

Rolf Arne Kleiv og Olga Ibragimova

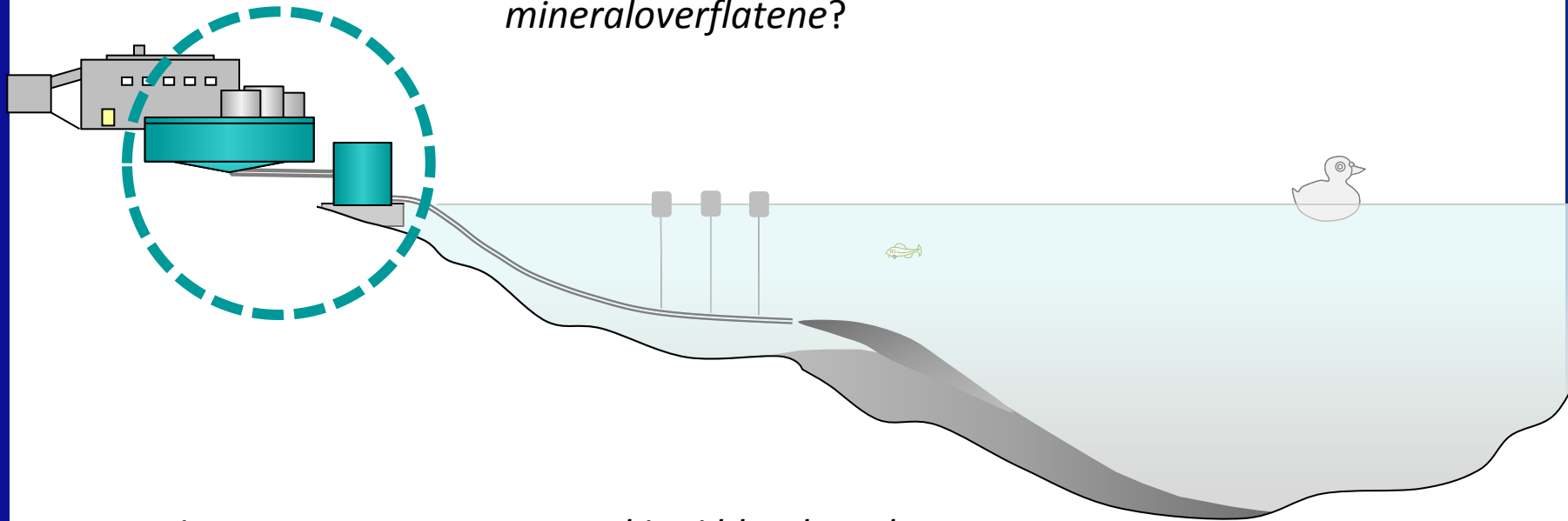
Desorpsjons og nedbryting av flotasjonskjemikalier før utslipp til sjø

Konklusjoner og anbefalinger fra WP2

FLOTASJONSKJEMIKALIER OG UTSLIPP TIL SJØ

Hva skjer når avgangen fra flotasjonsprosessen blandes med sjøvann før deponering?

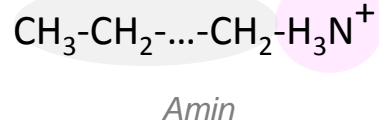
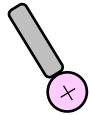
I hvilken grad vil kontakt med sjøvann føre til en mobilisering av kjemikalier som er adsorbent på mineraloverflatene?



Kan vi utnytte prosessene som skjer i blandetanken for å oppnå et mer miljøvennlig utslipp?

FLOTASJON – Prinsipp og teknologi

Hydrofob hale
(hydrokarbonkjede)



Hydrofilt hode
(funksjonell gruppe)

Pågang

Luft

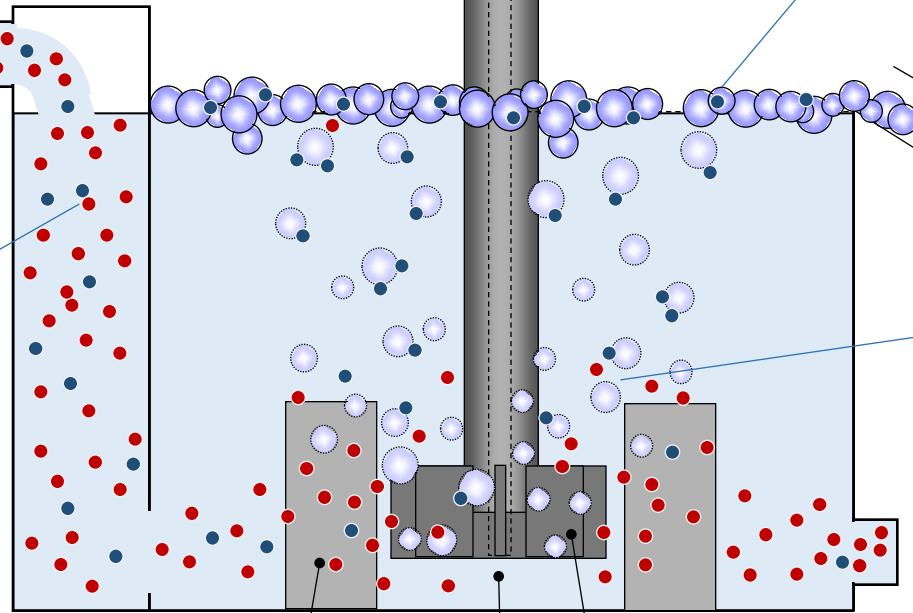
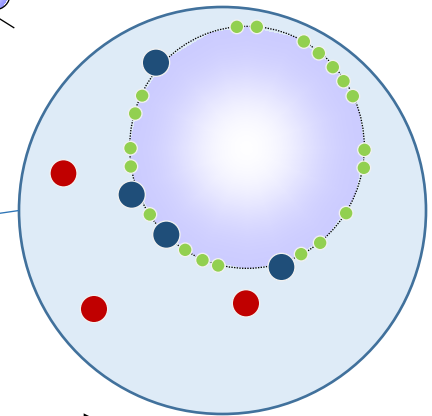
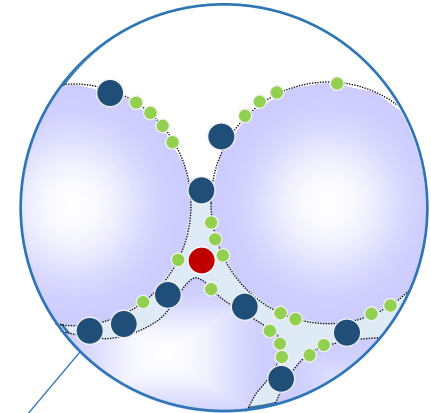
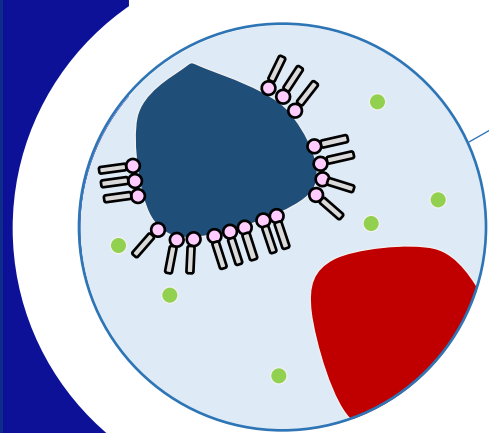
Flyt-produkt (skumfase)

