

Andrzej ŚLĄCZKA

Jerzy PAPROTNY

PRÓBY SELEKTYWNEJ FLOKULACJI W UKŁADZIE MODELOWYM SMITSONIT - DOLOMIT

Streszczenie. Zbadano możliwość przeprowadzenia selektywnej flokulacji w układzie modelowym smitsoni-dolomit za pomocą polimerów zawierających atomy azotu, które powinny selektywnie oddziaływać z minerałami cynku. Stwierdzono bardzo dużą aktywność flokulacyjną tych polimerów w stosunku do smitsonitu i małą w stosunku do dolomitu. Stwierdzono jednak aktywujące działanie jonów Zn^{2+} na powierzchnię dolomitu, co powoduje, że w mieszaninie dolomitu ze smitsonitem obserwuje się zanik selektywności flokulacyjnej.

Potrzeba rozwijania nowych technik wzbogacania drobnych ziarn była podkreślana wielokrotnie. Wszystkie obecnie stosowane techniki wzbogacania minerałów, z wyjątkiem ługowania, stają się coraz mniej efektywne, gdy wymiary ziarn spadają poniżej $15 \mu m$. Biorąc pod uwagę ogromny wysiłek włożony w udoskonalenie flotacji pianowej i metod grawitacyjnego wzbogacania, wydaje się możliwe, że dolną granicę wielkości ziarn mogących być wzbogacanymi tymi metodami da się obniżyć nie bardziej niż do $5 \mu m$. Rodzi się więc potrzeba szukania raczej nowych metod wzbogacania ziarn drobnych aniżeli udoskonalania już istniejących.

Selektywna flokulacja stwarza atrakcyjne możliwości ponieważ może być zastosowana do ziarn o wymiarach mieszczących się w granicach od $0,1$ do $20 \mu m$. Występowanie wielu minerałów w dużym rozproszeniu zmusza do zastosowania bardzo głębokiego procesu mielenia, od którego zależy rozluźnienie ziarn. Otrzymuje się więc materiał bardzo drobny, trudny do flotacyjnego i grawitacyjnego wzbogacania.

Wiele minerałów nie posiada również dobrze wykształconej struktury krystalicznej, ulega rozmyciu w wodzie, tworząc szlamy, składające się z bardzo drobnych ziarn, których rozdział metodami konwencjonalnymi jest niemożliwy. W tych przypadkach metody selektywnej flokulacji wydają się być najbardziej odpowiednie do przeprowadzenia rozdziału. Powodzenie tego procesu zależy od tego, czy bardzo drobne ziarna jednego z minerałów obecnych w pulpie posiadają zdolność do selektywnego adsorbowania na swojej powierzchni cząsteczek flokulanta.

Jeżeli adsorpcja taka ma miejsce, prowadzi to do wytworzenia fokuł złożonych z ziarn jednego ze składników, które można łatwo oddzielić od

reszty niesflokulowanej zawiesiny. Możliwość zastosowania tego procesu do rozdziału minerałów zależy więc od konkretnego układu mineralogicznego.

W pracach Reada i Whiteheada [9] oraz Reada i Hollicka [10], w sposób bardzo poglądowy przedstawiono zasadę selektywnej flokulacji. Proces ten składa się z następujących etapów:

- zdyspergowanie zawiesiny,
- dodanie odczynnika flokulacyjnego,
- selektywna adsorpcja odczynnika flokulacyjnego,
- selektywna flokulacja,
- sedimentacja flokuł i rozdział minerałów.

Yarar i Kitchener [16] podali szczegółowo warunki, jakie powinny być spełnione, aby proces selektywnej flokulacji miał szanse powodzenia. Wróbel [15] podał zasadę i perspektywy rozwoju selektywnej flokulacji. Wielu badaczy obserwowało zjawisko selektywnej flokulacji w zawiesinach różnych minerałów i tak: badano selektywną flokulację kasyterytu w mieszaninie z kwarcem, otrzymując koncentrat o zawartości do 92% SnO_2 [3, 5]. W Bułgarii, przy użyciu flokulanta Magnafloc 155, uzyskano z odpadów zawierających fluoryt, koncentrat o zawartości 56,2% CaF_2 , przy użyciu flokulanta w ilości 60 g/t [6]. Selektywną flokulację boksytów w mieszaninie z kwarcem badali i inni [14], otrzymując koncentrat o zawartości 60,2% Al_2O_3 przy uzysku Al_2O_3 wynoszącym 60%. Jako flokulanta użyto hydrolizowanego poliakryloamidu. Oprócz wyżej wymienionych prac istnieje jeszcze cały szereg innych, z których wynika, że proces selektywnej flokulacji może znaleźć praktyczne zastosowanie [4, 8, 12, 13].

