

Józef STACHURSKI

Ewa ORUBA

Instytut Przeróbki i Wykorzystania
Surowców Mineralnych AGH

ROLA POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO BARYTU
I FLUORYTU W PROCESIE FLOTACJI

1. Wstęp

Przedmiotem badań jest ruda barytowa pochodząca ze złóż w Stanisławowie i Boguszwie. Większa część produkcji kopalni "Boguszków" stanowi gotowy produkt handlowy, natomiast ruda z kopalni "Stanisławów" ze względu na obecność fluorytu, kwarcu i innych składników mineralnych musi być w całości poddawana wzbogaceniu. Dlatego też zasadnicze badania przeprowadzono dla barytu i fluorytu ze złoża w Stanisławowie. Wyniki analiz chemicznych próbek badanych minerałów przedstawia tab. 1.

Tablica 1

Minerał	% wagowy			
	BaSO ₄	CaF ₂	Fe	Mn
Baryt z Boguszwowa	nie ozn.	nie ozn.	0,022	0,0053
Baryt ze Stanisławowa	97,46	2,49	0,068	0,0101
Fluoryt ze Stanisławowa	0,79	99,06	>0,1	<0,1

Selektywna flotacja rud barytowych nie stwarza praktycznych trudności w przypadku, gdy skała płonna reprezentowana jest przez kwarc lub krzemiany, które ulegają łatwo depresji szkłem wodnym. Poważne trudności powstają przy flotacji barytu z rud węglanowych zawierających kalcyt, dolomit i magnezyt, których flotowalność jest zbliżona do flotowalności barytu. Podobne trudności występują przy flotacyjnym rozdzielaniu barytu i fluorytu. W tych przypadkach otrzymywanie bogatych koncentratów barytowych jest zazwyczaj bardzo trudne.

Badaniami potencjału elektrokinetycznego barytu i fluorytu zajmowali się między innymi; A.N. Dołżenkowa [1-3], V. Hejl [4-9], P. Ney [10], S. Sobieraj [11], A. Bahr [12], B. Dobias [13]. W pracach dotyczących tego zagadnienia brak dotychczas jednoznacznego poglądu co do wartości barytu i fluorytu oraz na rodzaj jonów określających potencjał powierzchni tych minerałów. Poglądy autorów co do elektrycznych własności powierzchni barytu i fluorytu są bardzo różne a często sprzeczne. Według S. Sobieraja [11], który badał potencjał dzeta barytu i fluorytu pochodzącego ze Stanisławowa, iep fluorytu odpowiada pH 10 a barytu pH 11, podczas gdy z naszych badań wynika, że iep barytu odpowiada pH 6,9 a fluorytu pH 8. Różnice w wynikach otrzymanych przez poszczególnych autorów mogą być związane ze sposobem przygotowania próbek do badań oraz z różną metodyką badań ponieważ przy badaniu potencjału dzeta bardzo istotne znaczenie ma osiągnięcie stanu równowagi dynamicznej pomiędzy roztworem a minerałem. W przypadku minerałów typu soli takich jak baryt i fluoryt czas ustalania się równowagi jest długi, co należy uwzględnić przy wykonywaniu pomiarów. Różnice w wynikach badań mogą także zależeć od pochodzenia i genezy minerału oraz towarzyszących mu domieszek.

Celem tej pracy jest określenie elektrycznych efektów adsorpcji na podstawie zmian potencjału elektrokinetycznego barytu i fluorytu w roztworach wybranych elektrolitów oraz stwierdzenie czy w oparciu o ten parametr można wnioskować o stanie powierzchni minerału. Równolegle z badaniami zmian potencjału elektrokinetycznego prowadzono doświadczenia flotacyjne w celu ewentualnego powiązania zmian tego potencjału z wynikami flotacji barytu i fluorytu.

