

Quantitative und qualitative Untersuchungen von Adsorptionsschichten auf die Zinnsteinflotation

H. Obers¹

Kvalitatívne a kvantitatívne sledovanie adsorpčných vrstiev pri flotácii cínovca

Podľa rôznych výskumov (Wottgen, 1980; Berger 1980; Savvidis 1996) má mechanizmus adsorpcie Aerosolu 22 na oxidy prispieť k objasneniu adície zberača a v rámci tejto štúdie bola vyskúšaná aplikovateľnosť výsledkov na flotácii cínovca. K tomu bol uskutočnený výskum s cínovcom, hematitom, turmalínom a kremeňom formou sledovania flotácie jednotlivých minerálov. Pritom boli sledované štyri minerály jednotlivo vzhľadom na ich flotačné chovanie pri zmenách pridávaním iónov železa, ako aj spôsobu a množstva prevzdušnenia. Týmto spôsobom sme obdržali rozdelenie minerálov pri flotácii za rôznych podmienok. V konečnom porovnaní pozorovaných výsledkov meranej adsorpcie sa ukazuje, že nemôžeme definitívne potvrdiť vzťah medzi kvantitou adsorpčnej vrstvy zberača a stupňom hydrofóbnosti minerálov. To platí vo väčšej miere tiež pre adsorpčnú vrstvu zlúčenín železa, ktoré vznikajú prostredníctvom iónov železa, ktoré sú rozpustené v rmute. Nakoniec je stanovené, že selektivita A 22 cez exaktné navýšenie hodnoty pH a koncentrácie zberača v spojení s jednotlivými komplexmi je zvýšená.

Einführung

In der Flotation primärer Zinnerze treten besondere Probleme auf, die bei weitem noch nicht gelöst sind, obwohl in vielen Ländern bereits einige Flotationsanlagen in Betrieb sind. Dies zeigt sich daran, dass durch intensive Forschung zwar viele neue Verfahrens- und Reagenzienvorschläge (Schubert 1977; Arbiter 1977; Savvidis 1996; Wottgen 1980; Berger 1980) erarbeitet worden sind, bisher doch kein allgemein für alle Zinnerze geeignetes Flotationskonzept mit einem spezifischen und selektiv wirkenden Sammler gefunden werden konnte. Dafür sind im wesentlichen zwei Ursachen zu nennen: Einerseits erfordert die ausgeprägte natürliche Hydrophilie der meisten Oxide die Anwendung starker Entnetzungsmittel, deren Selektivität in der Regel begrenzt ist. Andererseits zeigt das Grenzflächenverhalten zahlreicher Oxide in wässrigen Tensidlösungen eine enge Verwandtschaft.

Darüber hinaus ergeben sich in der Flotationspraxis weitere Probleme, die von der besonderen Beschaffenheit der Erze abhängen. Grossen Einfluss können vor allem gelöste Metallionen ausüben. Je nach Art und Konzentration der Ionen und ihrer Wechselwirkung mit dem Sammler und den Feststoffoberflächen sind von Ihnen sowohl Verbesserungen wie auch Beeinträchtigungen der Flotierbarkeit von Mineralsuspensionen zu erwarten. Die Notwendigkeit den Einfluss von Fremdionen auf das Flotationsergebnis zu untersuchen, ergibt sich aus der Tatsache, dass die häufig zur Flotation benutzten Grubenwässer stark mit Metallkationen angereichert sind. Dies sind überwiegend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} und Al^{3+} -Ionen.

Der Schwerpunkt dieser Studie liegt in der Verbesserung der Selektivität des Einzelmineralflotationsprozesses unter Einbeziehung von regelnden Reagenzien wie EDTA und Na_2SiF_6 .

Auswahl und Beschreibung des Versuchsgutes

Für die Untersuchungen standen sowohl Einzelmineralproben aus Zinnstein, Hämatit, Turmalin und Quarz sowie Mineralgemischproben bestehend aus diesen vier Mineralien.

