

Grundlagenuntersuchungen zum Flotationsverhalten von Oxiden bei der Einwirkung regelnder Reagenzien

H. Obers¹

Sledovanie flotácie oxidov vplyvom radiacích reagensii

Príspevok má objasniť vplyv zberača podľa rôznych výskumov (Wottgen, 1980; Berger 1980; Savvidis 1996) mechanizmu adsorpcie Aerosolu 22 na oxidy a v rámci tejto štúdie bola vyskúšaná aplikovateľnosť výsledkov na flotáciu cínovca.

K tomu bol uskutočnený výskum s cínovcom, hematitom, turmalínom a kremeňom postupom kolektívnej flotácie.

Štyri minerály boli pritom sledované jednotlivo, vzhľadom na ich flotačné chovanie pri zmenách pridávaním iónov železa, ako aj spôsobu a množstva prevzdušnenia.

Týmto spôsobom sme získali poznatky o vzájomnom pôsobení minerálov pri flotácii. V konečnom porovnaní pozorovaných výsledkov, selektívnej (Obers 2000) a kolektívnej flotácie sa ukazuje, že nemôžeme vždy 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 je zvýšená exaktným navýšením hodnoty pH a koncentrácie zberača v spojení s tvorbou jednotlivých komplexov.

Key words: kolektívna flotácia, adsorpčná vrstva, oxidy.

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; Arbitr 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 Mineralgemischflotationsprozesses unter Einbeziehung von regelnden Reagenzien wie EDTA und Na_2SiF_6 .

Auswahl und Beschreibung des Versuchsgutes

Für die Untersuchungen standen Mineralgemischproben bestehend aus diesen vier Mineralien. In die Tabelle 1 werden die verwendeten Mineralmischungen mit den entsprechenden Metallgehalten aufgeführt.

Tab.1. Metallgehalte der verwendeten Gemische.

	Fe-Gehalt %	Sn-Gehalt %
Zinnstein/Quarz	0.48	13.80
Zinnstein/Turmalin	8.40	13.80
Zinnstein/Hämatit	53.39	13.80
Zinnstein/Quarz/Turmalin	4.30	13.80
Zinnstein/Quarz/Hämatit	27.08	13.80
Zinnstein/Turmalin/Hämatit	30.86	13.80
Zinnstein/Quarz/turmalin/Hämatit	21.02	13.80

Die Kornverteilung der Verwendeten Mineralproben werden in Tabelle 2 angegeben.

¹ H. Obers, Wall str. 5, Ratingen Deutschland
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná 23.5.2001)

Tab.2. Kornverteilung der verwendeten Mineralproben.

µm	Quarz Vol.-% Σ		Turmalin Vol.-% Σ		Hämatit Vol.-% Σ		Zinnstein 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

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. 2.0
Jodzahl	max. 0.5
pH-Wert	7 - 8
Kochpunkt	95°C
Molekulargewicht	653 g
Schmelzpunkt	200°C
Flächen bedarf je Molekül	41 Å
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 Schaumausttrag 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.

Ergebnisse der Flotation

Bei Untersuchungen von Einflüssen der wechselnden Erzzusammensetzung auf die Zinnsteinflotation konnte eine drückende Wirkung von Apatit, Topas, Turmalin und Li-Glimmer auf Zinnstein festgestellt werden. Diese Versuche wurden mit Ölsäure, Arsonsäure und Phosphonsäure bei pH 6 durchgeführt (Töpfer et al., 1975).

Im folgenden wird auf Flotationsversuche mit Mineralgemischen eingegangen. Dabei wurden Versuche mit unterschiedlichen pH-Werten, Trübetemperaturen, sowie mit Eisenionenzugabe und Zugabe regelnder Reagenzien durchgeführt.

In Abb.1 ist die pH-Abhängigkeit des Sn- und Fe-Ausbringens und Gehalts bei der Flotation eines Mineralgemisches aus Zinnstein, Turmalin, Hämatit und Quarz dargestellt. Das Maximum im Sn- und Fe- Ausbringen besteht im sauren pH-Bereich. Eisenminerale flotieren nach einem minimalen Ausbringen bei pH 4 auch im schwach sauren Bereich. Das Maximum im Sn-Gehalt besteht bei pH 2.5. Das Ausbringen beträgt dort über 90 %.