2. Metodyka badań

Potencjał elektrokinetyczny barytu i fluorytu wyznaczano w oparciu o pomiary potencjału przepływu. Technikę pomiarów potencjału przepływu omówiono w pracach [14-16].

Potencjał elektrokinetyczny obliczano na podstawie wzoru Helmholtza-Smoluchowskiego [15-17], z którego po przeliczeniu otrzymuje się wzór na potencjał dzeta w temperaturze 25°C [14, 18, 19];

$$\zeta = 9,69 \cdot 10^4 \frac{E \lambda}{p} \quad \text{mV}$$

gdzie; E - potencjał przepływu mV,

λ - przewodnictwo właściwe roztworu wodnego w porach
diafragmy $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$,

p - ciśnienie w cm Hg.

Pomiary potencjału przepływu przeprowadzono w temperaturze ok. 25°C na diafragmach sporządzonych z 25 g barytu lub 23 g fluorytu o uziarnieniu 0,3 - 0,25 mm. Pomiarów dokonywano po czasie ok. 1 godz., kiedy to można przyjąć, że ustaliła się równowaga dynamiczna pomiędzy badanymi minerałami a roztworem wodnym. Dla osiągnięcia tej równowagi przez diafragmę mineralną przepuszczano badany roztwór wodny kilkakrotnie w obu kierunkach, aż do ustalenia się wartości potencjału przepływu E przy ustalonym ciśnieniu p roztworu.

Doświadczenia flotacyjne prowadzono metodą flotacji bezpianowej w zmodyfikowanej rurce Hallimonda w której zamiast mieszadła magnetycznego zastosowano mieszadło mechaniczne. Flotacje 5,0 g nawazek badanych minerałów przeprowadzano w 100 ml roztworu. Do flotacji stosowano klasę ziarnową 0,2 - 0,1 mm.

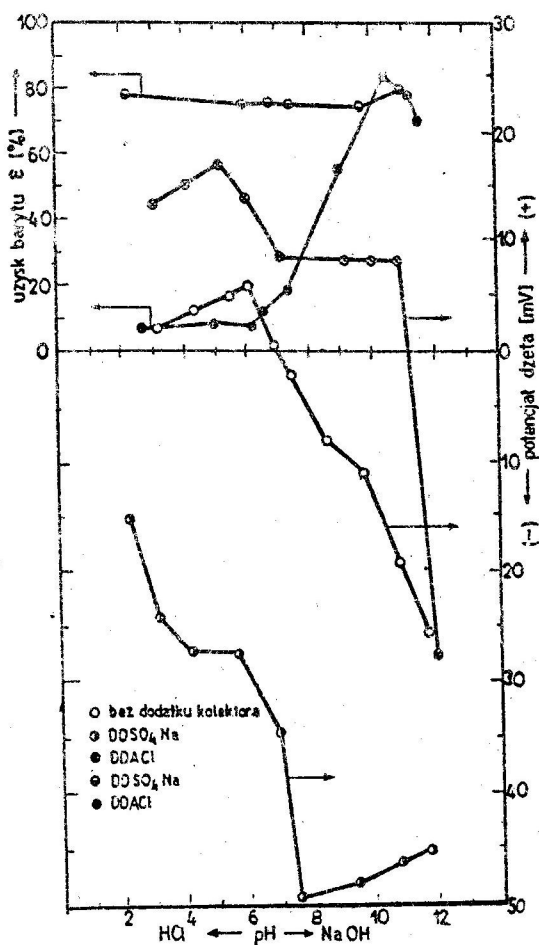
Do badań stosowano kolektory: dodecylosiarczan sodu (DDSO_4Na) i chlorowoderek dodecyloaminy (DDACl) oraz elektrolity nieorganiczne a mianowicie: BaCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , i NaF. Ponadto stosowany był także modyfikator organiczny - kwas cytrynowy. Regulację pH przeprowadzano za pomocą HCl lub NaOH .

