Politechnika Śląska Biblioteka Główna w Gliwicach
P 3351 183

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

JANUSZ GIRCZYS

# BADANIA WARUNKÓW OPTYMALNEGO DZIAŁANIA AKTYWATORA I ZBIERACZA W PROCESIE FLOTACJI BLENDY CYNKOWEJ

GÓRNICTWO

Z. 127
GLIWICE
1983

Biblioteka Główna w Gliwicach
P. 3351/83

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 777

JANUSZ GIRCZYS

# BADANIA WARUNKÓW OPTYMALNEGO DZIAŁANIA AKTYWATORA I ZBIERACZA W PROCESIE FLOTACJI BLENDY CYNKOWEJ

GLIWICE 1983

SPIS TREŚCI

Str.

I. SFORMUŁOWANIE ZAGADNIENIA ..... 5

1. Wstęp ..... 5

2. Podstawy fizykochemiczne działania aktywatora i zbieracza 7

II. BADANIA WŁASNE ..... 13

3. Flotacja blendy w aspekcie oddziaływania odczynników .... 13

3.1. Flotacja sfalerytu nieaktywowanego ..... 13

3.2. Aktywacja sfalerytu siarczanem miedzi ..... 17

3.3. Flotacja sfalerytu w aspekcie adsorpcji aktywatora i zbieracza ..... 24

3.4. Desorpcja aktywatora i zbieracza z powierzchni sfalerytu ..... 33

4. Wpływ warunków dozowania odczynników na wyniki flotacji 37

4.1. Zależność zużycia $CuSO_4$ od pH podczas flotacji blendy ..... 37

4.2. Badania możliwości podniesienia efektywności działania miedzi i ksantogenianu ..... 45

4.2.1. Wpływ częściowego utlenienia ksantogenianu na flotację sfalerytu ..... 45

4.2.2. Aktywacja blendy przez anodowe roztwarzanie miedzi ..... 50

4.3. Selektywność flotacji blendy w przemysłowych warunkach dozowania odczynników ..... 56

5. Dobór optymalnych warunków dozowania aktywatora i zbieracza ..... 63

5.1. Optymalizacja zużycia aktywatora i zbieracza ..... 63

5.2. Adsorpcja odczynników na składnikach zawiesiny flotacyjnej w warunkach optymalnego dozowania ..... 70

5.3. Potencjał redox zawiesiny flotacyjnej w obszarze optymalnego zużycia aktywatora i zbieracza ..... 77

III. PODSUMOWANIE ..... 86

6. Omówienie ..... 86

7. Wnioski ..... 90

Literatura ..... 92

Równania i symbole ..... 99

Streszczenia ..... 102

# I. SFORMUŁOWANIE ZAGADNIENIA

## 1. Wstęp

Wielkie ilości rudy wzbogacanej w nowoczesnych zakładach przeróbczych stwarzają potrzebę odmiennego od stosowanego w małych zakładach starej generacji podejścia jakościowego do prowadzenia procesów technologicznych. Prowadzony "na wyczucie" proces w przypadku powiększenia skali przerobu wymaga odpowiedniego oprzyrządowania umożliwiającego bieżącą kontrolę i szybkie korekty czynników decydujących o pomyślnym wyniku wzbogacania.

Można spodziewać się, że również dla technologów zajmujących się procesem flotacji siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych będzie to w najbliższym czasie jednym z podstawowych problemów.

Nieodzownym elementem rozwiązania przedstawionego zadania jest wyznaczenie czynników, które poddane będą stabilizacji lub regulacji w procesie flotacji rudy. Sama stabilizacja może być prowadzona na poziomie optymalnym, przyjętym na podstawie obserwacji poczynionych w praktyce przemysłowej w wyniku wieloletniego doświadczenia lub w toku zorganizowanych badań.

Przykładem badań prowadzonych w skali przemysłowej dla ujęcia w zależności matematyczne parametrów optymalizowanych od czynników decydujących o wyniku wzbogacania jest praca wykonana w IPiWSM AGH Kraków [11]. W pracy podjęto zadanie opracowania modelu stochastycznego zakładu przeróbki w ZGH "Bolesław". Wyniki pracy stanowią koncepcję oprzyrządowania procesu dla jego optymalnego prowadzenia bez wnikania w mechanizmy fizykochemiczne spełniające rolę w samym procesie. Odmienną koncepcję rozwiązywania problemu prezentuje J. Lekki [76], rozpatrując możliwość stworzenia najkorzystniejszych warunków fizykochemicznych dla reakcji prowadzących do hydrofobizacji powierzchni minerałów siarczkowych.

Proces przemysłowy prowadzony jest w warunkach fizykochemicznych niezdefiniowanych i niestabilnych, których zmienność wzrasta wraz z koniecznością przerabiania coraz większych mas rudy; eksploatowanych nieselektywnie, w warunkach coraz intensywniejszej mechanizacji. Uniemożliwia to praktycznie przeprowadzenie w skali przemysłowej badań czynnikowych z zamiarem wprowadzenia automatycznej regulacji czy stabilizacji na optymalnym poziomie ustalonych czynników. Z drugiej strony badania fizykochemiczne prowadzone w ściśle zdefiniowanych warunkach, bardzo często na czystych minerałach, dają zbyt fragmentaryczną informację o procesie. Stan technologii flotacji i poziomu wiedzy podstawowej o procesie nie jest na tyle

kompletny, by można było podjąć próbę pełnej automatyzacji konkretnego zakładu flotacji blendy. Ważnym elementem prowadzącym do tego celu jest stworzenie modelu automatycznego dozowania odczynników, który zapewni optymalną ich koncentrację - niezależnie od wahań zawartości metali podstawowych w rudzie oraz zmian warunków fizykochemicznych, pojawiających się pomimo stabilnej pracy urządzeń mechanicznych i uśrednienia nadawy.

Dla takiego modelu automatyzowania procesu flotacji blendy nieodzowna jest znajomość parametrów, które wpływają na zużycie odczynników, wpływu zużycia ich na uzysk i jakość koncentrarów cynkowych a także efektów współdziałania poszczególnych odczynników w procesie flotacji. W publikacjach omawiających problemy sterowania procesami przeróbki [59, 26] jako podstawowe parametry wymienia się:

- poziom mętów w maszynie flotacyjnej,
- stopień napowietrzenia mętów,
- ilość odczynnika pianotwórczego,
- ilość odczynnika zbierającego.

Stabilizacja pierwszych dwóch z wymienionych wielkości jest we flotacji blendy cynkowej niezwykle istotna. Następne dwa czynniki powinny być regulowane stosownie do ustalonego na właściwym poziomie zużycia odczynnika aktywującego, stanowiącego nieodzowny warunek pomyślnego przebiegu procesu.

W doświadczeniach własnych, w oparciu o wyniki badań mechanizmu oddziaływania ksantogenianu z powierzchnią sfalerytu aktywowanego miedzią, prowadzono w skali laboratoryjnej flotacje rudy blendowej pochodzącej ze złóż krajowych. Odwzorowując w skali laboratoryjnej flotację rudy wprowadzano jako zmienne te czynniki, które uznano za najistotniejsze dla procesu hydrofobizacji ziarn blendy. Były to czynniki, które mogą być w skali przemysłowej poddawane pomiarowi i regulacji. Przykładem takich czynników między innymi są:

- pH zawiesiny flotacyjnej,
- stężenie odczynników,
- potencjał redox zawiesiny.