Beim verwendeten Zinnstein handelte es sich um ein Zinnkonzentrat einer spanischen Sekundärlagerstätte in der Nähe von Malaga mit einem Sn-Gehalt von etwa 69% und einem Fe-Gehalt von etwa 2%. Die restlichen Verunreinigungen waren Quarz und andere Silikate.

Tab.1. Kornverteilung der verwendeten Mineralproben.

µm	Quarz		Turmalin		Hämatit		Zinnstein	
	Vol.-%	Σ	Vol.-%	Σ	Vol.-%	Σ	Vol.-%	Σ
+88	0	0	0	0	0	0	0	0
88-62	15,0	15,0	1,1	1,1	0,3	0,3	4,4	4,4
62-44	17,8	32,8	10,8	11,9	15,0	15,3	11,7	16,1
44-22	29,9	62,7	28,3	40,2	37,7	53,0	39,5	55,6
22-11	15,6	78,3	21,0	61,2	23,7	76,7	15,5	71,1
11-5.5	8,0	86,3	19,8	81,0	11,0	87,7	15,5	86,6
5,5-3.9	4,9	91,2	5,5	86,5	3,6	91,3	4,2	90,8
3.9-2.8	4,6	95,8	5,6	92,1	5,1	96,4	3,5	94,3
-2.8	3,7	99,5	7,4	99,5	3,2	99,6	5,3	99,6

¹ H. Obers, Wall str. 5, Ratingen Deutschland
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná 15.12.2000)

Der Hämatit wurde aus einem derben itabiritischen Erzstück gewonnen. Der Fe-Gehalt des aus Minas Gerais stammenden Erzes lag bei etwa 66%. Das Erz führte auch geringe Verunreinigungen an Quarz, Magnetit und Limonit.

Der auch als Eisenturmalin bekannte Schorl lag in grober Verwachsung mit Quarz vor. Das Material stammte aus Kaatjala/ Finnland und wies einen Fe-Gehalt von 9.9% auf.

Der von den Quarzwerken Frechen Stammende Quarz enthielt 99.9 % SiO₂ und wies keinerlei Fe-Verunreinigungen auf.

Die Kornverteilung der Verwendeten Mineralproben werden in Tabelle 1 angegeben.

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die Durchführung der Flotationsversuche wurde Aerosol 22, ein anionaktives Tensid der American Cyanamid Company, verwendet. Es ist seit langem von der Waschmittel- und Kosmetikchemie her bekannt. Es handelt sich um ein Tetranatrium N-(1,2 dicarboxyläthyl)-N-octadecyl-Sulfosuccinamat.

Aerosol 22 liegt in der Handelsform als leicht braune, wässrige Lösung mit einem Gehalt an fester Substanz von ca. 35 Gew.-% vor.

In folgenden werden einige Kennwerte nach Angaben des Herstellers aufgeführt.

Säurezahl	max. 2
Jodzahl	max. 0.5
pH-Wert	7 - 8
Kochpunkt	95°C
Molekulargewicht	653 g
Schmelzpunkt	200°C
Flächen bedarf je Molekül	41 A
Kritische Mizellkonzentration (CMC)	ca. 10-3 mol/l

Die Flotationsversuche wurden in einer pneumatischen Mikroflotationszelle mit einem Zellenvolumen von 100 ccm durchgeführt.

Der Feststoffgehalt der Flotationstrübe betrug beim Konditionieren 100 g/l und bei Flotationsbeginn 50 g/l. Zum Schaumabzug diente ein elektrisch angetriebenes Paddel. Die Drehzahl des Paddels wurde während der gesamten Versuchsreihen konstant gehalten. Auch die Luftzufuhr blieb während der Versuche konstant. Die Konditionierung zu den Versuchen erfolgte im Becherglas auf einem Magnetrührer. Zur Messung des pH-Wertes diente ein Digital pH-Meter.