Synk-produkt

Stator

Luftdyser

Rotor



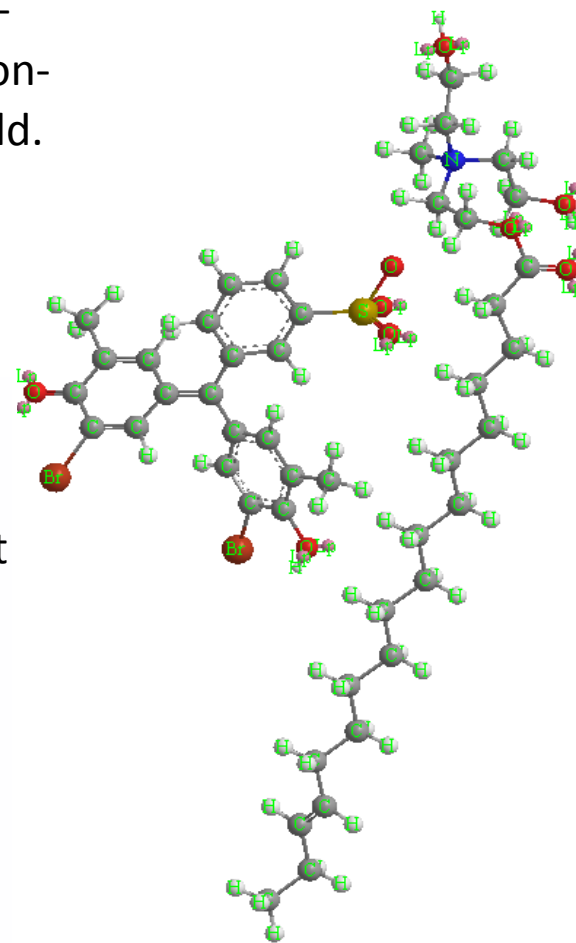
FORSØKSOPPSETT – Adsorpsjons- og desorpsjonsforsøk

Adsorpsjonsforsøk er utført ved å blande samlerløsninger med nedmalte mineraler. Konsentrasjon- og blandingsforhold gjenspeiler realistiske forhold.

Desorpsjonsforsøk er utført ved å benytte adsorbenten (mineralene) fra adsorpsjonsforsøkene. Disse produktene er blandet med ferskvann og sjøvann i ulike blandingsforhold.

Graden av adsorpsjon og desorpsjon er beregnet fra konsentrasjonen i løsning.

Vi har fokusert på betydningen av kinetikk og løsningskjemi.