Badania prowadzone w skali laboratoryjnej umożliwiają stabilizację poszczególnych czynników na zadanym poziomie. Sam sposób postępowania uzależniony jest od założonego celu. Metodą klasyczną sprawdza się wpływ jednego czynnika na wyniki flotacji. Kiedy zachodzi potrzeba sprawdzenia wpływu kilku czynników i ich współdziałania, sięga się na ogół po metodę wieloczynnikową [86, 114]. Przy tej metodzie postępowania nieodzowna jest weryfikacja wyników badań laboratoryjnych podczas prób czy obserwacji przemysłowych. Przedstawiona rozprawa habilitacyjna jest podsumowaniem prowadzonych przeze mnie od kilkunastu lat badań technologicznych. Praca nie pretenduje do rozwiązania problemu, jakim jest stworzenie modelu automatyzacji dozowania odczynników w warunkach stabilnej pracy urządzeń mechanicznych. Takie rozwiązanie wymaga kompleksowych badań prowadzonych w ośrodkach o ogromnych możliwościach kadrowych i aparaturowych.



Celem, jaki postawiłem prowadzonym badaniom, było ustalenie optymalnych warunków dozowania aktywatora i zbieracza podczas flotacji blendy. Miałem również na uwadze nagromadzenie materiału doświadczalnego wiążącego stan wiedzy podstawowej o zjawiskach towarzyszących działaniu odczynników flotacyjnych z praktycznym podnoszeniem efektywności ich działania w procesie przemysłowym.

## 2. Podstawy fizykochemiczne działania aktywatora i zbieracza

Flotacja siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych jest procesem realizowanym w najróżniejszych warunkach fizykochemicznych, których wybór dokonywany jest empirycznie dla indywidualnego zakładu i typu przerabianej rudy. Przykładem mogą być dane przedstawiające parametry fizykochemiczne mętów flotacyjnych różnych zakładów przeróbczych Australii [118].

We flotacji sfalerytu etapem o decydującym znaczeniu jest aktywacja siarczanem miedzi. Mimo długiej historii badania tego procesu liczba niewiadomych jest tu jeszcze dość pokaźna. Możliwość prowadzenia operacji flotowania cynku zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym, w którym formy występowania miedzi są różne, komplikuje analizę mechanizmu aktywacji. Wykorzystywane praktycznie zjawisko podnoszenia flotowalności sfalerytu przez zwiększenie ilości siarczanu miedzi dozowanego do alkalicznych mętów jest sprzeczne z ogólnie przyjętym jednorodnym mechanizmem aktywacji polegającym na działaniu jonów $Cu^{2+}$.

Cały problem uzysku i selektywności procesu flotacji rud cynkowo-ołowiowych ze złóż krajowych rozwiązywany jest w roztworach alkalicznych. Dlatego zjawiskom towarzyszącym flotacji sfalerytu w tym środowisku poświęcono w niniejszej pracy najwięcej uwagi.

Poznanie mechanizmu aktywacji sfalerytu siarczanem miedzi może mieć istotne znaczenie dla stworzenia najkorzystniejszych warunków technologicznych flotacji blendy cynkowej. Na przełomie lat pięćdziesiątych Joy i Robinson [64] dokonali przeglądu prac na temat aktywacji sfalerytu. Problem pozostał jednak nierozwiązany. Nadal dyskutowane są formy występowania miedzi na aktywowanej powierzchni [63, 108] oraz aktywnych powierzchniowo kompleksowych związków miedzi z ksantogenianem [97].

W badaniach adsorpcji związków miedzi z ksantogenianem na utlenionej i nieutlenionej powierzchni sfalerytu [97] stwierdzono zależność ilości pochłanianych odczynników od ich stężenia i od pH roztworu. Autorzy nie obserwowali stechiometrycznych zależności między ilością miedzi i ksantogenianu zaadsorbowanymi na powierzchni. Zarówno praktyka flotacyjna, jak i badania fizykochemiczne wykazują, że ze wzrostem alkaliczności środowiska spada flotowalność minerałów siarczkowych. Zjawisko to ma ścisły związek ze spadkiem adsorpcji zbieracza na powierzchni siarczku w miarę wzrostu

stężenia jonów $OH^-$. Spadek adsorpcji ksantogenianu na powierzchni minerałów siarczkowych w miarę wzrostu pH tłumaczono współzawodnictwem między jonami ksantogenowym i hydroksylowym, znajdując zależności między adsorpcją a stężeniami tych jonów [15, 36, 83].

Dla sfalerytu nie flotującego, jak wiadomo, w środowisku alkalicznym bez aktywatora, którym w praktyce jest siarczan miedzi, spadek flotowalności może wiązać się nie tylko z gorszą adsoprcją ksantogenianu, ale również malejącym pokryciem powierzchni jonami Cu w miarę wzrostu alkaliczności [20]. Spadek adsoprcji zbieracza i aktywatora na powierzchni minerału w miarę wzrostu pH stanowi obszerne zagadnienie z zakresu teorii flotacji. Poznanie mechanizmu oddziaływania odczynników z minerałami przy różnym pH jest ważnym czynnikiem doskonalenia praktyki flotacyjnej. Doświadczalne wykluczenie możliwości prostej chemicznej wymiany jonów hydroksylowego i ksantogenowego na powierzchni sfalerytu aktywowanego [121] skłania do rozważenia innych, bardziej złożonych mechanizmów. Ciekawe związki zaobserwowano między oddziaływaniem zbieracza z powierzchnią a własnościami półprzewodnikowymi minerałów [22, 93, 94]. Stwarzają one możliwość sterowania procesem flotacji przez wykorzystanie zjawiska maksymalnego wyniesienia minerału do produktu pianowego przy ściśle określonej wartości potencjału redox fazy ciekłej [92].

Uznając zależność między adsoprcją zbieracza a własnościami półprzewodnikowymi minerałów za udowodnioną, można przyjąć, że działanie aktywujące jonów metalicznych polega na wytworzeniu w warstwie powierzchniowej minerału poziomów domieszkowych [39, 85]. Wraz ze zwiększeniem ilości domieszek typu p rośnie flotowalność minerału w stałych warunkach pH i zużycia zbieracza. Pomyślny przebieg flotacji jest zatem warunkowany wytworzeniem w warstwie brzegowej właściwej ilości domieszek typu p. W przypadku flotacji sfalerytu osiągnąć go można przez zmianę ilości dozowanego aktywatora lub regulację pH; wiadomo [9], że ilość aktywatora adsorbowanego na powierzchni sfalerytu maleje ze wzrostem pH.

W procesie rozdrabniania minerałów siarczkowych, posiadających własności półprzewodnikowe, odsłonięta zostaje powierzchnia o wysokiej aktywności chemicznej wynikającej z pojawienia się wolnych wiązań. Wiązania te zostają skompensowane przez reakcje zachodzące między atomami powierzchni a otaczającym ośrodkiem.