Die im folgenden beschriebene Versuchsdurchführung wurde bei allen Versuchen konstant gehalten.

Zu nächst wurde beim Konditionieren der pH-Wert der Trübe gemessen und mit H₂SO₄ oder NaOH eingestellt.

Die Konditionierzeiten betragen beim Sammler 5 min, bei der Zugabe von Eisenionen 15 min. und bei EDTA sowie Na₂SiF₆ 10 min.

Der Schaumaustrag erfolgte in vier Konzentraten. Die Flotationsdauer für die einzelnen Konzentrate betrug 1, 1.5, 3 und 5 min entsprechend. Der Sn- und Fe-Gehalt in den einzelnen Konzentraten und im Rückstand mittels quantitativer Röntgenfluoreszenz-analyse bestimmt.

Der Einfluss von Eisenionen in der Trübe

Die Notwendigkeit den Einfluss von Fremdionen auf das Flotationsergebnis zu untersuchen, ergibt sich aus der Tatsache, dass die häufig zur Flotation benutzten Grubenwässer stark mit Metallkationen angereichert sind. Dies sind überwiegend Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺ und Al³⁺-Ionen.

Massin, J. (1977), Breuer, H. (1981), Töpfer, E. (1975) und Schubert et al. (1971) behaupten, dass diese Ionen in Form von direkter Kationenanlagerung oder als Hydratverbindungen auf den Mineraloberflächen das Flotationsergebnis durch unselektive Aktivierung oder drückend beeinflussen

Die Art der angelagerten Schwermineralverbindungen ist stark pH-abhängig. Unterhalb von pH 2 sind die Kationen überwiegend in ionarer Form vorhanden. Die Ausfällung von Hydroxiden beginnt, z.B. beim Fe, bereits bei etwa pH 2.5. Im neutralen Bereich überwiegt Fe(OH)₃ als Schicht auf den Mineraloberflächen.

Die wesentlichen Ionenwirkungen sind:

- Fällungsreaktionen mit Sammler (und Regler),
- flockende Wirkung der Ionen auf die Feststoffteilchen,
- Einfluss der Ionen auf die Eigenschaften der Blasenoberflächen, der Mineraloberfläche und die Adsorption der Reagenzien,
- Einfluss der Ionen auf die Eigenschaft der Sammleradsorptionsschichten.

Flotationsversuchen wurden Fe^{3+} -Ionen in Form von FeCl_3 zugegeben. Nach Schubert et al. (1971) ergeben sich die aus Abbildung 1 ersichtlichen Konzentrations-anteile verschiedener Fe-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Neben den durch FeCl_3 in Lösung gebrachten Fe-Ionen tritt noch ein nicht geringer Anteil an gelösten Eisenionen bei der Flotation von Turmalin und Hämatit auf, der insbesondere im stark sauren pH-Bereich zunimmt. Die logarithmisch dargestellte Abhängigkeit der Eisenlöslichkeit vom pH-Wert für Turmalin und Hämatit bei 20 und 50°C ist aus Abbildung 2 zu ersehen.

In den Abbildungen 3a bis 3d sind die Ergebnisse der Flotationsversuche mit Eisenzugabe bei pH 1.5, 2, 2.5 und 4 dargestellt. Es wurden bis zu 10 mg Fe^{3+}/l , bei Flotationsversuchen mit Quarz sogar bis zu 100 mg Fe^{3+}/l zugegeben.

Bei der Zinnsteinflotation wurden bei pH 2 und 2.5 mit einer Eisenzugabemenge von 2 mg/l etwas höhere Ausbringen erzielt als ohne Eisenzugabe. Die bei pH 2.5 einsetzende Bildung von Eisenhydroxiden hat in Gegenwart von geringen Eisenkonzentrationen also eine belebende Wirkung, die bei höheren Konzentrationen von Eisenhydroxidverbindungen nicht mehr festzustellen ist.