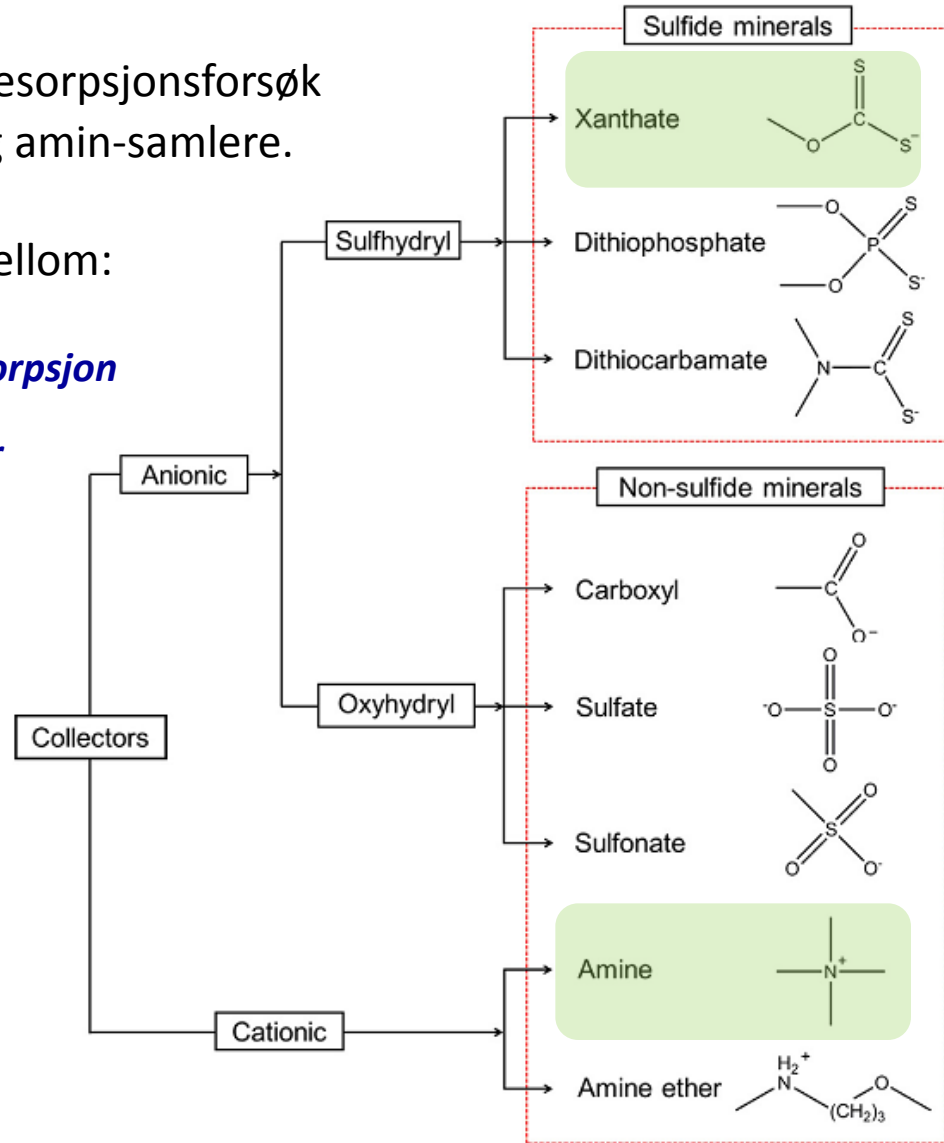
FORSØKSOPPSETT – Valg av samler

Vi har gjort adsorpsjons- og desorpsjonsforsøk med både xanthat-samlere og amin-samlere.

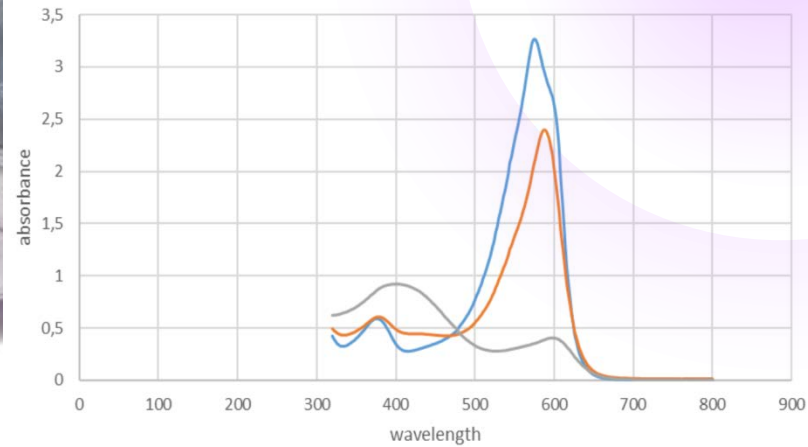
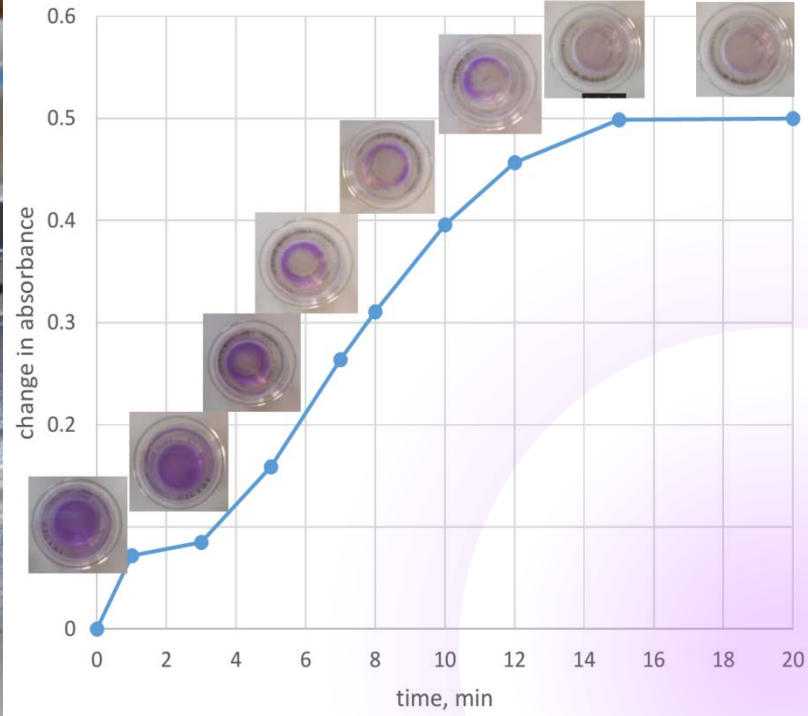
Dette illustrerer forskjellen mellom:

- *Kjemisorpsjon vs. fysikalsk adsorpsjon*
- *Sulfidmineraler vs. Ikke-sulfider*
- *Anionsamler vs. kationsamler*

Det er store utfordringer knyttet til kvantifisering av samlerkonsentrasjon i løsning, og vi har brukt mye tid på å utvikle praktiske analysemetoder (UV-spektroskopi)



FORSØKSOPPSETT – UV-spektroskopi



Task 1 : Evaluation and validation of analytical methods available for rapid, simple and low-cost chemicals quantification

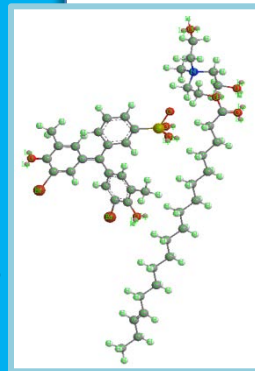
Objectives and methods

Accuracy 98%, sensitivity 2 mg/L, correlation coefficient 0.9917, relative standard deviation 2.5%

System 1:

- Operation: reverse flotation of silicates
- Cationic collector: FLOT 2015 (Amine)
- Type of adsorption: physical
- Methodology: a UV-method with the aid of Bromocresol Purple (BCP) without/with extraction by chloroform

No significant interference of FLOC 2014, MIBC and other co-existing ions on BCP-FLOT 2015 ion pair complex formation and FLOT 2015 determination



Accuracy 97%, sensitivity 1 mg/L, correlation coefficient 0.9906, relative standard deviation 2.1%

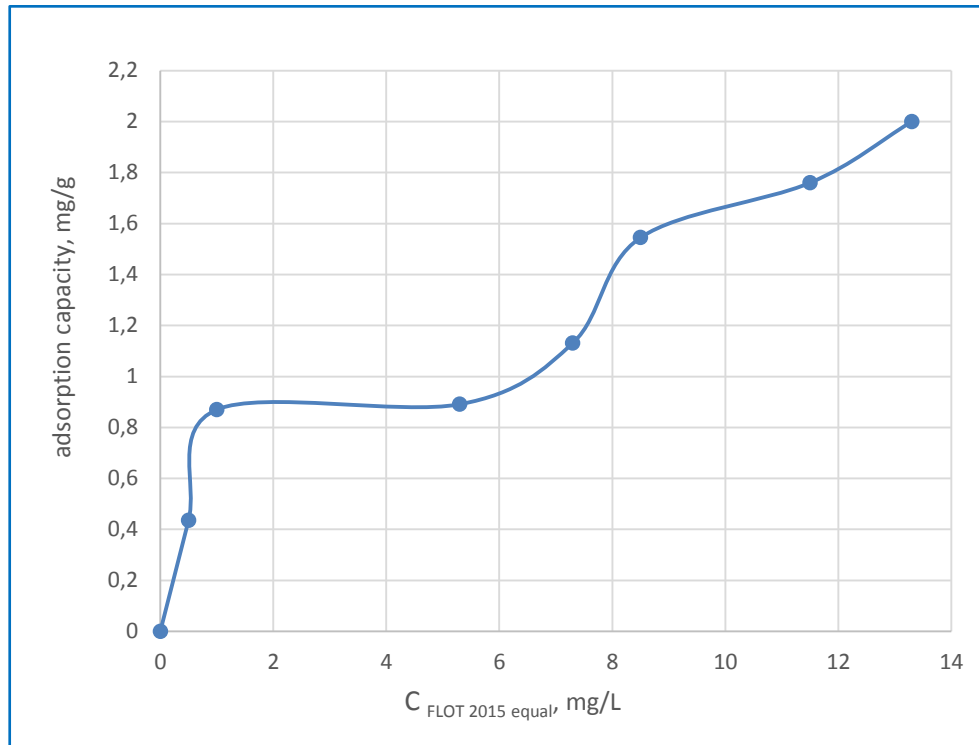
System 2:

- Operation: reverse flotation of iron sulphides
- Activator: CuSO_4
- Anionic collector: PAX
- Type of adsorption: preferential chemical
- Methodology: a UV-method with water:ethanol (4:1) / extraction by hexane

Supported by FTIR and ICP-OES studies

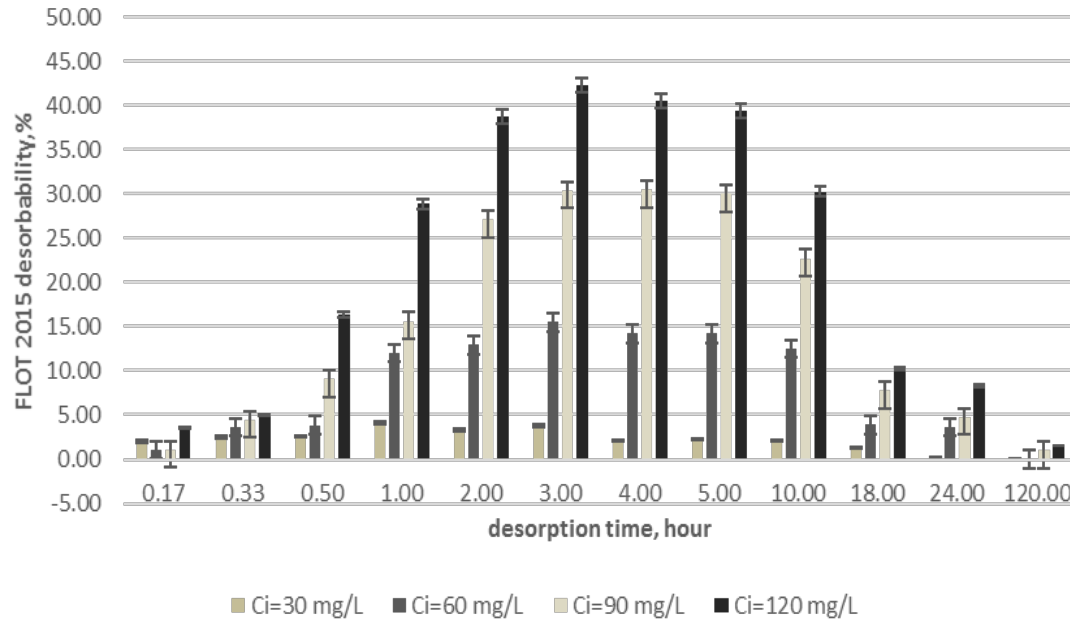
Task 2 : Study on adsorption/desorption kinetics: System 1