W rezultacie realna powierzchnia ziarn mineralnych kierowanych do flotacji jest pokryta warstwą związków chemicznych. Stany elektronowe zlokalizowane na granicy między półprzewodnikiem i pokrywającym go związkiem a także w samym związku są zdolne do przyjmowania bądź oddawania elektronów. Ustalenie równowagi elektronowej między stanami powierzchniowymi a objętością kryształu następuje w ułamkowych częściach sekudny [27]. Dalsze kształtowanie własności fizycznych powierzchni zależy od warunków odczynnikowych, w jakich znajduje się ziarno mineralne, którego powierzchnia zdolna jest do uczestniczenia w reakcji wymiany elektronów. Na ten aspekt zagadnienia formowania własności powierzchniowych zwrócił uwagę J. Laskowski [74], przedstawiając możliwośc pasywującego lub aktywującego działania tlenu w zależności od sposobu jego związania z powierzchnią minerału siarczkowego.



Badania mechanizmów oddziaływania odczynników typu ksantogenianu na powierzchni minerałów siarczkowych doprowadziły do odrzucenia przyjmowanego wcześniej poglądu o wyłączności mechanizmu jonowymiennego. W przypadku sfalerytu aktywowanego miedzią analiza produktów adsoprcji ksantogenianu [20] wykazała obecność ksantogenianu i dwuksantogenu. Zjawisko powstawania obramowań zbieracza wzdłuż granicy trójfazowego kontaktu obserwowane przez W.J. Kłassena i współpracowników [69, 70] może być wywołane tworzeniem się łańcucha mikrokropelek dwuksantogenu powstającego w procesie utlenienia. Potwierdzałoby to fizyczny charakter wiązania dwuksantogenu z powierzchnią minerałów i jego decydujące znaczenie dla hydrofobizacji powierzchni. Fakt katalitycznego utlenienia ksantogenianu na powierzchni minerałów siarczkowych [56, 93] należy uznać za udowodniony. Natomiast rola, jaką spełnia dwuksantogen, jest dyskutowana nadal. A.A. Golikow [53, 54] uważa, że jon ksantogenowy jest jedynie dostarczycielem materiału i środkiem oczyszczającym powierzchnię z produktów utlenienia. E. Wottgen i D. Luft [120] twierdzą, że ksantogenian na powierzchni galeny adsorbuje się w procesie adsorpcji jonowymiennej w wyniku wcześniejszego utlenienia tej powierzchni. Tlen, działając na powierzchnię, utlenia także ksantogenian do dwuksantogenu. Autorzy podkreślają niejednorodność procesów adsorpcji ksantogenianów, znaczenie typu przewodnictwa i różnicę potencjałów redox ksantogenianów o różnej długości łańcucha w rodniku węglowodorowym.

Również prace Finkelsteina [28, 58, 60], dostarczając informacji o produktach reakcji ksantogenianu na powierzchni minerałów siarczkowych w obecności tlenu, nie rozstrzygają ostatecznie, która z powstających form decyduje o hydrofobizacji powierzchni podczas flotacji.

J.A. Kakowski ze współpracownikami [67], badając zachowanie ksantogenianu na powierzchni aktywowanego sfalerytu w obecności pirytu i innych minerałów, stwierdził, że hydrofobizacja pirytu następuje na skutek pokrycia powierzchni tego minerału dwuksantogenem. Wynik taki potwierdza wcześniejsze badanie [31]. Autorzy nie potwierdzili natomiast w warunkach swojego doświadczenia tworzenia się i roli dwuksantogenu we flotacji galeny [116]. Autorzy stwierdzili, że na sfalerycie aktywowanym miedzią w obecności pirytu tworzy się głównie ksantogenian jednowartościowej miedzi. Zdaniem ich potwierdza to wyniki wcześniej ogłoszonej pracy [98] dotyczące formy występowania miedzi na powierzchni aktywowanego sfalerytu.

Sprzeczne wnioski, jakie wyciąga się z badań na wyselekcjonowanych minerałach, rozstrzygnięte mogą być wyłącznie w bezpośrednich doświadczeniach flotacyjnych. W badaniach własnych [48] przyjęto możliwość podniesienia wskaźników flotacji blendy przez wprowadzenie dwuksantogenu jako zbieracza współdziałającego z ksantogenianem. Między uzyskiem blendy w procesie flotacyjnym a adsorpcją ksantogenianu na sfalerycie istnieją ści-

sze zależności. Stwarzając najkorzystniejsze warunki adsorpcji optymalizuje się więc przebieg procesu, jednak tylko w tym przypadku, gdy utworzony z powierzchnią minerału związek zbieracza występuje w formie nadającej powierzchni własności hydrofobowe. Szereg prac, w których posłużono się pomiarami elektrodowymi prowadzonymi na czystych minerałach [72,73], jak również na elektrodach metalicznych [96, 119], wyjaśnia mechanizm reakcji adsorpcji i utlenienia ksantogenianu, pozostawiając nierozstrzygnięte zagadnienie, który z produktów reakcji hydrofobizuje powierzchnię podczas flotacji. Aktywowany miedzią sfaleryt należy do minerałów, dla których potencjał normalny tworzenia ksantogenianu metalu jest niższy od potencjału normalnego układu ksantogenian-dwuksantogen. Dokonane przez J. Lekkiego [76] porównanie wartości krytycznych pH flotacji i przyczepiania pęcherzyka powietrza dla takiego minerału z pH wyznaczającym zakres dominacji dwuksantogenu i ksantogenianu metalu na powierzchni wykazuje, że ksantogenian metalu powoduje już pewną hydrofobowość. Dobra flotacja występuje jednak dopiero w warunkach, w których tworzy się dwuksantogen. Obserwowany w praktyce flotacyjnej i badaniach wpływ potencjału redox zawiesiny na wyniki flotacji minerałów siarczkowych ksantogenianem [62] wyklucza wyłączność mechanizmu hydrofobizacji polegającego na jonowymiennej sorpcji zbieracza.

Rola czynników utleniających może polegać na:

- utlenieniu powierzchni siarczku do tiosiarczanu i następnej wymianie jonu $S_2O_3^{-2}$ na jon $X^-$,
- utlenieniu ksantogenianu do dwuksantogenu $2\,X^- + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow X_2 + 2OH^-$
- równolegle przebiegających na elektrodzie mineralnej reakcjach: anodowej $2\,X^- - 2e \longrightarrow X_2$ i katodowej $\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$,
- takim formowaniu własności warstwy powierzchni półprzewodnika, że staje się ona zdolna do wymiany elektronów w procesie sorpcji i utlenienia ksantogenianu do dwuksantogenu.

Za mechanizmem pierwszym przemawiają produkty reakcji, jakie stwierdza się analityczne na powierzchni minerałów siarczkowych [81]. Nie można przesądzać jednak o roli, jaką produkty utlenienia odgrywają w procesie oddziaływania z odczynnikami flotacyjnymi. Wiąże się to zagadnienie z kinetyką reakcji utlenienia oraz jej chemicznym [66] czy elektrochemicznym [88] charakterem.

Mechanizm drugi, szeroko dokumentowany [76, 104, 116, 119], jest kwestionowany jako podstawowy dla hydrofobizacji wszystkich minerałów siarczkowych [66].

Mechanizm trzeci [22, 74, 93, 94], stanowiąc ilustrację energetycznych zmian zachodzących na niejednorodnej powierzchni półprzewodnika, nie przeczy interpretacji chemicznej czy elektrochemicznej.