Badania nad flotacją utlenionych minerałów cynku wykazały, że najodpowiedniejszymi zbieraczami dla nich są aminy, a zwłaszcza aminy pierwszorzędowe [1, 2, 11]. Mechanizm ich działania polega na wytworzeniu w reakcji pomiędzy atomami azotu aminy i atomami cynku znajdującymi się na powierzchni minerału trudno rozpuszczalnych połączeń kompleksowych, co prowadzi do ich hydrofobizacji i umożliwia ich flotację [11].

W niniejszej pracy, opierając się na tej teorii, postanowiono użyć jako flokulantów polimerów, zawierających grupy aminowe, przypuszczając, że będą one selektywnie adsorbowały się na minerałach cynku, powodując ich flokulację.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Smitsonit syntetyczny

Ze względu na to, że nie dysponowano naturalnym smitsonitem, otrzymano go w sposób syntetyczny. Analiza chemiczna otrzymanego produktu wykazywała skład 56,5% Zn i 30,4% CO_2 . Derywatogram tego produktu wykazuje pojedynczy głęboki i ostry pik endotermiczny na krzywej DTA dla tempera-

tury 255°C. Pik ten składa się jak gdyby z dwóch pików zachodzących na siebie: jeden w temperaturze 255°C i drugi w temperaturze 280°C. Zaobserwowany ubytek masy wynosi 30,4%.

Wykonano też badania rentgenograficzne otrzymanego produktu metodą prózkową, posługując się kamerą z licznikiem G.M. Na rentgenogramie zaobserwowano linie charakterystyczne dla smitsonitu.

Z danych literaturowych wynika [7], że smitsonit ulega rozkładowi termicznemu w zakresie temperatur 250-300°C. Teoretycznie węglan cynku zawiera 52,1% Zn i 35,2% CO₂. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że otrzymany materiał jest węglanem cynku, zawierającym pewną ilość wodorotlenku cynku. Powoduje to nieznaczne zwiększenie procentowej zawartości cynku oraz obniżenie zawartości CO₂ w otrzymanym materiale. Materiał ten pomimo to, że nie jest czystym smitsonitem, jest do niego bardzo zbliżony i można go użyć do badań modelowych zamiast smitsonitu. Nazywany on będzie dalej smitsonitem.

Dolomit

Użyty dolomit był pochodzenia naturalnego ze złoża w Bobrownikach (Polska). Zawierał on 98% CaCO₃.MgCO₃ i 1,5% SiO₂.

Flokulanty

Flokulanty zostały otrzymane drogą syntezy chemicznej w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej. Lista ich obejmuje:

1. Wysokocząsteczkowy kopolimer akryloamidu z kwasem akrylowym, zawierającym 20% mol. merów kwasu akrylowego.
2. Wysokocząsteczkowy kopolimer trójskładnikowy: akryloamid, kwas akrylowy i 2-metakryloamido 2-hydroksymetylopropanidol-1,3.
3. Średnicząsteczkowa poliwinylimidazolina w postaci siarczanu.
4. Niskocząsteczkowy polimer chlorku 3-metakrylo-2-hydroksypropylotrójmetyloammonioowego.
- 5 i 6, 7. Kopolimery chlorku 3-metakrylo-2-hydroksypropylotrójmetyloammonioowego z akryloamidem, zawierające oba komonomery w następujących stosunkach molowych - 1:1, 2:1 i 1:2.
- 8 i 9, 10. Kopolimery chlorku 3-metakryloilo 2-hydroksypropylo trójmetyloammonioowego z kwasem akrylowym, zawierającym oba komonomery w stosunkach molowych - 1:2, 1:1 i 2:1.
- 11 i 12. Kopolimery metakrylanu - 2-dwumetyloaminoetylowego z akryloamidem. Wzajemny stosunek komonomerów wynosi odpowiednio 1:1 i 2:1.