3. Omówienie wyników badań

Badania zmian potencjału elektrokinetycznego barytu i fluorytu w zależności od pH roztworu wodnego wykazały, że iep barytu z Boguszoza odpowiada pH 5,9, barytu ze Stanisławowa pH 6,9 (rys.1) a fluorytu pH 8,0 (rys. 2). Z badań mineralogiczno-chemicznych wynika, że baryt ze Stanisławowa zawiera znacznie więcej domieszek niż baryt z Boguszoza (tablica 1). Można więc przypuszczać, że przesunięcie punktu iep dla barytu ze Stanisławowa w porównaniu z barytem z Boguszoza, jest spowodowane jego budową krystalochemiczną a szczególnie domieszkami związków żelaza i manganu oraz takich minerałów jak dolomit i fluoryt.

Przy wartościach pH poniżej iep baryt wykazuje dodatni ładunek powierzchniowy na skutek nadmiaru jonów dodatnich przy powierzchni minerału. Wzrost dodatnich wartości potencjału dzeta w środowisku kwaśnym spowodowany jest wymianą powierzchniowych jonów Ba^{2+} na jony H_3O^+ , (które jednocześnie adsorbują się na powierzchni barytu). Natomiast w środowisku zasadowym na skutek zwiększonego przechodzenia jonów Ba^{2+} do roztworu oraz na skutek adsorpcji jonów OH^- powierzchnia barytu wykazuje ujemny ładunek elektryczny. O powierzchniowym ładunku fluorytu w środowisku wodnym decyduje jego powinowactwo do jonów H^+ i OH^- .

Przedstawione dane elektrokinetyczne upoważniają do stwierdzenia, że wielkość i znak ładunku powierzchni badanych minerałów zależne są od

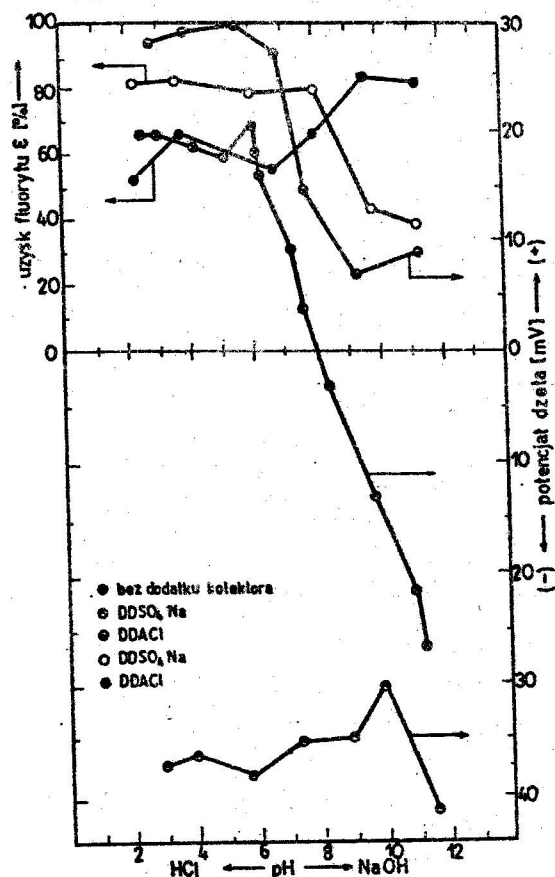


Rys. 1. Zestawienie zmian potencjału dzeta i wyników flotacji barytu (6) w zależności od pH roztworu przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l

stężenia jonów wodorowych w roztworze. Potencjałotwórczą rolę jonów H^+ i OH^- w stosunku do barytu i fluorytu potwierdzają także dane literaturowe [4 - 10].

Ponieważ jonami potencjałotwórczymi dla barytu i fluorytu są zarówno jony własne jak i jony H^+ i OH^- , można sądzić, że jony te będą brały czynny udział w procesie adsorpcji kolektorów na powierzchniach badanych minerałów, a zatem będą wpływać na ich flotację.