Wydaje się, że obecny stan techniczny flotacji i wiedzy o oddziaływaniu ksantogenianu z powierzchnią minerałów siarczkowych stwarza możliwości praktycznych zastosowań. Szczególnie dotyczy to związków utlenienia i redukcji ksantogenianów z hydrofobizacją powierzchni oraz zależności między potencjałem redox czy pH zawiesiny a wynikami flotacji.

W miarę wzrostu pH stwierdza się zmniejszenie ilości dwuksantogenu zaadsorbowanego na powierzchni minerałów siarczkowych [68].

Dla technologii flotacji ma znaczenie, czy zmniejszenie ilości dwuksantogenu następuje na skutek hamowania reakcji pierwotnej utlenienia [55], czy też jest wynikiem redukcji dwuksantogenu przez jony hydroskylowe [67, 115]. Drugi mechanizm byłby szczególnie ważny dla rozdziału koncentratów kolektywnych a także w sekcji maszyn tzw. flotacji czyszczącej koncentratów selektywnych.

Badania mechanizmu adsorpcji stanowią podstawę dla praktycznego wykorzystania metod elektrochemicznych w procesie flotacji. Zarówno na podstawie literatury [2, 7, 17, 21, 52], jak i badań własnych [43] wiadomo, że podczas elektrochemicznej obróbki zawiesiny uzyskuje się wyższe wskaźniki uzysku i czasami jakości. Jest to wspólna cecha charakteryzująca prace, w których obróbce elektrochemicznej poddawano różne składniki zawiesiny mineralnej. W badaniach, w których obróbce poddano samą zawiesinę [2], głównym czynnikiem powodującym zmiany własności flotacyjnych jest ładunek wyindukowany na półprzewodnikowym minerale w polu elektrycznym. Wiąże się to ze znacznymi zmianami potencjału powierzchni, który stabilizuje się po pewnym czasie na poziomie zależnym od warunków napięciowo-prądowych obróbki i rodzaju minerału. Każdemu minerałowi odpowiada progowe napięcie powierzchniowego pola elektrycznego, po osiągnięciu którego zaczyna się polaryzować. W zależności od wielkości i znaku przyłożonego napięcia wpływano na stan powierzchni i odczynników w roztworze, charakter sorpcji i skład warstwy zaadsorbowanej a w końcowym efekcie na własności flotacyjne [2, 17, 33].

Okazuje się, że [17] podczas elektrochemicznej obróbki znacznym zmianom ulegają kwasowość i potencjał redox zawiesiny flotacyjnej. Autorzy nie omawiają jednak zarejestrowanych zmian potencjału w powiązaniu z wynikami flotacji. Wydaje się, że równoczesny wpływ operacji elektrochemicznych na uzysk minerałów, ich selektywną aktywację lub depresowanie oraz niektóre parametry fizykochemiczne zawiesiny (Eh, pH) może być ujęty w postaci zależności między tymi parametrami a wynikami flotacji. Związek taki obserwowano [19] i wykorzystano [18] w przypadku regulacji pH i Eh odczynnikami chemicznymi.

Desorbując ksantogenian z powierzchni kolektywnego koncentratu Zn-Pb stwierdzono [19], że wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego $Na_2S$ proces desorpcji zachodzi z równoczesnym wzrostem pH zawiesiny, stężenia trójtiowęglanu i spadku potencjału redox. Desorpcji spowodowanej wyłącznie ługiem potasowym [68] towarzyszyło pojawienie się w roztworze jonów monotiowęglanu.

Na podstawie pomiarów laboratoryjnych i przemysłowych ustalono optymalne wartości Eh, dla których efektywność rozdziału kolektywnego koncentratu Zn-Pb była największa. Potencjał redox może być czynnikiem optymalizującym nie tylko desorpcję, ale również dozowanie odczynników do flotacji minerałów siarczkowych [62, 82]. Jest to jednak zagadnienie, które musi być rozwiązywane indywidualnie dla każdego rodzaju wzbogacanej rudy i zestawu używanych odczynników.

W warunkach laboratoryjnych flotacji chalkozynu i kuprytu ksantogenianem etylowym [62] potwierdzono ścisłe związki między potencjałem redox, regulowanym chemicznie, a wynikami flotacji. Autorzy podkreślają małe dotychczas wykorzystanie w skali przemysłowej pomiarów Eh jako czynnika kontroli i sterowania procesem flotacji. Wyniki omówionych prac potwierdzają potrzebę prowadzenia dla każdego rodzaju wzbogacanej rudy badań optymalnych warunków zużycia odczynników.

Dla siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych szczególnie zwraca się uwagę na właściwy dobór ilości ksantogenianu i siarczanu miedzi. Na podstawie badań fizykochemicznych prowadzonych na czystych minerałach takiego doboru nie można wyliczyć. Ważne jest również poszukiwanie związków między potencjałem redox czy pH zawiesiny flotacyjnej a zużyciem aktywatora i zbieracza w warunkach optymalnego uzysku blendy. Istotnym zagadnieniem praktyki flotacyjnej, które może być rozwiązywane w oparciu o obecny stan wiedzy o oddziaływaniu ksantogenianu i miedzi z powierzchnią sfalerytu, jest doskonalenie sposobu i warunków podawania tych odczynników. Wszystkie te działania prowadzą do wycinkowego doskonalenia procesu, nie posiadając charakteru kompleksowego i nie dając takich rozwiązań dla prowadzenia flotacji blendy. Wydaje się jednak, że takie wycinkowe doskonalenie jest obecnie najskuteczniejszą metodą wprowadzania postępu technicznego do technologii flotacji blendy.

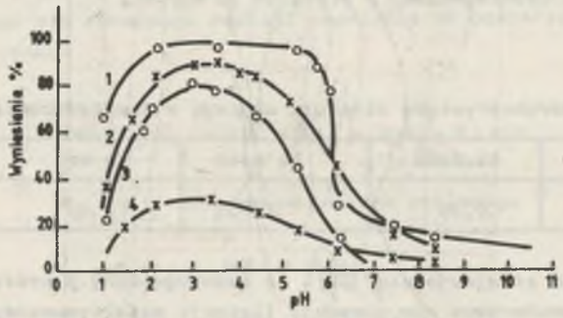
## II. BADANIA WŁASNE

### 3. Flotacja blendy w aspekcie oddziaływania odczynników

#### 3.1. Flotacja sfalerytu nieaktywowanego[x)]

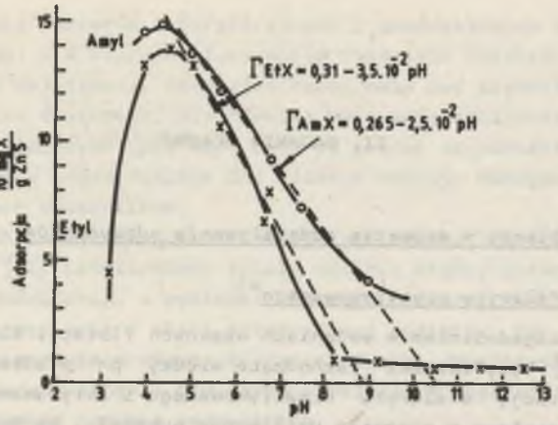
Zasadniczym zagadnieniem w badaniach własnych flotacji blendy cynkowej [39, 45, 46, 47] były związki zachodzące między pH a adsorpcją odczynników oraz flotacją sfalerytu nieaktywowanego i aktywowanego za pomocą $CuSO_4$. Wyniki uzyskane w aparacie Hallimonda wykazały, że badany sfaleryt może być flotowany bez aktywacji w zakresie pH 2,5-5,5 (rys. 1) i że jego własności pozostają w ścisłym związku z pH zawiesiny. Również adsorpcja ksantogenianów etylowego i amylowego na nieaktywowanym sfalerycie w zakresie słabo kwaśnego pH jest wysoka (rys. 2) i w swojej maksymalnej wartości bliska pełnemu pokryciu jedną warstwą ksantogenianu cynku. Charakterystyczne zjawisko stanowi przesunięcie wartości krytycznej i maksymalnej flotacji w kierunku pH niższego od wartości pH krytycznej i maksymalnej adsorpcji.