Nadawa do flokulacji

Nadawa do flokulacji winna charakteryzować się możliwie największym stopniem dyspersji. Chodzi o to, by ziarna minerałów nie tworzyły aglome-

ratów, lecz występowały w zawieszynie w postaci pojedynczej. Taki stan można uzyskać, dodając do zawiesziny odpowiednich substancji posiadających własności dyspergujące i stabilizujące zawieszinę.

W niniejszej pracy użyto do tego celu szkła wodnego. W celu określenia optymalnych dawek dyspergatora wykonano pomiary szybkości sedymentacji badanych zawieszin, używając coraz to większych jego ilości. Pomiary wykonano posługując się wagą sedymentacyjną WS-1 polskiej produkcji. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono optymalne dawki dyspergatora, które wynoszą zarówno dla smitsonitu i dolomitu 4 kg/tonę. Po zdyspergowaniu zawiesziny oddzielono drogą sedymentacji cząstki o wymiarach większych od $20\ \mu\text{m}$, a pozostała zawieszina stanowiła nadawę do flokulacji.

Flokulacja czystych minerałów

Celem tych badań było ustalenie, czy istnieje różnica aktywności flokulacyjnej badanych polimerów w stosunku do smitsonitu i dolomitu. W tym celu do $100\ \text{cm}^3$ zdyspergowanej nadawy, o zagęszczeniu $50\ \text{g/dm}^3$ umieszczonej w zlewce, dodawano flokulanta i po energicznym mieszaniu przez 5 minut zmniejszano szybkość mieszadła i mieszano dalej wolno przez dalsze 30 minut. Następnie przenoszono zawartość zlewki do naczynia pomiarowego wagi sedymentacyjnej WS-1 i wyznaczano szybkość sedymentacji zawiesziny. Pomiary takie wykonywano, używając coraz to większych dawek flokulanta. Ponieważ naturalne pH zawiesziny dolomitu wynosiło 9,7 jednostek, wszystkie próby z użyciem smitsonitu przeprowadzono również w środowisku o $\text{pH} = 9,7$, które ustalano za pomocą NaOH.

Na podstawie pomiarów szybkości sedymentacji zawiesziny określano minimalne dawki flokulanta, niezbędne do spowodowania wyraźnej flokulacji. Dawki te przedstawiono w tabeli I.

Przeprowadzono również badania flokulacji czystego dolomitu zdyspergowanego w $10^{-3}\ \text{M}$ roztworze ZnCl_2 oraz w wodzie nasyconej przez dwie doby smitsonitem. Wyniki podano w tabeli I.

Wykonano też próby flokulacji czystych minerałów zdyspergowanych w roztworze EDTA o stężeniu $10^{-3}\ \text{M}$. Wyniki podano w tabeli I.

Flokulacja mieszaniny minerałów

Test flokulacyjny przeprowadzono używając do oddzielenia flokuł kolumny elutriacyjnej opisanej przez Clausa [5]. W tym celu zmieszano z sobą zdyspergowane zawiesziny smitsonitu i dolomitu o wymiarach ziarn mniejszych od $20\ \mu\text{m}$, tak aby uzyskać nadawę o zagęszczeniu $50\ \text{g/dm}^3$ oraz w stosunku wagowym smitsonitu do dolomitu, jak 1:1.

Do tak przygotowanej zawiesziny dodawano roztworu odpowiedniego flokulanta i mieszano najpierw energicznie przez 5 minut, a potem wolno przez dalsze 30 minut. Następnie wprowadzano zawieszinę do kolumny elutriacyjnej, przez którą przepuszczano wodę posiadającą $\text{pH} = 9,7$ z szybkością

1 cm³/s. Zebrane w dolnej części kolumny flokuły po zważeniu poddawano analizie chemicznej na zawartość cynku. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli II.

