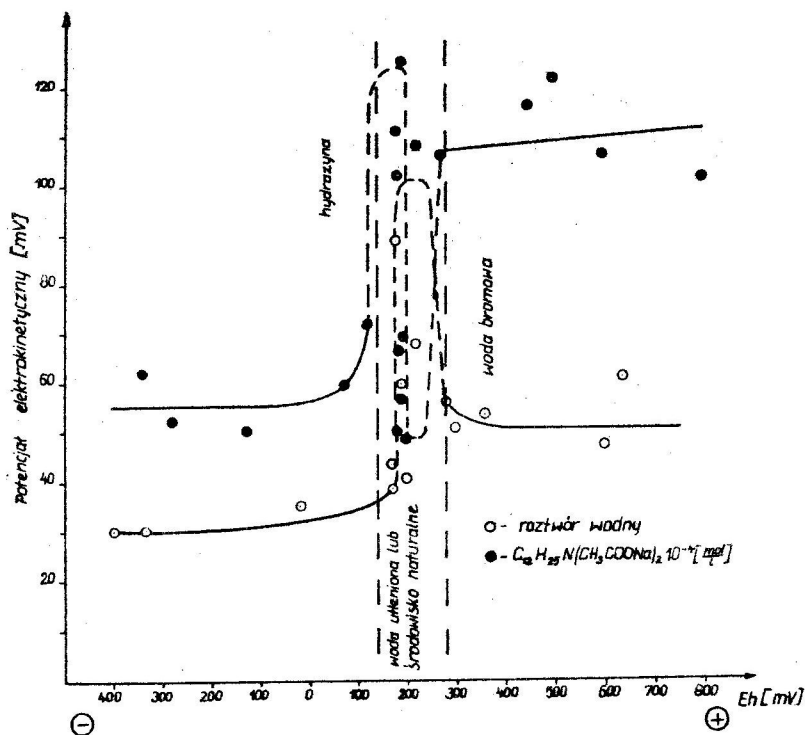
W celu wyjaśnienia przyczyn omówionych uprzednio zależności przeprowadzono pomiary potencjału elektrokinetycznego chromitu w zależności od Eh środowiska. Pomiary te wykonano w stałym pH wynoszącym 10,8 w roztworach wodnych oraz w roztworach zbieraczy stosowanych w pracy. Wyniki przedstawiono na rysunku 16.

Stwierdzono, że w roztworze zbieracza kationowego w całym zakresie mierzonych wartości Eh następowała koagulacja ziarn chromitu.



Rys. 15. Zależność zawartości Cr_2O_3 w koncentracie od Eh pulpy flotacyjnej

Potencjał elektrokinetyczny przyjmuje wtedy niskie, niemierzalne wartości. Wyraźną natomiast zależność tego potencjału od Eh środowiska obserwuje się tylko w obszarze od +150 mV do +270 mV dla krzywej 1 oraz w obszarze od +100 mV do +270 mV dla krzywej 2. Zmiany te mają ostry przebieg, a dokładny ich charakter trudno określić z uwagi na znaczną zmienność Eh środowiska.



Rys. 16. Zależność potencjału elektrokinetycznego chromitu od Eh środowiska

Przedstawiony materiał pozwala stwierdzić, że można oddziaływać na przebieg flotacji przez zmianę potencjału Eh pulpy. Otrzymane wyniki są w zasadzie zgodne z omawianymi wcześniej poglądami. Zwiększając bowiem utleniające właściwości ośrodka powodujemy "wyciągnięcie" z powierzchni minerałów elektronów. W związku z powyższym adsorpcja zbieracza kationowego będzie utrudniona, gdyż powierzchnia nie dysponuje odpowiednią ilością elektronów do wytworzenia silnych wiązań. Analizując dane z rysunków 14 i 15 obserwujemy, że następuje wtedy wielokrotne zwiększenie zużycia zbieracza oraz pogorszenie selektywności rozdzielu. Należy jednak w tym miejscu zwrócić uwagę na możliwość utlenienia się zbieracza kationowego, co może być również jedną z przyczyn tego zjawiska.

Zbieracz amfoteryczny w silnie alkalicznej pulpie występuje głównie w postaci jonów $C_{12}H_{25}N(CH_2COO)^{-2}$. Dlatego też utlenienie powierzchni powinno spowodować poprawienie jego adsorpcji. Dane doświadczalne potwierdzają takie przypuszczenia. Obserwuje się bowiem zwiększenie selektywności rozdzielu wraz ze wzrastającym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym.

Zwiększanie redukcyjnych właściwości pulpy pociąga za sobą wzrost ilości elektronów w warstwie powierzchniowej chromitu. Obserwujemy wtedy dla

zbieracza kationowego poprawienie rezultatów flotacji. Wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego mówią, że w całym obszarze mierzonych wartości pH powierzchnia chromitu posiada ujemny ładunek elektryczny. Adsorpcja zbieracza amfoterycznego, który w warunkach pomiaru występuje w postaci związku anionowo czynnego, powoduje zwiększenie ujemnego potencjału elektrokinetycznego. Zbieracz kationowy absorbując się na ujemnej powierzchni kompensuje jej ładunek i powoduje silne obniżenie potencjału elektrokinetycznego.