Bei pH 1.5 und 4 tritt bereits bei 2 mg Fe^{3+}/l ein Rückgang im Zinnsteinausbringen auf. Aus Abb. 1 geht hervor, dass bei pH 1.5 keine Hydroxidverbindungen gebildet werden. Für diesen pH-Bereich ist zu vermuten, dass durch ionogene Fe^{3+} -Kationen ein erhöhter Sammlerverbrauch durch Eisensalzbildung entsteht, so dass nicht mehr genügend Sammler zur Hydrophobierung der Zinnsteinteilchen zur Verfügung steht

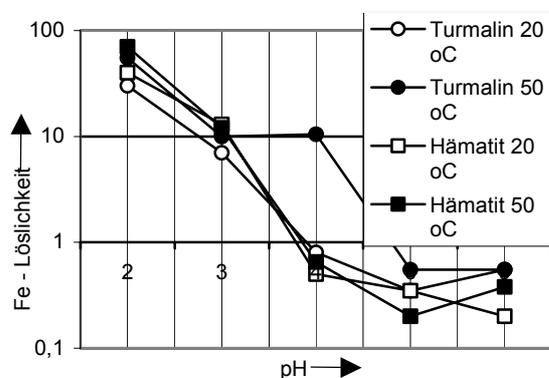


Abb.1. Konzentrationsanteile verschiedener Fe-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert (Basis FeCl_3), nach Schubert (1971).

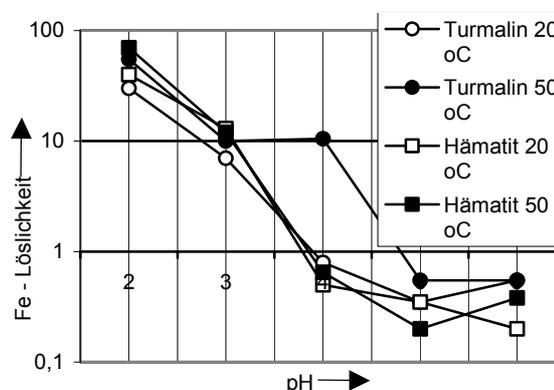


Abb.2. Fe - Löslichkeit von Hämatit und Turmalin bei 20 und 50 °C, nach Berger (1981).

Bei der Flotation von Quarz ist das Ausbringen durch die Zugabe von Eisenionen nur geringfügig beeinflusst. Eine Aktivierung über Eisenbrücken ist nicht festzustellen. Auch bei pH 4, dem Maximum bei der Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ stellt sich keinerlei Verbesserung im Ausbringen ein. Bei Versuchen mit 100 mg $\text{Fe}^{3+}/\text{Liter}$ wurden Ausbringenswerte von 9.8 % Quarz erreicht. Das maximale Ausbringen wurde mit ca. 18 % Quarz bei pH 2 ohne Eisenzugabe erzielt.

Aus Tab.2 lassen sich für Hämatit und Turmalin bei den untersuchten pH-Werten folgende Eisenlöslichkeiten ablesen.

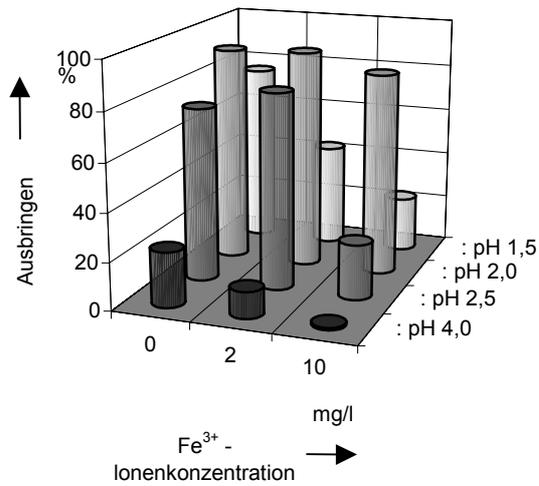
Tab.2. Eisenlöslichkeit von Hämatit und Turmalin bei 20°C.