Z porównania wykresów na rysunkach 1 i 2 widać, że hydrofobizacja powodująca najintensywniejszą flotację ma miejsce przy pH niższym o ponad jednostkę od pH maksymalnej adsorpcji. Samo pokrycie powierzchni produktem sorpcji ksantogenianu nie jest więc wystarczającym warunkiem intensywnej flotacji.




Rys. 1. Zależność wyniesienia sfalerytu nieaktywowanego od pH. Stężenie zbieracza 15 mg/dm$^3$
1,2 - flotacja 10 min, 3,4 - flotacja 1 min, 1,3 - ksant. amylowy, 2,4 - ksant. etylowy

x) Częściowo publikowane [45].




Rys. 2. Adsorpcja ksantogenianu na nieaktywowanym sfalerycie; stężenie ksant. 15 mg/dm$^3$
c : s = 50 : 1

Używany do badań sfaleryt pochodził ze złoża bytomskiego. Był wydzielany ręcznie z okazów blendy nerkowej o strukturze metakoloidalnej. Po wydzieleniu ręcznym i rozdrobnieniu do badań odsiewano na sucho klasę ziarnową - 0,2 + 0,06 mm.

Próbę do doświadczeń przechowywano w exykatorze w atmosferze azotu, a bezpośrednio przed użyciem traktowano 0,01 n HCl i przemywano wodą destylowaną.

Wyniki analizy chemicznej tak przygotowanej próby zestawiono w tabeli 1. Flotacje i adsorpcje prowadzono używając 1 g minerału na 50 cm$^3$ roztworu wodnego ksantogenianu o stężeniu 15 mg/dm$^3$.

Tabela 1

Charakterystyka minerału użytego w doświadczeniach

| Zn całk | Pb całk | Fe całk | Zn utl | Pb utl |
|---|---|---|---|---|
| 62,30 | 0,98 | 1,70 | 0,25 | 0,08 |

Powszechnie przyjmuje się [35], że ksantogeniany z krótkim łańcuchem w rodniku węglowodorowym nie powodują flotacji nieaktywowanego sfalerytu. Taki pogląd potwierdził również J. Steininger [109], badając cały szereg kolektorów tiolowych i wykazując brak własności zbierających dla ksantogenianu etylowego i amylowego. Własne badania wykazały, że w słabo kwaśnym środowisku oba te ksantogeniany są dobrymi zbieraczami nieaktywowanego sfalerytu. Zdolności zbierające ksantogenianów mogą być tłumaczone ich własnościami chemicznymi, które prowadzą do powstawania na powierzchni sfa-



lerytu ksantogenianu cynku [102, 103] lub możliwością katalitycznego utlenienia na powierzchni minerału ksantogenianu do dwuksantogenu z równoczesną redukcją tlenu [119].

Słabe własności katalityczne nieaktywowanego sfalerytu wydają się dobrze tłumaczyć trudności w jego flotowaniu za pomocą ksantogenianów. W procesie sorpcji ksantogenianu na powierzchni sfalerytu dwuksantogen tworzy się tylko w bardzo wąskim zakresie kwaśnego pH i w ograniczonych ilościach [56, 68]. Adsorpcja wynika głównie z tworzenia ksantogenianu cynkowego.

Równocześnie na powierzchni minerału zachodzi redukcja tlenu i wydziela się siarka elementarna [80, 105, 117], która w środowisku kwaśnym stwarza trudności w selektywnym prowadzeniu flotacji siarczkowych rud polimetalicznych.

Proces adsorpcji ksantogenianu na sfalerycie w obecności $O_2$ przedstawiają równania:

$$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O \qquad (1)$$

$$E_I = 1,229 + 0,0148 \log Po_2 - 0,059\ pH$$

$$ZnS + 2X^- - 2e = ZnX_2 + S \qquad (2)^{x)}$$

$$E_{II} = 0,02 - 0,059 \log [X^-]$$

Potencjały termodynamiczne reakcji wyliczono na podstawie danych literaturowych [34, 61, 65]. W warunkach krytycznego pH adsorpcji i odpowiadającego mu stężenia ksantogenianu $[X^-]$, które odczytujemy z rys. 2, można spodziewać się równowagi reakcji tworzenia na powierzchni sfalerytu ksantogenianu cynku:

$$ZnS + \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2X^- = ZnX_2 + S + H_2O \qquad (3)$$

$E_I = E_{II}$ dla ksantogenianu etylowego

$$pHkr = 8,8$$

$$[X^-] = 0,906 \cdot 10^{-4}\ M/dm^3$$

x) Wyjaśnienia symboli używanych w równaniach podano w zestawieniu załączonym do publikacji.

Wyliczona dla tych warunków aktywność ciśnieniowa tlenu na powierzchni minerału:

$$\log Po_2 = -40,3$$

jest idealnie zgodna z podaną przez J. Lekkiego [76] dla reakcji elektrodowej odpowiadającej potencjałowi stacjonarnemu sfalerytu w wodzie pozostającej w kontakcie z powietrzem. Dla innych punktów leżących na prostej $x = 0,31 - 3,5 \cdot 10^{-2}$ pH, przedstawionej na rys. 2, wyliczona aktywność tlenu dla reakcji tworzenia $ZnX_2$ jest mniejsza o kilka rzędów. Zjawiska tego nie tłumaczę zmiany pH i stężenia ksantogenianu dokonywane w trakcie doświadczeń adsorpcji, które w dalszym ciągu spełniają warunki równowagowe dla reakcji (3).

Wartość krytycznego pH flotacji sfalerytu z ksantogenianem etylowym, wyznaczona na rys. 1, idealnie odpowiada warunkom równowagowym, gdy reakcja (1) kompensuje anodową reakcję tworzenia dwuksantogenu:

$$2X^- - 2e = X_2 \qquad (4)$$

$$E_{IV} = -0,07 - 0,059 \log [X^-]$$

dla

$$E_{IV} = E_I \text{ przy } \log Po_2 = -40,3$$

$$\text{i } [X^-] = 0,906 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$$

$$pHkr = 7,9$$

Dla ksantogenianu amylowego potencjał normalny utlenienia do dwuksantogenu jest o 90 mV [110] a dla izoamylowego o 40 mV [120] niższy od $E_{IV}$. Dla doświadczalnych warunków ciśnienia tlenu i stężenia ksantogenianu wyliczone pH krytyczne powinno więc odpowiednio przyjąć wartości 9,1 i 8,3. Z doświadczeń flotacyjnych wynika (rys. 1), że wartość krytyczna pH flotacji sfalerytu z ksantogenianem amylowym jest niższa od obliczonej o blisko trzy jednostki. Istotną rolę w formowaniu własności flotacyjnych może spełniać siarka elementarna powstająca w czasie flotacji w środowisku kwaśnym [76, 80]. W przeprowadzonych doświadczeniach flotacja najintensywniej przebiega przy pH = 3 zarówno dla ksantogenianu amylowego, jak i etylowego.