Omówienie wyników

Dane zamieszczone w tabeli I potwierdzają założenie, że flokulanty zawierające w swych cząsteczkach atomy azotu wykazywać powinny wysoką zdolność flokulacyjną w stosunku do minerałów cynku. Flokulacja smitsonitu zachodzi bowiem przy około 50 do 350 razy mniejszej ilości flokulanta niż wymaganej dla flokulacji dolomitu. Tak duże różnice we właściwościach flokulacyjnych spowodowane mogą być tylko tym, że adsorpcja flokulanta zawierającego atomy azotu przebiega na powierzchni smitsonitu z wytworzeniem połączeń kompleksowych pomiędzy atomami azotu i cynku. W oparciu o powyższe, wykonano próby selektywnej flokulacji mieszaniny modelowej złożonej ze smitsonitu i dolomitu.

Tabela I

Minimalne dawki flokulantów w g/Mg
wymagane dla spowodowania widocznej flokulacji

Polimer Nr	Skład chemiczny fazy ciekłej zawiesiny					
	D o l o m i t			S m i t s o n i t		
	H ₂ O	H ₂ O nacycona smitso- nitem	ZnCl ₂ 10 ⁻³ M	EDTA 10 ⁻³ M	H ₂ O	EDTA 10 ⁻³ M
1	200	50	20	200	20	100
2	5000	80	25	5000	30	150
3	500	40	15	500	15	160
4	500	18	10	500	8	80
5	500	15	8	500	10	70
6	1800	16	10	1800	10	75
7	600	10	8	600	5	40
8	1200	10	10	1200	8	90
9	1750	15	15	1750	8	80
10	1750	8	8	1750	5	55
11	200	35	20	200	25	190
12	20	10	10	20	10	85

Wykonane próby, których wyniki podano w tabeli II, nie dały jednak zadowalających rezultatów. Jedynie polimer Nr 2 wykazuje pewne cechy selektywnego działania. Przy jego użyciu zawartość smitsonitu we flokułach jest większa niż w nadawie, przy uzysku wynoszącym 72,2%. Polimer Nr 7, który również wykazuje pewne działanie selektywne, daje jednak bardzo mały wychód flokuł.

Tabela II

Wyniki selektywnej flokulacji zawiesiny modelowej smitsonitu - dolomitu dla dawki flokulanta wynoszącej 50 g/Mg

Polimer Nr	Nadawa zawartość smitsonitu (%)	F l o k u ł y		
		Masa (%)	Zawartość smitsonitu (%)	Uzysk smitsonitu (%)
1	50	28,5	44,6	25,4
2	50	56,3	64,1	72,2
3	50	47,3	51,3	44,8
4	50	32,4	46,2	30,0
5	50	33,4	49,5	33,1
6	50	52,5	42,8	45,0
7	50	55,5	45,5	50,5
8	50	9,5	53,4	10,2
9	50	13,7	44,6	12,2
10	50	32,1	37,7	24,2
11	50	24,4	48,1	23,5
12	50	15,8	47,8	15,1

Tak olbrzymi wzrost podatności na flokulację dolomitu w obecności smitsonitu spowodowany być może jedynie obecnością w roztworze jonów Zn^{2+} . Potwierdzają to eksperymenty przeprowadzone z użyciem do sporządzania zawiesin dolomitu 10^{-3} M roztworu $ZnCl_2$ oraz wody nasyconej smitsonitem (Tabela I).

Mechanizm aktywacji powierzchni dolomitu jonami cynku polega na wytworzeniu na jego powierzchni węglanu i wodorotlenku cynku, dzięki dużej różnicy iloczynów rozpuszczalności pomiędzy $ZnCO_3$ i $Zn(OH)_2$ a $CaCO_3$ i $MgCO_3$.

Wycofanie z roztworu jonów Ca^{2+} i Zn^{2+} przez skompleksowanie ich z EDTA, powoduje znaczne podwyższenie progu flokulacji smitsonitu (Tabela I). Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że powierzchnia minerałów zostaje zablokowana kompleksem z EDTA o bardzo dużej trwałości, przez co oddziaływania z flokulantem są utrudnione. Dane te potwierdzają powstawanie na powierzchni smitsonitu kompleksu atomów cynku z flokulantami zawierającymi w swej cząsteczce atomy azotu.