	Hämatit	Turmalin
pH 1.5	50	40
pH 2.0	40	25
pH 2.5	20	15
pH 4.0	1	1

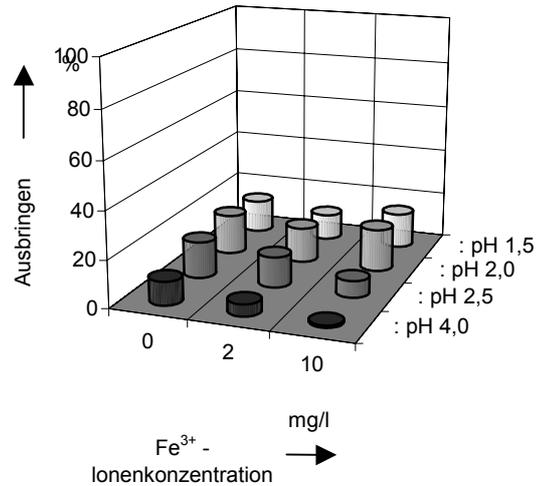
Die Erläuterung der Ergebnisse aus den Abbildungen 5 und 6 erfordert nach Tab. 2 eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Herkunft der Eisenanteile in der Trübe. Es ist zu vermuten, dass insbesondere im sauren pH-Bereich zwei gegenläufige Reaktionen auftreten. Zum einen lösen sich Metallkationen aus den Mineraloberflächen und reichern sich in der Lösung an.

Bei einer Zugabemenge von 10 mg Fe^{3+}/l stellt sich beim Hämatit keine Veränderung mehr ein.

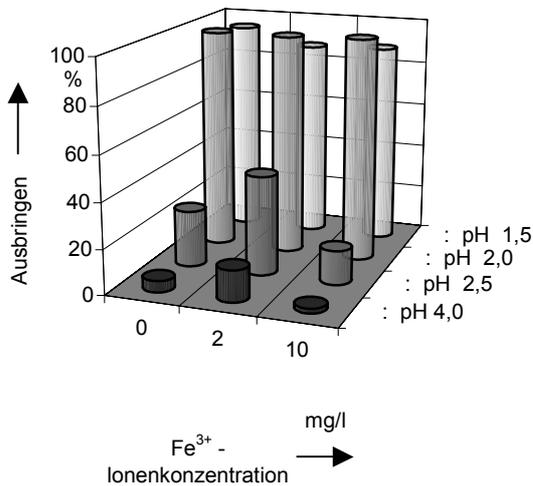
Bei der Flotation von Turmalin nimmt bei pH 1.5 das Ausbringen für eine Zugabemenge von 10 mg Fe^{3+}/l wieder zu. Vermutlich verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen dem gelösten Eisen von Turmalin und den Eisenionen, die bei der Dissoziation von FeCl_3 entstanden sind so, dass das Eisen von der Mineraloberfläche langsamer gelöst wird, und die angelagerten Sammlermoleküle besser haften bleiben.



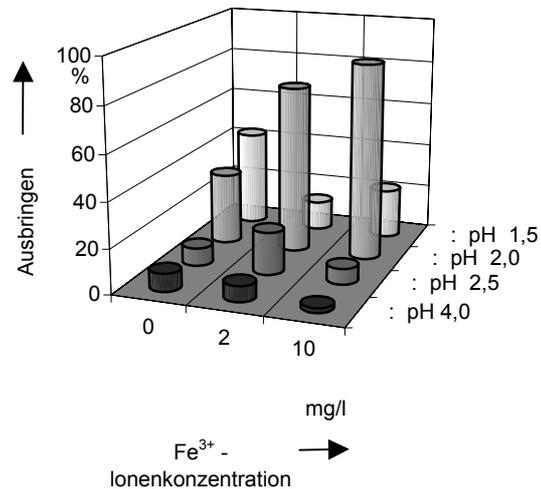
a)



b)



c)



d)

Abb.3. Das Ausbringen als Funktion der Eisenkonzentration bei pH 1,5, 2, 2,5, und 4a) Für Zinnstein, b) für Quarz, c) für Hämatit, d) für Turmalin.