Wyznaczona wartość maksimum flotacji szybkiej nie odpowiada wartości pH punktu izoelektrycznego (i.e.p.) siarki elementarnej ani też wartości i.e.p. sfalerytu podawanych przez różnych autorów [29, 76, 87]. Różnice uzysku w zależności od czasu flotacji i rodzaju ksantogenianu świadczą, że w środowisku kwaśnym skutecznie spełnia on rolę zbieracza nieaktywowanego sfalerytu.



W formowaniu własności powodujących intensywną flotację udział ma jednak cały zestaw produktów reakcji na powierzchni minerału. Mogą o tym świadczyć również wyniki flotacji nieaktywowanego sfalerytu, uzyskiwane przez innych autorów [8, 76, 109], którzy w zależności od rodzaju używanego zbieracza tiolowego i pochodzenia minerału obserwowali najintensywniejszą flotację przy różnych pH w przedziale 4-9.

Wobec znacznej zawartości żelaza w sfalerycie używanym do badań należy zwrócić uwagę na rolę, jaką może ono odgrywać w reakcjach utlenienia ksantogenianu. W roztworach o kwaśnym pH stwierdzono [30] możliwość utlenienia ksantogenianu przez jony $Fe^{+3}$ do dwuksantogenu. W warunkach wymiany jonów między minerałem a roztworem może dochodzić do współreagowania w fazie powierzchniowej między tlenem, ksantogenianem i jonami żelaza. Utrudnia to w znacznym stopniu interpretację zjawisk na drodze analizy termodynamicznej dokonywanej przy użyciu wielkości fizykochemicznych związanych z fazą objętościową.

Badania J. Szczypy i współpracowników [106, 113] wykazały, że obecność izomorficznie podstawionego żelaza ma silny wpływ na adsorpcję aktywatora i zbieracza na powierzchni sfalerytu. Należy zaznaczyć, że używany w tych badaniach syntetyczny sfaleryt [71] posiadał własności adsorpcyjne odmienne od użytego w badaniach własnych naturalnego minerału.

### 3.2. Aktywacja sfalerytu siarczanem miedzi

W praktyce przemysłowej flotację sfalerytu, będącego podstawowym składnikiem blendy cynkowej, prowadzi się w środowisku alkalicznym przy pH ok. 10, po wprowadzeniu do zawiesiny flotacyjnej siarczanu miedzi jako aktywatora. W takich warunkach jony miedzi wytrącone zostaję w postaci wodorotlenku lub zasadowej soli, a w roztworze utrzymuje się stężenie jonów $Cu^{2+}$ i jego zhydrolizowanych form określone rozpuszczalnością wytrąconego osadu.

Na ogół przyjmuje się, że mechanizm aktywacji sfalerytu opiera się na wymianie w warstwie powierzchniowej jonów cynku na jony miedzi z wytworzeniem powierzchniowej warstewki o strukturze kowelinu [9,16,38,121]. Pewne wątpliwości co do mechanizmu polegającego na wymianie jonowej między cieczą a ciałem stałym w warstwie powierzchniowej nasuwają obserwacje technologiczne, które świadczą o zależności między wynikami aktywacji a ilością dodawanej miedzi nawet przy bardzo wysokim pH. W takich warunkach, zgodnie z uznawanym mechanizmem, nie ilość dodawanego aktywatora, a stężenie jonów kontrolowane bardzo niską rozpuszczalnością strąconego osadu miałoby wpływ na wyniki aktywacji. Aktywacja polegająca na wymianie jonowej Zn - Cu między fazą stałą a roztworem może natomiast zachodzić w obszarze kwaśnym. W obszarze tym sfaleryt nie wymaga aktywacji. Przedstawione fakty a także prace, które zwróciły uwagę na rolę pH w procesie aktywacji [63, 108], były przyczyną podjęcia własnych badań podstaw rządzących aktywacją i flotacją w zmiennym pH.

M a t e r i a ł y  i  m e t o d y  p o m i a r o w e

Do doświadczeń używano sfalerytu przygotowanego wg opisu w rozdz. 3.1. Zawierał on 96% czystego sfalerytu, co stwierdzono na podstawie analiz: chemicznej, mineralogicznej i rentgenowskiej.

Powierzchnia właściwa, oznaczona metodą BET przy użyciu kryptonu, wynosiła 1000 $cm^2/g$. Do oznaczeń adsorpcji używano siarczanu miedzi rekrystalizowanego z wody destylowanej, znakowanego $^{64}Cu$ i ksantogenianów potasowych znakowanych $^{35}S$ oczyszczanych przez dwukrotne strącanie eterem z roztworu acetonowego. Adsorpcję miedzi oznaczono ze spadku radioaktywności roztworu pozostającego w kontakcie z minerałem oraz z radioaktywności minerału po oddzieleniu od roztworu i wysuszeniu. Oba pomiary bilansowały się dając zgodne wyniki.

Adsorpcja ksantogenianu. Po aktywacji miedzią próbki sfalerytu były płukane wodą destylowaną, odsączane i poddawane bezpośrednio działaniu roztworu ksantogenianu lub suszone w temp. do 100°C w atmosferze azotu i przechowywane do dalszych pomiarów w eksykatorze pod azotem.

We własnościach próbek przechowywanych i kierowanych bezpośrednio do doświadczeń nie obserwowano różnic. Pomiaru adsorpcji dokonywano metodą Gaudina i Carra [37] dostosowaną do własnych warunków [41]. Próbki sfalerytu poddawano działaniu odczynników w ciągu 25 min używając 8 lub 16 $cm^3$ roztworu na 1 g minerału. Doświadczenie flotacyjne prowadzono w aparacie Hallimonda o pojemności 50 $cm^3$, poddając flotacji 1 g minerału w ciągu 10 min. Minerał aktywowano bezpośrednio przed flotacją przez 25 min, zachowując stosunek c : s = 16 : 1[x].

Flotację prowadzono w roztworze o stężeniu początkowym 20 $mg/dm^3$ ksantogenianu etylowego potasu i 20 $mg/dm^3$ α-terpineolu.

W rozdziale poprzednim wykazano, że sfaleryt może być flotowany z pomyślnymi rezultatami bez aktywacji w kwaśnym środowisku. Również adsorpcja ksantogenianów w tym zakresie pH jest dla nieaktywowanego sfalerytu wysoka.