Adsorption behavior of FLOT 2015



- ✓ Type of adsorption: monolayer-multilayer adsorption
- ✓ **Industrial dosage: monolayer adsorption**
- ✓ Over dosing: multilayer adsorption is preferential
- ✓ Adsorption capacity: increased with increasing contact time and remained almost constant when the equilibrium condition was established

Kinetics of FLOT 2015 desorption by seawater



Desorbability - the percentage of desorbed FLOT 2015 with regards to the total initially adsorbed FLOT 2015

- ✓ Desorbability of FLOT 2015 increased considerably when the retention time was extended up to 3 hours
- ✓ Further increase in time did not strongly effect on the change in desorption and the saturation point was reached for all concentrations
- ✓ Desorption completely decreased and even could be neglected when the time exceeded 18-24 hours, especially, for smaller concentrations
- ✓ The smaller concentration of FLOT 2015 the lower effect of time on desorption
- ✓ Less than 4 % of the adsorbed FLOT 2015 was desorbed when the initial concentration was equal to the industrial dosage

RESULTATER – Adsorpsjons- og desorpsjonsforsøk, System I

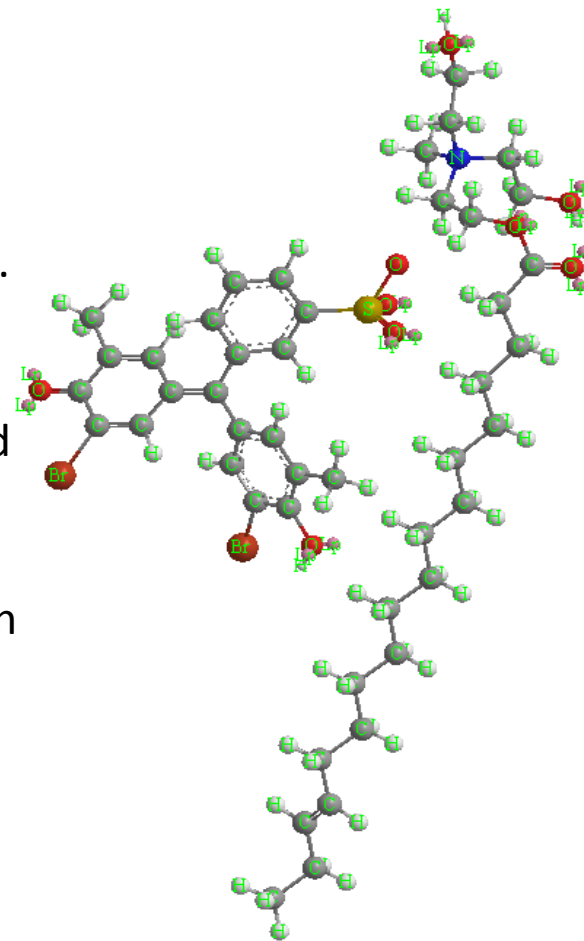
Vi har utviklet og validert en enkel metode for kvantifisering av FLOT 2015 i løsning.

FLOT 2015 vil kunne adsorberes i flere lag på avgang fra Hustadmarmor (*multilayer adsorption*).

Det innerste laget (*monolayer*) viser sterk adsorpsjon og vil i liten grad (< 4%) desorberes ved kontakt med sjøvann.

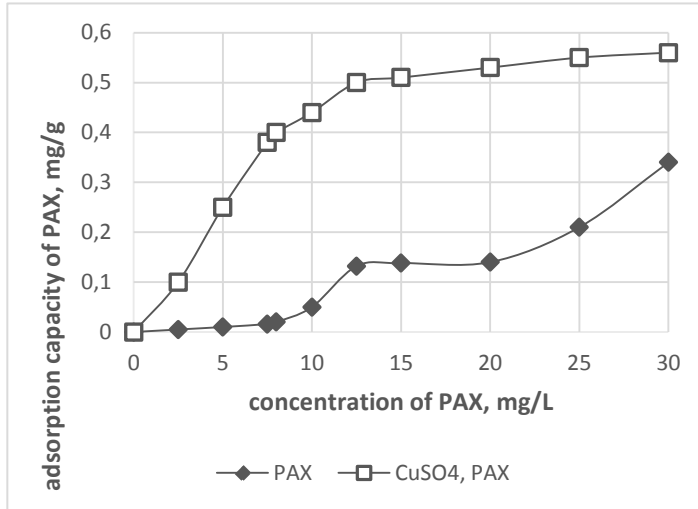
Ytterforliggende lag viser større grad av desorpsjon (15-30%). Her gir også sjøvann økt desorpsjon sammenliknet med ferskvann/prosessvann.

Samlerkonsentrasjonene ved Hustadmarmor er ikke høye nok til å gi multilagsadsorpsjon.