W celu określenia wpływu kolektorów na potencjał elektrokinetyczny barytu i fluorytu badane zmiany tego parametru w zależności od pH w roztworach dodecylosiarczanu sodu i chlorowodoru dodecyloaminy o stężeniach 10^{-4} m/l . Równolegle przeprowadzono doświadczenia flotacyjne w rurce Halimonda (rys. 1 i 2).

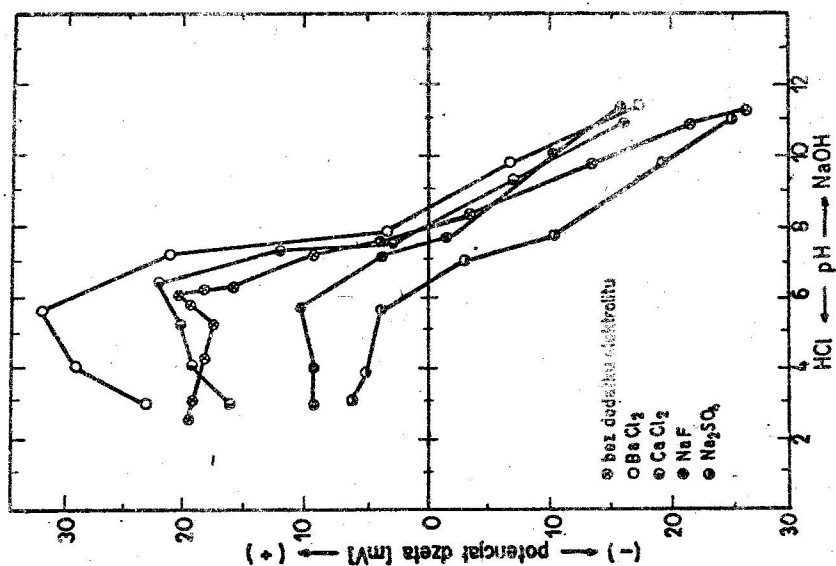


Rys. 2. Zestawienie zmian potencjału dzeta i wyników flotacji fluorytu w zależności od pH roztworu przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l

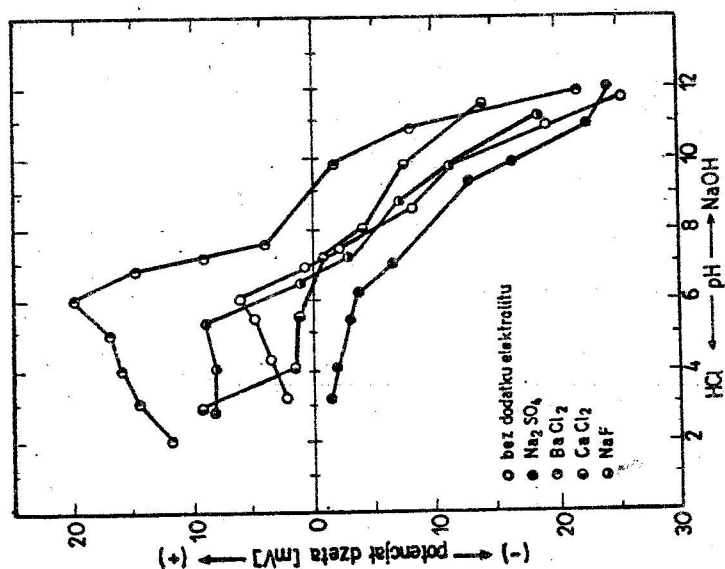
Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń adsorpcja wymienionych kolektorów na barycie i fluorycie zachodzi niezależnie od ładunku powierzchni minerału co świadczy o jej chemicznym charakterze [21-24].