Bardzo ciekawym do dalszych rozważań nad mechanizmem utlenienia chromitu w fazie cieplej jest obszar Eh od +150 do +270 mV. W obszarze tym występują silne zmiany potencjału elektrokinetycznego, które przypuszczalnie są wynikiem skomplikowanych reakcji przejściowych. Stwierdzono, że Eh środowiska w tym zakresie zmienia się samorzutnie, co dodatkowo świadczy o przebiegu powolnych reakcji chemicznych. Układ minerał-roztwór nie znajduje się w stanie równowagi co utrudnia wytłumaczenie zmian flotacji. Należy jednak podkreślić, że w obszarze tym stwierdzono jednocześnie najlepszą oraz najgorszą selektywność flotacji przy użyciu zbieracza kationowego.

Otrzymane wyniki nie pozwalają na głębsze uogólnienia, jednak wskazują na istnienie optymalnych dla przebiegu flotacji zakresów Eh środowiska. Czynniki ten, często niedoceniany w praktyce flotacyjnej może w znacznym stopniu wywierać wpływ na przebieg tego procesu.

Wnioski

1. Wyniki badań flotacyjnych wykonanych na spinelach syntetycznych wykazały wpływ warunków prażenia na ich własności. Badania te pozwalają wytłumaczyć zachowanie się chromitu we flotacji po procesie termicznej obróbki. Zaobserwowany wpływ prażenia na flotację odczynnikami anionowym i kationowym spowodowany jest powierzchniowym utlenieniem chromitu. W reakcji tej uczestniczą jedynie spinele FeCr_2O_4 i MgCr_2O_4 , których udział w izomorficznym roztworze stałym chromitu wynosi około 80%.
2. Badania flotacji albańskiej rudy chromitowej wykazały, że utlenienie nadawy drogą prażenia w atmosferze utleniającej wpływa na selektywność rozdzielenia. Efekt ten jest najbardziej widoczny przy zastosowaniu zbieracza amfoterycznego, który pozwala na prowadzenie flotacji głównej w środowisku alkalicznym i oczyszczającej w środowisku kwaśnym. Utlenienie powierzchni chromitu przez prażenie nadawy flotacyjnej zawierającej 31,2% Cr_2O_3 w warunkach 300°C przez 0,5 godziny pozwoliło na otrzymanie koncentratu zawierającego 48% Cr_2O_3 , z uzyskiem 80%. Podwyższenie temperatury lub zwiększenie czasu prażenia powoduje jednak pogorszenie wyników flotacji.

3. Stwierdzono, że drogą zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pulpy flotacyjnej można oddziaływać na proces flotacji rudy chromitowej. Zwiększenie dodatniego potencjału Eh pulpy powoduje znaczny wzrost zużycia zbieracza kationowego. Zwiększenie ujemnego potencjału Eh pulpy poprawia selektywność rozdziału rudy chromitowej i nie wpływa na zużycie zbieracza kationowego. Flotacja rudy chromitowej zawierającej 42,6% Cr_2O_3 przy stosowaniu zbieracza kationowego w optymalnych warunkach Eh pozwala na otrzymanie koncentratu o zawartości Cr_2O_3 bliskiej 50% z uzyskiem 80%.

LITERATURA

1. S. Sobieraj, J. Laskowski: Research and development in flotation of chromium ores. I. Early attempts and recent trends. II. Flotation of the ore in light of investigations of the surface properties of spinel minerals. Trans. I.M.M. - Section C, w druku.
2. J. Laskowski: Zjawiska towarzyszące flotacji w świetle teorii półprzewodników. Rudy i Metale Nieżelazne, 11, s. 588 (1962).
3. I.N. Plaksin, R.S. Szafiejew, W.A. Czanturija: Połuprowodnikowe właściwości minerałów i ocena ich adsorpcyjno-chemicznej aktywności. Doklady AN SSSR, 170, s. 890 (1966).
4. I.N. Plaksin, R.S. Szafiejew, W.A. Czanturija: Wzajemny wpływ między energetycznym strojeniem kryształów minerałów i ich flotacyjnymi właściwościami. VIII Międzynarodowy kongres po obogaszcz. polezn. iskop., Izd. Inst. Mechanobr, t. 2, s. 235, Leningrad 1969.
5. A.L. Mular: Effect of impurities on the flotation behaviour of zinc oxide. Trans. AIME, 232, nr 3, s. 204 (1965).
6. S. Sobieraj: Fizykochemiczne badania minerałów z grupy spineli a możliwości flotacyjnego wzbogacania rud chromitowych. Praca doktorska. Gliwice, 1971.
7. S. Sobieraj, J. Haber, J. Laskowski: Mechanism of the surface oxidation of chromium spinels and its influence on their surface properties. Roczniki Chemii, w druku.
8. Z.S. Błagowa i inni: Wpływanie reagentów-piętizerów na elektrochemiczne właściwości powierzchni magnetitu. Sbornik: Primenieniye novykh fizicheskikh i fiziko-chemicheskikh vozdeystviy na pulpu pri obogashchenii poleznykh iskopajemykh. Izd. Nauka, Moskwa 1967, s. 46-55.
9. S. Sobieraj, J. Laskowski: Flotacja spineli chromowych w świetle fizykochemicznych badań ich właściwości. VII Seminarium Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt nr 3, s. 90, Gliwice 1969.