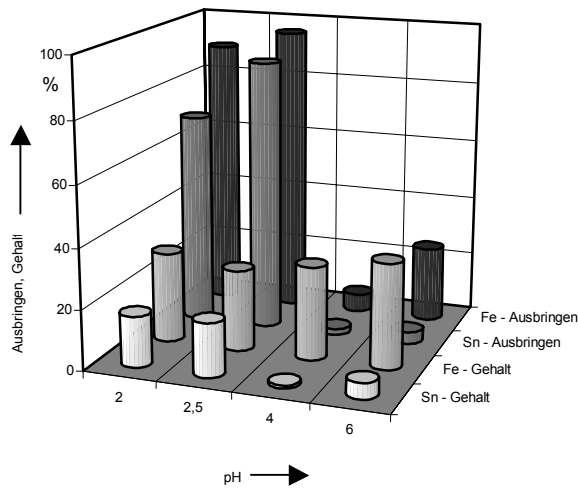


Abb.1. Das Ausbringen und der Gehalt an Eisen und Zinn als Funktion vom pH-Wert.

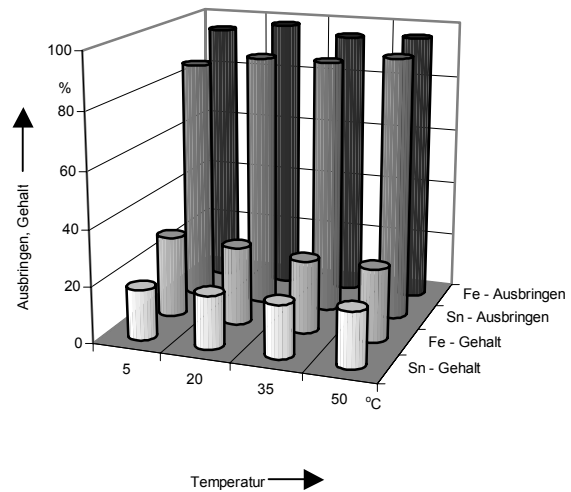


Abb.2. Das Ausbringen und der Gehalt an Zinn und Eisen als Funktion der Temperatur bei pH 2,5.

Bei pH 6 wird ein Eisengehalt von 38 % bei einem Ausbringen von 25 % erzielt. Flotationsversuche bei pH 6 mit Zinnstein/Hämatit (Z/H)- und Zinnstein/Turmalin-Gemischen wurden folgende Ergebnisse erzielt.

Bei den Einmineralflotationsversuchen wurde bei pH 6 ein Zinnsteinausbringen von 13 % erzielt.

Beim Vergleich dieses Ergebnisses mit Tabelle 3 fällt auf, dass bei pH 6 die Zinnsteinflotation durch Hämatit nur geringfügig beeinflusst wird, der Zinnstein jedoch in Gegenwart von Turmalin stark gedrückt wird.

Tab.3. Das Flotationsergebnis bei Versuchen mit Zinnstein/ Hämatit und Zinnstein/Turmalin-Gemischen bei pH 6.

	Ausbringen (%)		Gehalt (%)	
	Fe	Sn	Fe	Sn
Zinnstein/Hämatit	29.3	11.9	60.4	7.5
Zinnstein/Turmalin	12.3	0.5	8.5	0.7

Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Öl-, Phosphon- sowie mit Arsonsäure ermittelt (Töpfer et al.; 1975). Es ist daher zu vermuten, dass die Flotation von Zinnstein bei pH 6 sowohl durch Fe-Ionen, als auch im starken Masse durch Al-Ionen aus der Turmalinoberfläche beeinflusst wird.

Das Versuchsergebnis bei Veränderung der Trübetemperatur für das Mineralgemisch aus Zinnstein, Turmalin, Hämatit und Quarz ist in Abbildung 2 dargestellt. Der pH-Wert betrug konstant pH 2.5

Die Abweichungen bei der Flotation von Zinn- und Eisenmineralien sind über den gesamten Temperaturbereich nur gering. Der Zinngehalt im Konzentrat ist annähernd konstant 19 %. Ein Temperaturbereich, der für Zinnstein eine besonders selektive Flotation erwarten lässt, ist nicht festzustellen.

Der Quarz bleibt bei allen Flotationsversuchen über den gesamten Temperaturbereich im Rückstand.