Dobłą zgodność pomiędzy wynikami flotacji a wartością potencjału dzeta obserwuje się dla barytu przy zastosowaniu DDACl (rys. 1). Flotacja barytu w środowisku kwaśnym praktycznie nie zachodzi. Powyżej iep (pH 6,9) następuje gwałtowne zwiększenie efektywności flotacji, co związane jest z tym, że powyżej iep powierzchnia barytu wykazuje ładunek ujemny sprzyjający adsorpcji kolektora kationowego.

Jak wiadomo we flotacji minerałów typu soli stosuje się różne elektrolity nieorganiczne zarówno jako regulatory pH oraz jako aktywatory i depresory. Wprowadzenie do roztworu jonów własnych minerału będzie miało znaczny wpływ na jego zdolność z tego powodu, że jony te mają własności potencjałotwórcze. Obecność jonów nieorganicznych innych niż jony własne minerału będzie niewątpliwie wpływać na jego własności

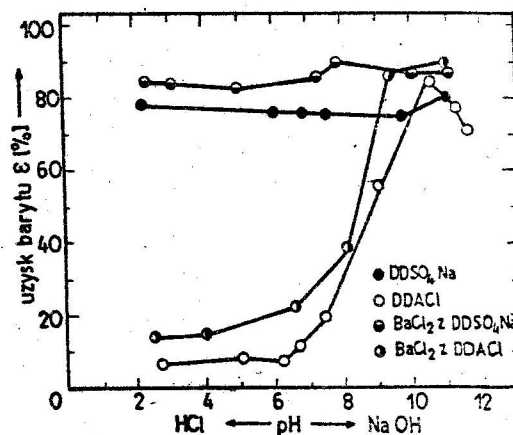


Rys. 4. Zmiany potencjału dzeta fluorytu w zależności od pH roztworów elektrolitów nieorganicznych o ustalonym stężeniu 10^{-4} m/l

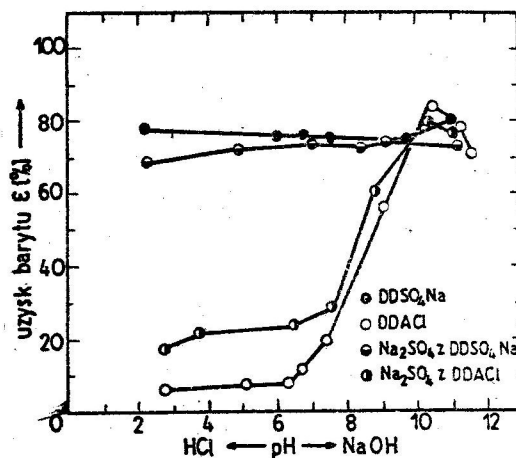


Rys. 3. Zmiany potencjału dzeta barytu (S) w zależności od pH roztworów elektrolitów nieorganicznych o ustalonym stężeniu 10^{-4} m/l

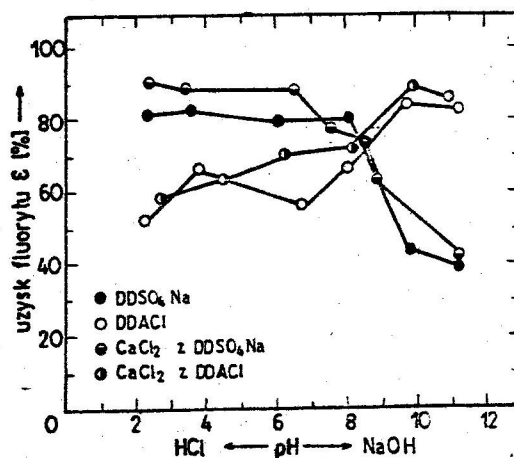
Rys. 5. Wyniki flotacji barytu (S) z roztworu 10^{-4} m/l BaCl_2 przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l