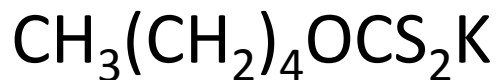
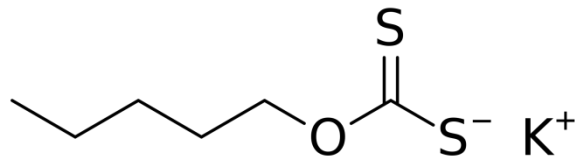
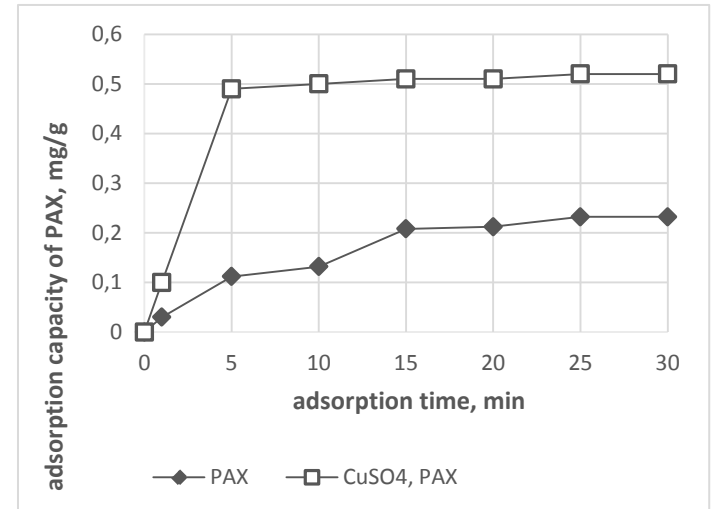


Task 2. Study on adsorption/desorption kinetics: System 2

Effect of PAX concentration on adsorption capacity of PAX



Effect of adsorption time on adsorption capacity of PAX

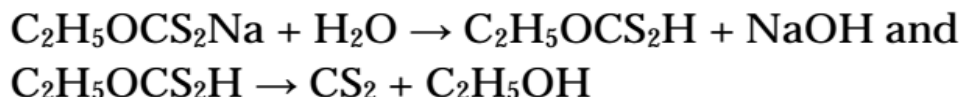


Potassium amyloxanthate (PAX)

- ✓ Pre-activation by copper sulphate has positive effect on the adsorption amount of PAX on the mineral surface
- ✓ Copper sulphate has significant effect on the rate of adsorption of PAX
- ✓ Copper xanthate is formed on the mineral surface

OMVANDLINGSSREAKSJONER – Xanthat-systemet

1) Dissociation into xanthic acid:



2) Oxidation to dixanthogen:

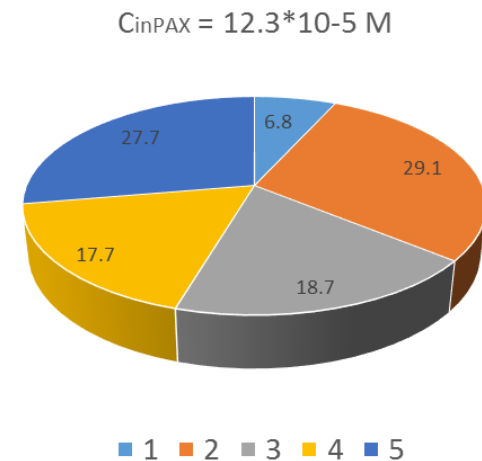
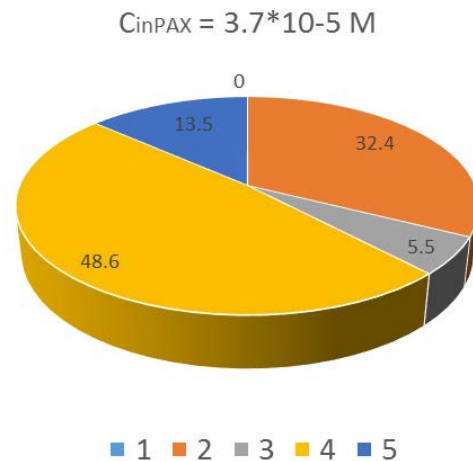


3) Hydrolytic decomposition:



| Xanthate products | Formula | Short name | UV peak wavelength, nm |
|-------------------|---------------------------|------------|------------------------|
| Xanthate ion | ROCS_2^- | (P)AX | 226-228, 300-301 |
| Xanthic acid | ROCS_2H | HAX | 270 |
| Monothiocarbonate | ROCOS^- | | 221-223 |
| Dixanthogen | $(\text{ROCS}_2)_2$ | AX2 | 238-243, 270-283 |
| Carbon disulphide | CS_2 | | 206.5 |
| Perxanthate | ROCS_2O^- | AXO | 348 |
| Copper xanthate | CuROCS_2 | CuX | 413-415 |

Distribution of PAX species in the solution/mineral surface



Percentage of PAX species in the solution and on the mineral surface after adsorption referred to the initial PAX concentration (1- free PAX ions in the solution, 2-AX₂ in the solution, 3-other species in the solution, 4- CuX adsorbed, 5-AX₂ adsorbed)