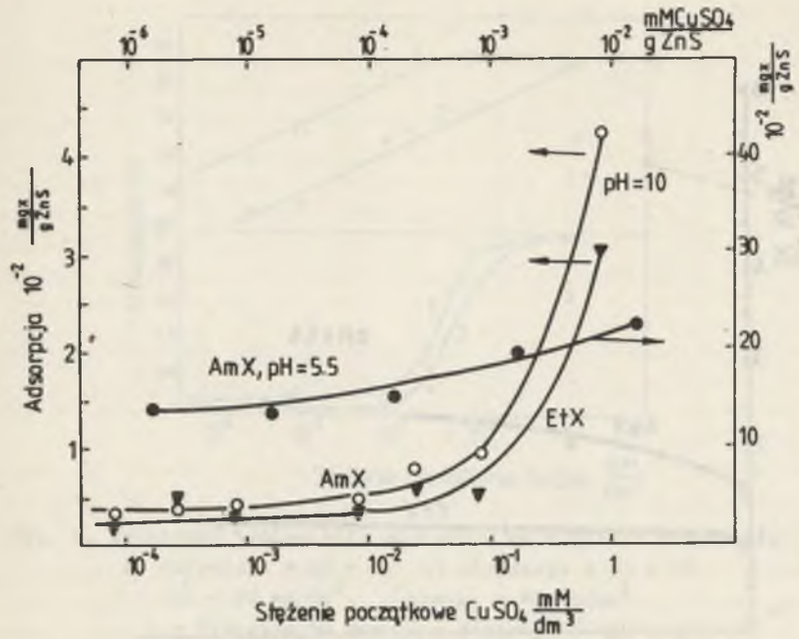
Na rys. 3 zilustrowano wyniki adsorpcji ksantogenianu na sfalerycie aktywowanym za pomocą roztworów o różnym początkowym stężeniu siarczanu miedzi, adsorpcję i aktywację prowadzono w pH = 5,5 lub pH = 10.

W środowisku kwaśnym ilość użytego aktywatora ma tylko nieznaczny wpływ na adsorpcję ksantogenianu. Natomiast w środowisku alkalicznym adsorpcja jest uwarunkowana uprzednią aktywacją.

Na rys. 4 przedstawiono zależność ilości adsorbującego się ksantogenianu amylowego i etylowego od ilości miedzi zaadsorbowanej na sfalerycie. Wykresy wykazują prawie całkowity brak związku między zaadsorbowanymi ilościami miedzi i ksantogenianu w środowisku kwaśnym i ścisłą zależność między nimi w pH = 10. Ta zależność w powiązaniu z przebiegiem krzywych na

[x] Stosunek c : s - stosunek wagowy cieczy do ciała stałego.



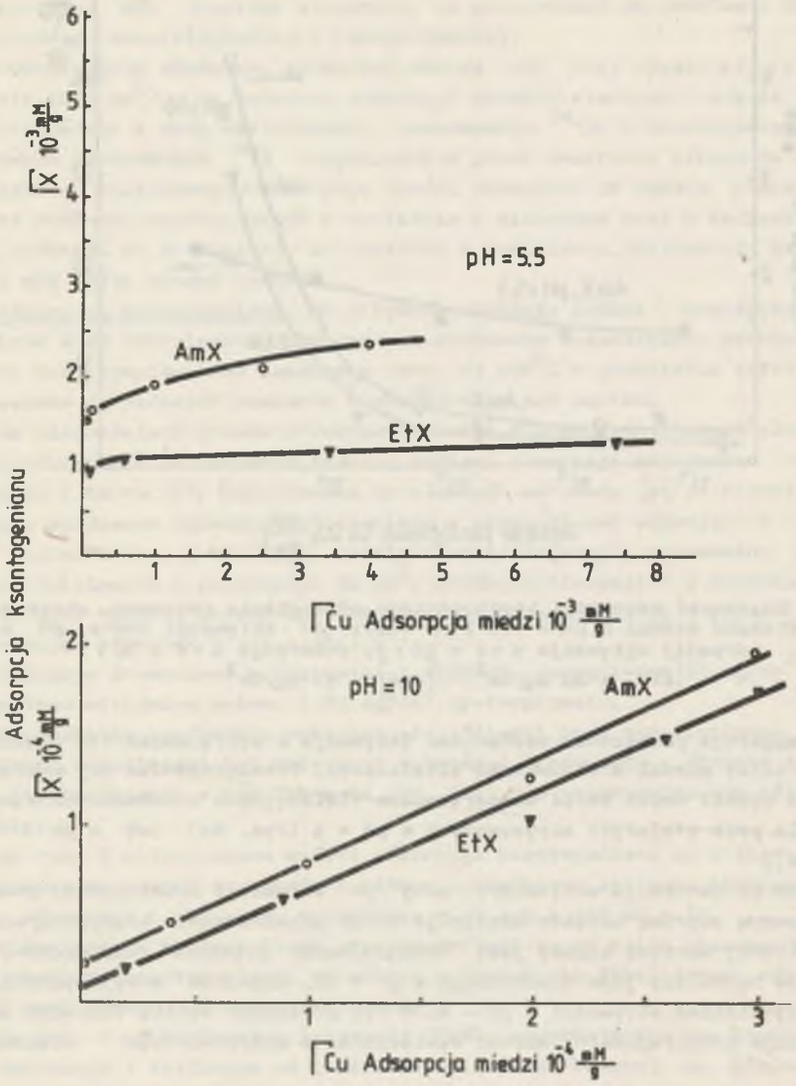



Rys. 3. Zależność adsorpcji ksantogenianu od stężenia roztworu aktywującego siarczanu miedzi w pH = 5,5 i pH = 10; pH aktywacji równa pH adsorpcji; aktywacja c : s = 16 : 1, adsorpcja c : s = 50 : 1 [EtX] = 20 $mg/dm^3$, [AmX] = 15 $mg/dm^3$

rys. 3 sugeruje powiązanie mechanizmu aktywacji z wytrącaniem się produktów hydrolizy miedzi w środowisku alkalicznym. Potwierdzeniem tej sugestii mogą być wyniki dwóch serii eksperymentów flotacyjnych prowadzonych w pH = = 10, dla prób sfalerytu aktywowanych w pH = 4 (rys. 5a) lub w pH = 10 (rys. 5b).

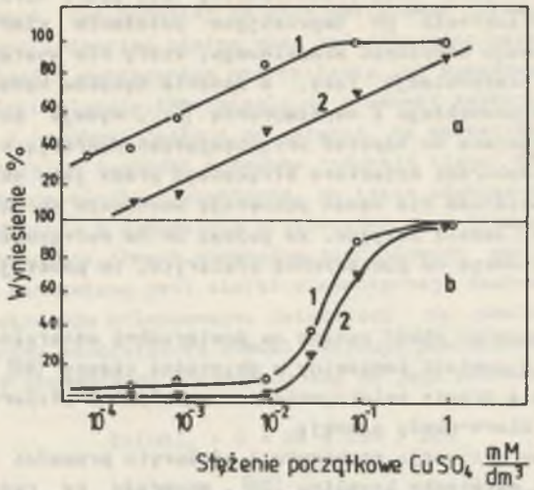
Wyższa koncentracja aktywatora, przy pH aktywacji alkalicznym, powoduje znaczną poprawę uzysku. Następuje to po przekroczeniu krytycznej wielkości, której wartość bliska jest maksymalnemu stężeniu rozpuszczonych produktów hydrolizy jonu miedziowego w pH = 10. Zupełnie inny mechanizm rządzi zjawiskiem aktywacji w pH = 4. W tym przypadku wyniki flotacji charakteryzuje proporcjonalny wzrost wyniesienia w miarę wzrostu stężenia $Cu^{+2}$.