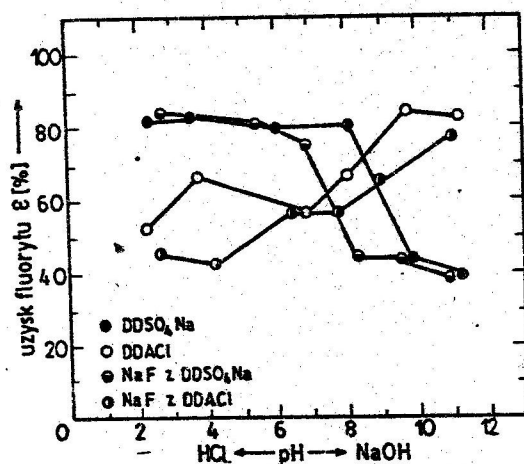


Rys. 6. Wyniki flotacji barytu (S) z roztworu 10^{-4} m/l Na_2SO_4 przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l

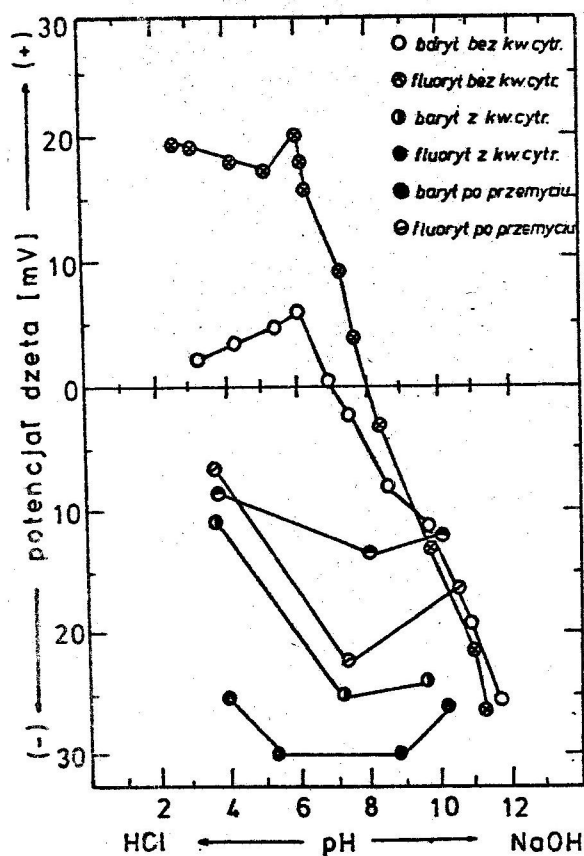


Rys. 7. Wyniki flotacji fluorytu z roztworu 10^{-4} m/l CaCl_2 przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l





Rys. 8. Wyniki flotacji fluorytu z roztworu 10^{-4} m/l NaF przy zastosowaniu DDSO_4Na i DDACl o stężeniu 10^{-4} m/l



Rys. 9. Wpływ kwasu cytrynowego o stężeniu 10^{-4} m/l na potencjał elektrokinetyczny barytu (S) i fluorytu w zależności od pH roztworu

fizykochemiczne, a zatem i na jego flotację.

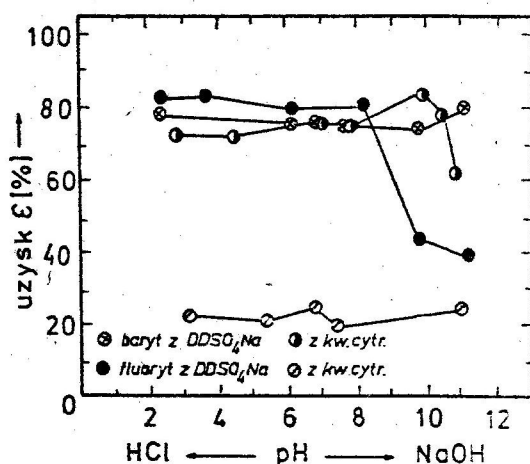
W celu określenia wpływu elektrolitów nieorganicznych na potencjał elektrokinetyczny barytu i fluorytu badano zmiany tego parametru w obecności soli BaCl_2 , CaCl_2 , NaF i Na_2SO_4 o stężeniu 10^{-4} m/l (rys. 3 i 4).