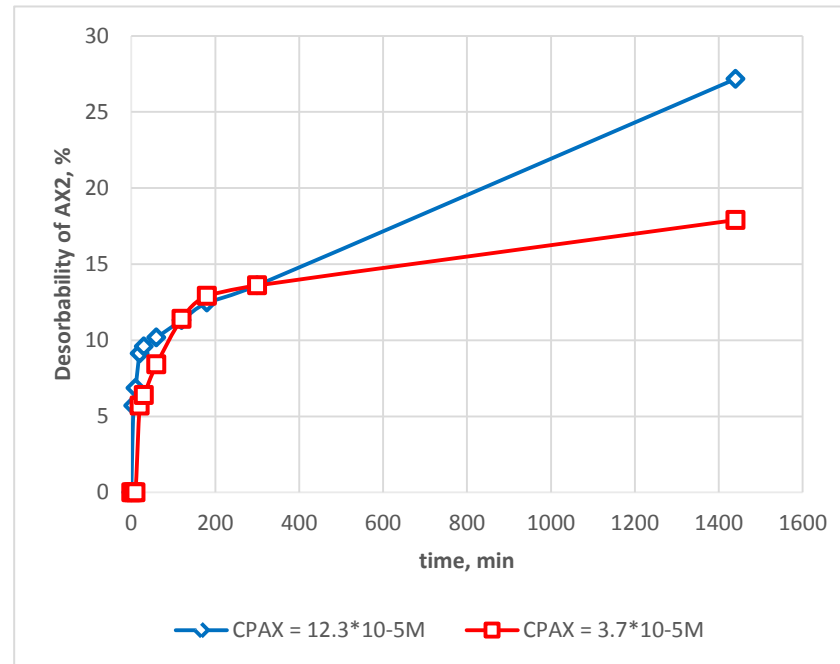
In the solution:

- ✓ At least three species are present after adsorption: free xanthate ions, dixanthogen, carbon disulphide and others
- ✓ No free copper ions or the formation of copper xanthate

On the mineral surface:

- ✓ Copper xanthate and AX₂ are the main reaction products

Desorption of PAX species by seawater



- ✓ Only dixanthogen AX2 was desorbed by seawater
- ✓ No evidence of copper xanthate or other species in desorption solutions
- ✓ ICP-OES tests showed no presence of copper in the solutions after desorption
- ✓ The smaller initial concentration of PAX the smaller effect of time on desorption by seawater

- ✓ Less than 1% of PAX species was desorbed from the surface with the initial PAX concentration equals to $3.7 \cdot 10^{-5}$ M (industrial dosage)
- ✓ Copper xanthate and AX2 were detected on the mineral surface after desorption by seawater

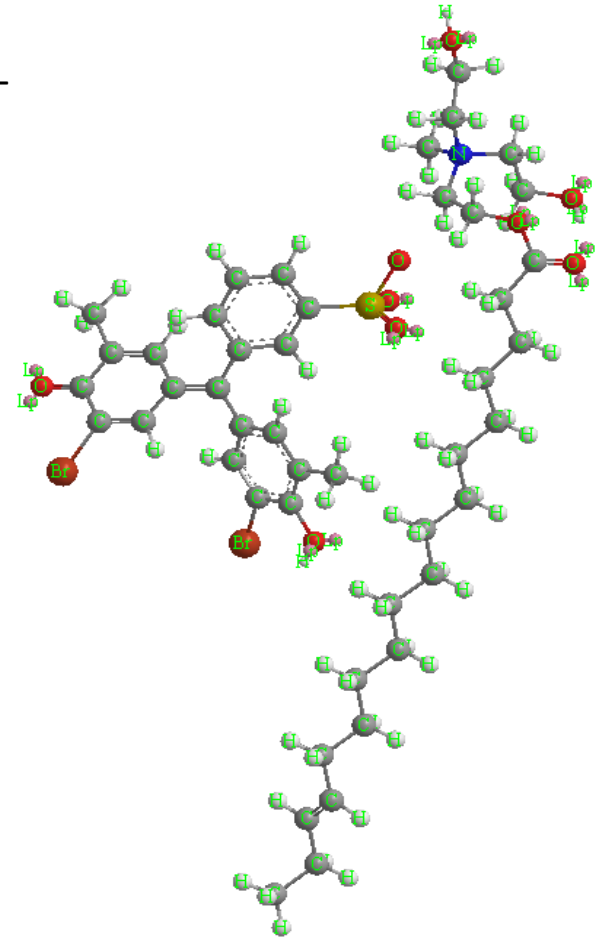
RESULTATER – Adsorpsjons- og desorpsjonsforsøk, System 2

Vi har utviklet og validert en enkel metode for kvantifisering av konsentrasjonen av ulike xanthatforbindelser i løsning.

Kobberxanthat adsorberes svært sterkt av sulfidmineralene og vil i praksis ikke desorberes i sjøvann. Vi finner heller ikke andre kobberforbindelser i løsning.

Under 1% av adsorbent xanthat desorberes i sjøvann, og da som dixanthogen (AX2). Denne forbindelsen er mindre stabil en PAX.

Omvandlings- og nedbrytingsreaksjoner gjør kvantifisering utfordrende. Testing og analyse bør gjøres i selve oppredningsprosessen.