LITERATURA

- [1] Adamiczka J., Molicka-Haniawetz A.: Dotychczasowe wyniki flotacyjnego wzbogacania rud galmanowych. Prace Instytutów Hutniczych 5:269, (1958).
- [2] Andriejev A.J.: Flotacja smitsonitu. Cvietyne Mietały, 9:276 (1940).

- [3] Appleton E.A., Clauss C.R.A., Vink J.J.: Selective flocculation of cassiterite. *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 76: 117 (1975).
- [4] Attia Y.A.: Development of a selective flocculation process for complex copper ore. *Int. J. Mineral Process.* (4):209 (1977).
- [5] Clauss C.R.A., Appleton E.A., Vink J.J.: Selective flocculation of cassiterite in mixtures with quartz using modified polycrylamide flocculant. *Int. J. Mineral Process.*, (3) 27 (1976).
- [6] Kintisheva-Dimitrova R., Stoev S.: Woznoinost sielektivnoy fłokulacji pulp iz fluoritowych ostatekow. *Rudodobiv*, 30:14 (1975).
- [7] Mellor D.: *Comprehensive Treatise on Eng. and Theoretical Chemistry*. 4:642 (1952).
- [8] Osborne D.G.: Recovery of slimes by a combination of selective flocculation and flotation. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C*, 87:189 (1978).
- [9] Read A.D., Whitehead A.: Selective Flockung bei der Verarbeitung von Schlämmen. *Erzmetall* 25:64 (1972).
- [10] Read A.D., Hollick C.T.: Selective flocculation techniques for recovery of fine particles. *Minerals Sci. Eng.* 3:202 (1976).
- [11] Rey M., Sitia G., Raffinot P., Formanek V.: Flotation of oxidized zinc ores. *Mining Engineering* 4:416 (1954).
- [12] Rubio J., Goldfarb J.: Separation of chrysocolla from quartz by selective flocculation with polyacrylamide - type flocculants. *Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C*, 84:123 (1975).
- [13] Usoni L., Rinelli G., Marabini A.M., Ghigi G.: Selective properties of flocculants and their possible use in finely divided mineral flotation. *Ind. Mineraria* 20:167, (1969).
- [14] Volova M.L., Lyubimowa E.J., Akopova K.S., Yakubovich J.A., Kotov A.M.: Selective flocculation of kaolinite - boehmite bauxites. *Cwietnyje Mietały* 11:78 (1974). (Selektiwnaja fłokulacija kaolinit-biemitowych boksitow).
- [15] Wrobel S.A.: Selective flocculation, its aims, principal factors and future trends. *Minerals Eng. Soc. Technical Magazin. University of Birmingham* p. 4 (1972).
- [16] Yarar B., Kitchener J.A.: Selective flocculation of minerals: 1-Basic principles; 2-Experimental investigation of quartz and galena. *Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C*, 78:C23 (1970).

Recenzent: Dr hab. inż. Janusz GIRCZYS

Wpłynęło do Redakcji w listopadzie 1984 r.

ПРОБЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОКУЛАЦИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
СИСТЕМЕ СМИТСОНИТ - ДОЛОМИТ

Р е з ю м е

Исследована возможность проведения селективной флокуляции в модельной суспензии доломита со смитсономитом, используя полимеры содержащие атомы азота. Эти атомы должны воздействовать селективно с минералами содержащими атомы цинка.

Конструирована очень большая активность этих полимеров к смитсониту и очень малая к доломиту. Констатируется однако активационное действие ионов Zn^{2+} на поверхность доломита, что является причиной потери флокуляционной селективности.

TESTS OF SELECTIVE FLOCCULATION IN A MODEL SYSTEMS SMITHSONITE-DOLOMITE

Summary

The possibility of conducting selective flocculation in a model system smithsonite-dolomite by means of polymers containing nitrogen atoms which should selectively react with zinc minerals has been studied. A very high flocculational activity of those polymers has been found out in relation to smithsonite and very low in relation to dolomite. Yet, an activating action of the ions Zn^{2+} on the dolomite surface has been ascertained, which causes that in the mixture of dolomite and smithsonite a decay of flocculation activity is observed.