Zmiany potencjału elektrokinetycznego barytu w obecności soli BaCl_2 i Na_2SO_4 świadczą o potencjałotwórczej roli jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} dla barytu. Jony Ca^{2+} i F^- nie wywierają większego wpływu na potencjał dzeta barytu. Dla fluorytu wpływ jonów własnych na ładunek powierzchni jest nieznaczny, co jest zgodne ze stwierdzeniem T. Morimota [9] według którego jony własne minerału mają tym mniejszy wpływ na potencjał elektrokinetyczny im bardziej rozpuszczalny jest minerał. Także jony Ba^{2+} mają niewielki wpływ na potencjał elektrokinetyczny fluorytu, natomiast wpływ jonów SO_4^{2-} jest dość wyraźny o czym świadczy przesunięcie iep z pH 8 do pH 6,5 (rys. 4). Jest to prawdopodobnie związane z silnym oddziaływaniem pomiędzy jonami SO_4^{2-} a kationami wapnia z powierzchni fluorytu. Równolegle z badaniami potencjału dzeta przeprowadzono flotację barytu i fluorytu z roztworów wymienionych soli (rys. 5 - 8).

W selektywnej flotacji minerałów typu soli oprócz regulatorów nieorganicznych stosowane są modyfikatory organiczne np. kwas cytrynowy.

Na wykresie (rys. 9) przedstawione są zmiany potencjału dzeta barytu i fluorytu w zależności od pH w obecności kwasu cytrynowego o stężeniu 10^{-4} m/l. Ponadto na wykresie tym naniesione są zmiany potencjału dzeta barytu i fluorytu, uzyskane dla badanych minerałów po potraktowaniu ich kwasem cytrynowym i kilkakrotnym przemyciu roztworem o określonym pH. Na podstawie tych badań można wnioskować, że kwas cytrynowy zostaje wymywany z powierzchni barytu w większym stopniu niż z powierzchni fluorytu. Świadczy to o większym udziale formy fizycznej w adsorpcji kwasu cytrynowego na barycie w porównaniu z fluorytem. Wyniki flotacji wykazały, że kwas cytrynowy w całym przebadanym zakresie pH bardzo silnie depresuje fluoryt podczas gdy nie wywiera on ujemnego wpływu na flotację barytu (rys. 10).

Rys.10. Wpływ kwasu cytrynowego o stężeniu 10^{-4} m/l na flotację barytu i fluorytu przy użyciu DDSO_4Na o stężeniu 10^{-4} m/l



4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując można stwierdzić, że dane dotyczące potencjału elektrokinetycznego barytu i fluorytu w połączeniu z wynikami flotacji są istotne przy badaniu mechanizmu oddziaływania odczynników z powierzchnią minerału i pozwalają pogłębić interpretację zjawisk fizykochemicznych zachodzących w układach flotacyjnych.