Für 50°C ist ein leichter Anstieg im Sn- und Fe-Ausbringen festzustellen, der allerdings unselektiv verläuft.

Abbildung 3 zeigt das Flotationsverhalten desselben Mineral gemisches im Temperaturbereich von 5 bis 50°C bei pH 4.

Für 20°C zeigt sich ein geringes Ausbringen an Sn und Fe. Bei nahezu unverändertem Fe- und erhöhtem Sn-Gehalt steigen die Ausbringenswerte bei 5°C und 35°C gegenüber 20°C an.

Tab.4. Ergebnisse der Flotationsversuche mit Mineralgemischen aus Zinnstein, Turmalin, Hämatit und Quarz bei pH 2 und 2.5 mit und ohne Fe³⁺-Zugabe.

	Mit Zugabe 10 mg Fe ³⁺ /l				Ohne Fe ³⁺ -Zugabe			
	Ausbringen %		Gehalt %		Ausbringen %		Gehalt %	
	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe
pH 2.0	72	92	17.5	30.5	96.5	97.5	16.5	23.5
pH 2.5	94.5	97.5	18.5	27.0	90.5	92.0	16.0	24.0

Eine erneute Verringerung im Ausbringen ist für eine Temperatur von 50°C festzustellen. Offensichtlich hat die Regelung der Trübetemperatur insbesondere für den pH-Bereich einen Einfluss auf Ausbringen und Gehalt, wo sich der Sammler ohnehin nur wenig stabil an der Mineraloberfläche anlagert. Der Temperatureinfluss wird daher bei pH 4 besonders deutlich.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Flotation des Mineralgemisches aus Zinnstein, Turmain, Hämatit und Quarz gegenüber gestellt.

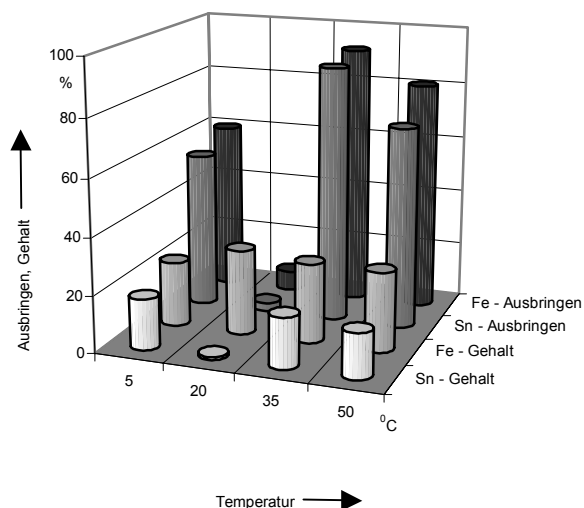


Abb.3 Ausbringen und der Gehalt an Zinn und Eisen als Funktion der Temperatur bei pH 4.

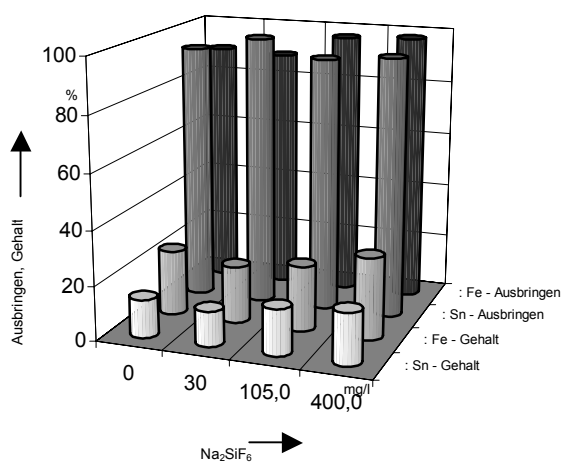


Abb.4. Ausbringen und Gehalt an Sn und Fe als Funktion der Zugabemenge an Na₂SiF₆ bei pH 2.5.