Die Sammleranlagerung verläuft also schneller als die Ablösung der Eisenionen. Dies führt zu einem höheren Ausbringen. Bei höheren pH-Werten vollzieht sich bereits eine Anlagerung von Sammler über Hydroxidverbindungen.

Im schwachsauren Bereich bei pH 4 überwiegt der Einfluss der zugegebenen Eisenionen, da sich nur noch geringe Mengen von Eisenionen, aus der Mineraloberfläche lösen.

Es wird jedoch kein hohes Ausbringen mehr erreicht, da die Eisenionen in Form von Hydratverbindungen mit den Sammlermolekülen nur wenig stabile Schichten auf den Mineraloberflächen bilden.

Einfluss regelnder Reagenzien

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden mit einer Zugabemenge von 25, 100 und 400 mg Na₂SiF₆ durchgeführt. Diese Werte entsprechen Molaren (SiF₆)₂-Lösungen von 2 · 10⁻⁴, 8 · 10⁻⁴ und 3 · 10⁻³ mol/l. Es ergibt sich daraus ein Fe³⁺/(SiF₆)₂-Verhältnis von 1:1, 1:4 und 1:16. Die Zugegebene Eisenionenmenge betrug konstant 10 mg/l. Die Ergebnisse für Zinnstein, Quarz und Turmalin sind in Abbildung 4 dargestellt.

Für Zinnstein und Turmalin werden erhebliche Verbesserungen im Ausbringen erzielt, wobei beim Zinnsteinausbringen ein Maximum im Bereich von 100 mg / l liegt. Darüber hinaus erscheint keinerlei weitere

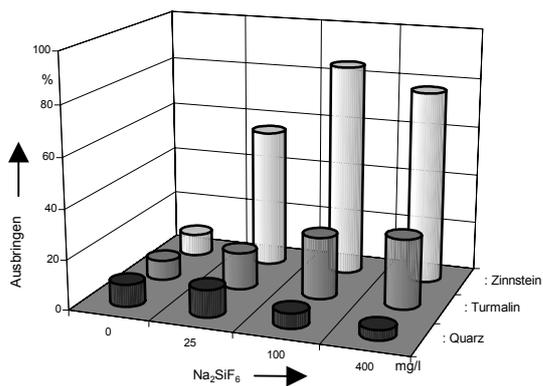


Abb.4. Das Ausbringen als Funktion der Na_2SiF_6 – Zugabemenge bei pH 2,5 für Zinnstein, Turmalin und Quarz.

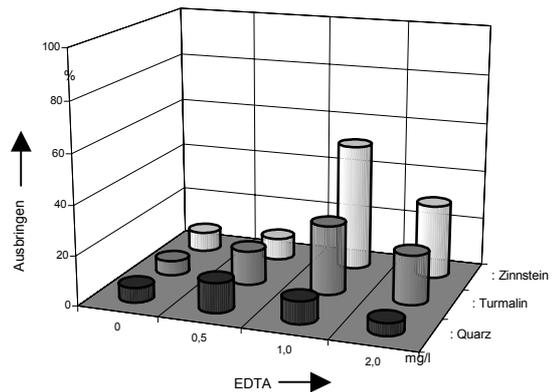
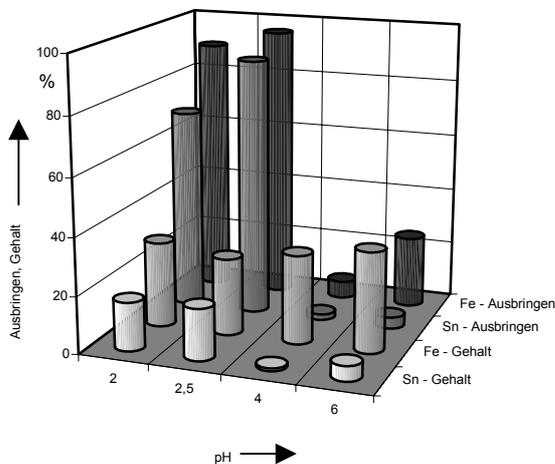