1. Punkty izoelektryczne iep wyznaczone na podstawie pomiarów potencjału przepływu (pH regulowane HCl-NaOH) odpowiadają:
 - pH 5,9 dla barytu z Boguszowa,
 - pH 6,9 dla barytu ze Stanisławowa,
 - pH 8,0 dla fluorytu ze Stanisławowa.
2. Wielkość i znak ładunku powierzchni badanych minerałów zależne są od stężenia jonów wodorowych w roztworze co świadczy o potencjałotwórczej roli jonów H^+ i OH^- w stosunku do obu minerałów.
3. Zmiany potencjału elektrokinetycznego barytu w obecności soli $BaCl_2$ i Na_2SO_4 a szczególnie przesunięcie iep świadczą o potencjałotwórczej roli jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} dla barytu. Jony Ca^{2+} i F^- nie wywierają większego wpływu na potencjał dzeta barytu.
4. Dla fluorytu wpływ jonów własnych na ładunek powierzchni jest nieznaczny co jest zgodne ze stwierdzeniem T. Morimota omówionym w pracy [9], według którego jony własne minerału mają tym mniejszy wpływ na potencjał elektrokinetyczny im bardziej rozpuszczalny jest minerał. Także jony Ba^{2+} mają niewielki wpływ na potencjał elektrokinetyczny fluorytu, natomiast wpływ jonów SO_4^{2-} jest dość wyraźny o czym świadczy przesunięcie iep z pH 8 do pH 6,5.
5. Dla barytu i fluorytu nie zauważa się ścisłej zależności pomiędzy potencjałem elektrokinetycznym a flotacją tych minerałów. Jest to spowodowane tym, że w tych układach istnieje pewna przewaga sił typu chemicznego nad oddziaływaniami elektrostatycznymi między powierzchnią badanych minerałów a czynnymi jonami kolektora. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że na podstawie zmian potencjału elektrokinetycznego można wnioskować o stanie powierzchni minerałów typu soli oraz o typie reakcji zachodzących na powierzchniach międzyfazowych.

LITERATURA

1. Dołżenkowa A.N., Striel'cyn G.S., Fokina I.N., Obogaszc. rud, 21-27 (1969).
2. Dołżenkowa A.N., Striel'cyn G.S., Trudy V sesji Inst. Mieczanobr, 1, 390-405 (1967).
3. Dołżenkowa A.N., Obogaszc. rud, 6, 59-61 (1967).
4. Hejl V., Skrivan P., Rudy, 14, 10, 358-363 (1966).
5. Hejl V., Skrivan P., Freiberg. Forschungsh., A504, 69-76 (1971).
6. Hejl V., Sb. VSCHT, Praze, G10 11, 365-368 (1965).
7. Hejl V., Sb. VSCHT, Praze, G11, 135-152 (1969).
8. Hejl V., Kaspar J., VSCHT, Praze, G10, 191-199 (1968).
9. Skrivan P., Hejl V., Rudy, 14, 11, 405-408 (1966).
10. Ney P., Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, Wien - New York 1973.
11. Sobieraj S., Fizykochem. Probl. Przer. Kop., 10, 51-62 (1976).
12. Bahr A., Freiberg. Forschungsh., A544, 123-140 (1975).
13. Dobias B., Erzmetall, 4, 173-178 (1973).
14. Stachurski J., Oruba E., Arch. Górn. (w druku)
15. Stachurski J., Zesz. Probl. Górn., PAN, 7, 1 (1969).
16. Fuerstenau D.W., Trans. AIME, 205, 834-836 (1956).
17. Mackenzie J.M.W., Minerals Sci. Engn. 5, 25-43 (1972).
18. Somasundaran P., Agar G.E., Colloid and Interface Sci., 24, 433-440, (1967).
19. Dołżenkowa A.N., Obogaszc. rud, 1, 35-37 (1967).
20. Cap M., Rudy, 13, 3, 1-6 (1965).
21. Dobias B., Rudy 13, 7, 221-223 (1965).
22. Mitrofanow S.I., Dudienkow S.W., Osnovy teorii i praktika primienija flotacionnykh reagentow, Izd. Nedra, Moskwa 1969.
23. Popow E.L., Sołozenkin P.M., Mateir. kolł. po teorii flotacji, 48-55, Izd. Nauka 1970.
24. Taggart A., Arbiter N., Trans. AIME, 168, 266-271 (1946).

THE ROLE OF ZETA POTENTIAL OF BARITE AND FLUORITE IN FLOTATION

The isoelectric points (i.e.p.) and flotation experiments on barite and fluorite with sodium dodecylsulphate and dodecyloammonium chloride collectors are presented in the paper.

It has been found that the H^+ and OH^- , beside the minerals own ions, are the potential determining ions.