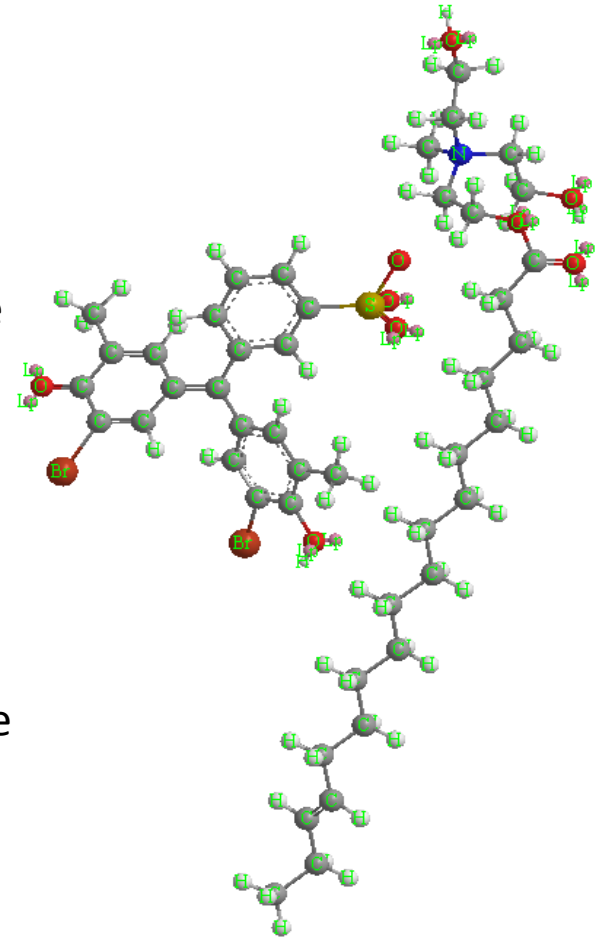
HOVEDKONKLUSJONER

Flotasjonssamlere desorberes i mindre grad enn først antatt når avgang blandes med sjøvann forutsatt at kjemikaliedoseringen i prosessen ikke er unødvendig høy.

Mindre enn 4% av adsorbent FLOT 2015 og mindre enn 1% av adsorbent xanthat ble desorbent i sjøvann ved bruk av realistiske utgangskonsentrasjoner.

Det er mulig å utvikle enkle generelle testprotokoller for å kvantifisere graden av desorpsjon og samlerkonsentrasjonen i løsning. De enkelte testene må være case-spesifikke og tilpasses det aktuelle systemet.

Nedbryting av samlere kan akselereres i sjøvann.



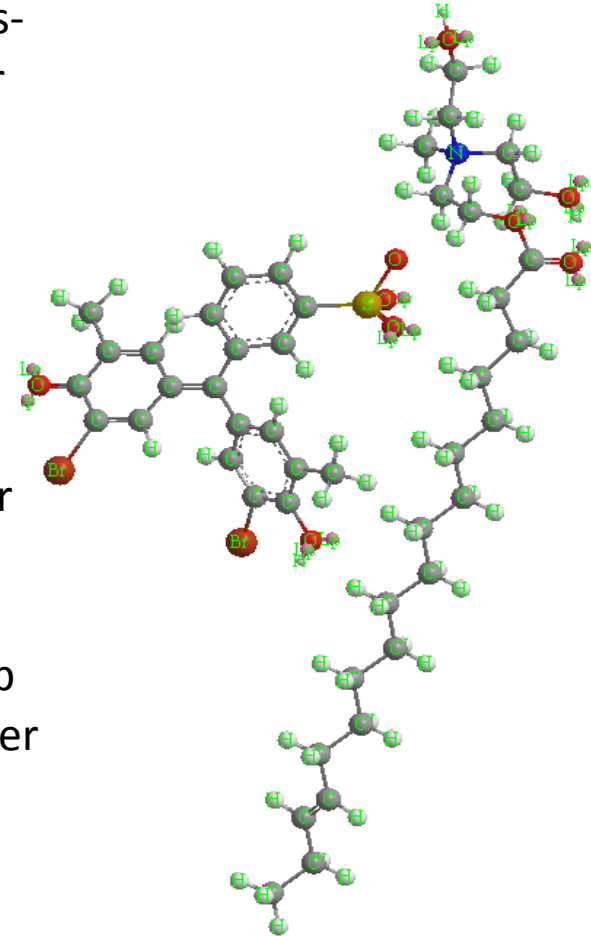
KUNNSKAPSBEHOV – Videre arbeid

Resultatene så langt har en betydelig overføringsverdi, men andre mineral/samler-kombinasjoner må likevel undersøkes spesifikt. Dette vil også kreve utvikling av tilpassede analysemetoder.

Prosessene som styrer nedbryting av flotasjonskjemikalier bør studeres nærmere.

Avgangens mineralsammensetning har trolig stor betydning for nedbrytningskinetikk.

Mulighetene for akselerert nedbryting før utslipp kan bli et viktig verktøy flotasjonsprosessen krever bruk av mindre miljøvennlige kjemikalier.



PUBLIKASJONER

1. Olga Ibragimova and Rolf Arne Kleiv. *Equilibria and Kinetics of Flotation Chemical Sorption Reactions in Tailings-Seawater Systems*. Tailings 2018, Santiago, Chile, 11-13 June 2018
2. Olga Ibragimova and Rolf Arne Kleiv. *Development of a UV-Spectrophotometric Method for Analysis of Esterquats-Containing Flotation Collectors in Aqueous Solutions*. J Surfact Deterg , 2018, DOI 10.1002/jsde.12183
3. Olga Ibragimova and Rolf Arne Kleiv. *Effect of variables on desorption behaviour of esterquats-containing reagent FLOT 2015 in tailings-seawater systems*. Book of Abstracts Mineral Engineering Conference MEC 2018, Polish Jurassic Highland, 26-29 September 2018, 54
4. Olga Ibragimova and Rolf Arne Kleiv. *Application of a Rapid and Simple UV-Spectrophotometric Method for the Study of Desorption of Esterquat Collectors in Tailings–Seawater Systems*. Water 2018, 10, 1544; doi:10.3390/w10111544
5. Olga Ibragimova and Rolf Arne Kleiv. *Desorption and Decomposition of Flotation Collectors in Tailings-Seawater Systems*. SME Annual Conference & Expo. 24-28 February 2019, Denver, Colorado, p.301

Takk for oppmerksomheten...