Abb.5. Das Ausbringen als Funktion der EDTA – Zugabemenge bei pH 2,5 für Zinnstein, Turmalin und Quarz.



←

Abb.6. Das Ausbringen und der Gehalt an Eisen und Zinn als Funktion vom pH-Wert.

Verbesserung mehr möglich. Bei höheren Zugabemenge tritt der Effekt auf, dass auch Zinnstein durch Na_2SiF_6 gedrückt wird. Das Optimum im Ausbringen von 85 % Zinnstein wird bei 100 mg $\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{l}$ erreicht. Dabei ist ein Verhältnis von $\text{Fe}^{3+} / (\text{SiF}_6)_2^-$ von 1:1 oder 1:2 am günstigsten. Letzteres liegt bei 100 mg/l vor. Das Ausbringen von Turmalin wird hingegen auch bei höheren Na_2SiF_6 -Mengen noch verbessert. Dabei ist zu vermuten, dass auch die vom Mineral abgelösten Eisenionen gebunden werden. Daraus erklärt sich, dass bei höheren Na_2SiF_6 -Gehalten von bis zu 400 g/l keinerlei Drückerwirkung auf die Silikatgruppen des Minerals wirksam wird. Diese Drückerwirkung setzt vermutlich erst bei höheren Zugabemengen von Na_2SiF_6 ein.

Die ohnehin geringe Flotierbarkeit von Quarz mit A 22 kann durch Zugabe von Fluoriden weiter vermindert werden.

Die Zugabemenge von EDTA ist bei den zu beschriebenen Versuchen auf die zugegebene Eisenionenmenge abgestimmt worden (Abb. 5).

Es wurde ein $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$ im Verhältnis 2:1, 1:1 und 1:2 untersucht. Die Ergebnisse für Zinnstein, Turmalin und Quarz sind in der Abbildung 5 zusammengefasst. Aus der Abbildung ist zu ersehen, dass bei einer 0.5 äquimolaren Zugabemenge an EDTA-Mengen eine geringe Verbesserung in der Flotierbarkeit festzustellen ist, die bis zu einer 1.0 äquimolaren Zugabemenge das Maximum von 54.5 % Zinnstein erreicht. Zu höheren EDTA-Mengen hin fällt das Ausbringen wieder ab. Es zeigt sich, dass nur bei genauer Dosierung von EDTA der eisenkomplexbildende Effekt, sowie eine Aktivierung der Zinnsteinoberfläche zu erreichen ist. Bei grösseren Zugabemengen kehrt sich die Wirkung von EDTA um. Dies hat zu Folge, dass auch Zinnstein gedrückt wird.

Turmalin zeigt ein ähnliches Flotationsverhalten wie Zinnstein. Obwohl beim Turmalin als Eisenmineral eine Drückerwirkung von EDTA zu erwarten ist, wird ein maximales Ausbringen bei 1.0 äquimolarer EDTA-Zugabe von 28 % erreicht. Offensichtlich wird mit der Komplexbildung des zugegebenen Eisens zunächst eine Aktivierung des Turmalins erreicht. Die Drückerwirkung von EDTA setzt erst ein, wenn auch das Zinnsteinausbringen bereits zurückgeht.