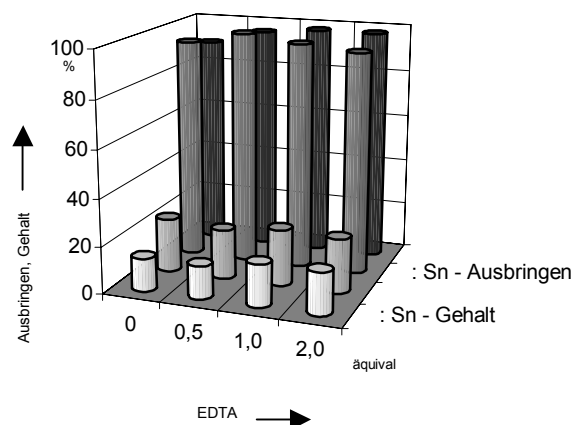


Abb.5. Ausbringen und Gehalt an Sn und Fe als Funktion der Zugabemenge an EDTA bei pH 2.5.

Es ist festzustellen, dass bei pH 2 eine Verbesserung im Sn- und Fe-Ausbringen durch die Zugabe von Fe-Ionen erreicht wird, die jedoch nicht selektiv ist. Bei pH 2.5 setzt bereits die Bildung von Eisenhydratverbindungen ein, die zu einer Verminderung im Sn- und Fe-Ausbringen führt. Auch der Zinngehalt vermindert sich von 18,5 bei pH 2.5 ohne Fe-Zugabe auf 16 % bei pH 2.5 mit 10 mg Fe³⁺/l. Wie bereits bei den Einmineralversuchen festgestellt werden konnte, nimmt bei höheren Konzentrationen von Eisenhydroxidverbindungen, als bei pH 2.5 das Zinnsteinausbringen ab. Die Flotationsversuche mit Mineralgemischen bestätigen, dass die Sammleradsorption über Eisenhydroxidverbindungen weniger stabil ist, als die direkte Anlagerung an der Zinnsteinoberfläche.

In den Abbildungen 4 und 5 sind die Ergebnisse des Drückereinflusses von Na₂SiF₆ und EDTA bei pH 2.5 dargestellt. Flotiert wurde wieder ein Gemisch aus allen vier Mineralien.

Die Kurvenverläufe zeigen, dass sowohl mit Na₂SiF₆ als auch mit EDTA das nur geringfügig bei pH 2 durch Zugabe von Fe-Ionen verschlechterte Ergebnis wieder verbessert werden kann. Es zeigt sich jedoch keine Drückereinwirkung auf Eisenminerale, die sich bei Zugabe von EDTA im Ausbringen und im Gehalt genauso verhalten wie der Zinnstein.

Für Na₂SiF₆ ist bei 26 mg/l beim Zinnstein ein Anstieg in Gehalt und Ausbringen zu verzeichnen. Die Eisenminerale werden geringfügig gedrückt. Es bleibt festzustellen, dass bei den verwendeten Reagenzien zunächst Fe³⁺-Ionen komplexiert werden. Eine selektive Drücker Einwirkung auf Eisenminerale tritt nicht ein.

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 (Obers, 2000; Savvidis, 1996). Die Überprüfung dieses Ergebnisses durch die Flotation von Mineralgemischen machte jedoch deutlich, dass die Beeinflussung der Minerale untereinander so gross ist, dass die für Einmineralflotationsversuche nachgewiesene Selektivität nicht mehr festzustellen ist.

Vergleichende Versuche mit den Gemischen aus Quarz/Zinnstein, Turmalin/Zinnstein und Hämatit/Zinnstein zeigten, dass Zinnstein im Flotationsverhalten von reinem Quarz nicht oder nur gering beeinflusst wird. Hier waren Konzentratgehalte von über 50 % bei fast 90 %igem Ausbringen erzielt worden.

In Verbindung mit Eisenmineralien verschlechterte sich sowohl das Zinnsteinausbringen als auch der Gehalt an Zinn bei gleichzeitig hohen Eisenwerten. Die nicht vollständig geklärte Wirkung von aus Mineraloberflächen gelösten Ionen scheint hierbei von entscheidender Wirkung zu sein.

Eine gute Schwimmfähigkeit der Eisenminerale konnte auch bei pH 6 sowohl für die Einmineral- als auch für die Mineralgemischflotation 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. *Ann. Mines Belgique, Brüssel*, 10, Seite 953-974.
- OBERS, H.: Quantitative und qualitative Untersuchungen von Adsorptionsschichten auf die Zinnsteinflotation. *In print, Acta Montanistica*, 2000.
- SAVVIDIS, G. S.: Highly selective collectors for cassiterite flotation. *Mineralia Slovaca*, 1996, 28, 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.