Das Flotationsverhalten von Quarz wird nur unwesentlich durch die Zugabe von EDTA beeinflusst. Das Ausbringen variiert zwischen 7 und 12 % wobei die geringsten Werte mit 0 und 2.0 äquimolarer Zugabemenge erreicht werden.

Beurteilung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aus den Untersuchungen dieser Studie geht hervor, dass Aerosol 22 ein durchaus selektiver Sammler für die Zinnsteinflotation ist.

Die Eisenminerale Hämatit und Turmalin zeigten bei einem pH-Wert von 2.5 ein stark vermindertes Schwimmvermögen im Vergleich zum Zinnstein (Savvidis, 1996). Es ist jedoch zu überprüfen ob diese Selektivität auch bei der Flotation von Mineralgemischen, wo die Beeinflussung der Minerale untereinander so gross ist, weiterhin festzustellen ist.

Eine gute Schwimmfähigkeit der Eisenminerale konnte auch bei pH 6 für die Flotation nachgewiesen werden. Diese ausgehend von Adsorptionsversuchen zu erwartenden Ergebnisse sind auf die starke Affinität der Karboxylatgruppen zum Eisen zurückzuführen. Bemerkenswert sind hierbei Ausbringensmaxima bei pH 6 im Vergleich zu Adsorptionsmaxima bei pH 4.

Unter der Berücksichtigung der hohen Fe-Gehalte der Grubenwässer, die häufig zur Flotation verwendet werden müssen, ist die Zugabe von regelnden Reagenzien, wie sich aus den Versuchen ergab, zu erwägen.

Ohne Zugabe der untersuchten Na_2SiF_6 und EDTA ergab sich für geringe Eisengehalte in der Trübe ein leichter Anstieg im Sn- und Fe-Gehalt. Die bei der Steigerung der Eisenionenzugabe nachgewiesene erhöhte angelagerte Sammlermenge führte jedoch in den Flotationsversuchen nicht zu einer Steigerung im Ausbringen. Mangelnde Stabilität der Sammler-Mineral-Verbindungen über Eisenhydroxidbrücken dürften dafür ausschlaggebend sein.

Die bei pH 2.5 starke Drückerwirkung der Fe-Ionen auf Zinnstein ist durch Zugabe der erwähnten regelnden Reagenzien auszugleichen. Es wird jedoch deutlich, dass die Drückereinwirkung der Reagenzien sich zunächst auf eine Komplexierung der Eisenionen beschränkt. Die Hydrophilierung der Eisenminerale erfolgt erst bei höheren Konzentrationen in einem Bereich, in dem auch bereits der Zinnstein z. T. gedrückt wird.

Literatur

- ARBITER, N.: Flotation in tin ores. *A review: Preprints Simposio International Del Estano*, La Paz, 1977.
- BERGER, F.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Anlagerung von A 22 an Oxide unter besonderer Berücksichtigung der Zinnsteinflotation. *Diss. RWTH Aachen*, 1981.
- BREUER, H.: Untersuchungen zur Verbesserung der Flotierbarkeit bolivianischer Zinnerze durch chemische und thermische Vorbehandlung. *Diss. RWTH Aachen*, 1980.
- MASSIN, J. P.: Concentration de la cassiterite par flotation. *Anm. Mines Belgique*, Brüssel, 10, 1977, Seite 953-974. N.N.: Aerosol 22; American Cyanamid Comp. Wayne/New jersey.
- SAVVIDIS, G. S.: Highly selective collectors for cassiterite flotation. *Mineralia Slovaca*, 28, 1996, S. 141-144.
- SCHUBERT, H.: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe. Band II, *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Leipzig, 1977.
- WOTTGEN, E.: Steigerung der Selektivität der Zinnsteinflotation durch Weiterentwicklung der Reagenzföhrung und Anwendung einer Erzvorbehandlung. *Freiberger Forschungshefte A 621*, 1980.