W publikacji Girczysa, Laskowskiego i Lekkiego [47] przedstawiono wyniki flotacji wykonanych przez J. Lekkiego przy zmiennym pH dla próbek aktywowanych również w różnych pH. Wyniki te przedstawia rys. 6; stanowi on też dowód na zmienność mechanizmu aktywacji powodowaną zmianami pH. Jeżeli aktywacja sfalerytu w środowisku kwaśnym jest możliwa na drodze wymiany jonu z sieci krystalicznej na jon $Cu^{2+}$, to już w środowisku obojęt-

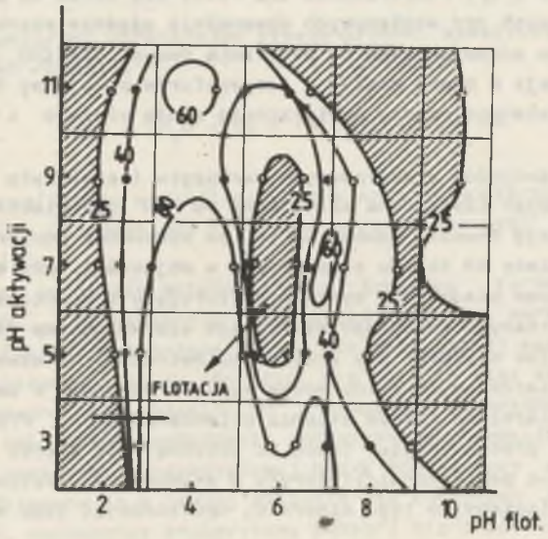



Rys. 4. Korelacja między adsorpcją miedzi i ksantogenianu






Rys. 5. Zależność wyniesienia sfalerytu od stężenia aktywatora
a) aktywacja w pH = 4, b) aktywacja w pH = 10
[X] = 20 mg/dm³, [α-terp] = 20 mg/dm³
1 - flotacja 10 min, 2 - flotacja 1 min




Rys. 6. Izolinie uzysku dla flotacji 40 sek, sfalerytu aktywowanego i flotowanego w zmiennym pH
[X] = $10^{-4}$ M/dm³; wg J. Lekkiego [47]

nym mechanizm taki jest mało prawdopodobny [63, 108]. Autorzy tłumaczą obserwowane w tym zakresie pH depresujące działanie siarczanu miedzi działaniem zasadowego kompleksu miedziowego, który nie występuje w niskim i wysokim pH. Interpretacja taka, w świetle wyników badań przedstawionych przez A. Pomianowskiego i współautorów [97], wydaje się przekonywająca, w przeciwieństwie do hipotez przypisujących depresję w obszarze neutralnych pH niedoborowi kolektora strącanego przez jony aktywatora [111].

Otwartym zagadnieniem dla badań pozostaje mechanizm aktywacji w środowisku alkalicznym. Jeżeli przyjąć, że polega on na wytrąceniu zhydrolizowanego jonu miedziowego na powierzchni sfalerytu, to powstaję pytania, dlaczego:

- przy silnym mieszaniu miedź osiada na powierzchni minerałów użytecznych, nie pozostając w postaci zawiesiny w objętości cieczy [39];
- miedź wytrąca się prawie selektywnie na powierzchni sfalerytu i markazytu w obecności ziarn skały płonej;
- mimo dowodów, że aktywacja markazytu i sfalerytu prowadzi do pokrycia ich powierzchni warstewką kowelinu [76], minerały te rozdziela się w procesie selektywnej flotacji.

Zgodnie z Sato [105] w roztworze alkalicznym sfaleryt utlenia się do wodorotlenku z wydzieleniem na powierzchni siarki elementarnej. Wiadomo, że na powierzchni minerałów siarczkowych w roztworze alkalicznym występuje wodorotlenek [77]. Powierzchnia ich różni się zatem od powierzchni minerałów tlenkowych czy węglanowych obecnością właśnie siarki elementarnej.

Równocześnie można przyjąć na podstawie danych dla ZnO [10], że na skutek małej dyfuzji w ciele stałym w temperaturze pokojowej równowaga termodynamiczna ustala się między powierzchnią ciała stałego i otaczającą fazą ciekłą.

Pomiary potencjałów elektrodowych markazytu i sfalerytu aktywowanych miedzią, wykazując identyczne zależności od pH jak elektroda kowelinowa [76], dostarczają również dowodu na to, że własności powierzchniowe w małym stopniu zależą od składu chemicznego w objętości fazy stałej.

Rudy węglanowe miedzi czy cynku nie flotujące z ksantogenianami, po potraktowaniu w różnych warunkach siarką lub siarkowodorem [4, 5, 23], mogą być flotowane jak sfaleryt czy chalkozyn. Natomiast na własności flotacyjne minerałów siarczkowych silny wpływ wywiera obecność w zawiesinie flotacyjnej jonów siarki na różnym stopniu utlenienia [12]. Przytoczone przykłady stanowią przekonywający dowód na istotną rolę siarki elementarnej tworzącej się na powierzchni sfalerytu w środowisku alkalicznym. Formuje ona własności flotacyjne tego minerału, umożliwiając jego aktywację siarczanem miedzi.

Traktując ziarno sfalerytu jak elektrodę, na której zachodzi reakcja:

$$ZnS + 2H_2O - 2e = Zn(OH)_2 + S + 2H^+ \qquad (5)$$

$$E_V = 0{,}628 - 0{,}059\ pH$$



możemy spodziewać się, że w znacznym zakresie pH będzie ona posiadała potencjał dodatni, tym bardziej że może następować polaryzacja produktami reakcji. Dodatni potencjał ziarna może być przyczyną osiadania na nim koloidalnej zawiesiny wytrącanego wodorotlenku lub zasadowych soli miedzi, na zasadzie elektroforezy. Równolegle do anodowej reakcji (5) biegnącej na sfalerycie i podobnej reakcji na galenie, na markazycie w obecności wymienionych minerałów zachodzi katodowa redukcja tlenu zapisana równaniem (1) i nie powstaje siarka elementarna. Na takie zachowanie minerałów występujących wspólnie w zawiesinie przytaczane są w literaturze dowody [80, 91, 107]. W obecności innych minerałów siarczkowych powierzchnia pirytu czy markazytu pozbawiona jest siarki elementarnej; zachowuje się więc jak powierzchnia minerału utlenionego. Osiadający na powierzchni minerałów siarczkowych osad wodorotlenku miedzi aktywuje powierzchnię sfalerytu, reagując z siarką elementarną znajdującą się na jego powierzchni:

$$Cu(OH)_2 + S + 2e = CuS + 2OH^- \qquad (6)$$

Dopiero częściowe usunięcie z układu przez flotację najpierw galeny a później sfalerytu likwiduje pracę ogniwa markazyt/galena, sfaleryt umożliwiając reakcję korozji markazytu z wydzieleniem siarki elementarnej:

$$2FeS_2 + 5H_2O - 8e = FeS_2O_3 + Fe(OH)_2 + 2S + 8H^+ \qquad (7)$$

Zgodnie z pomiarami potencjałów stacjonarnych elektrody markazytowej [76] może to być reakcja:

$$FeS_2 + 2H_2O - 2e = Fe(OH)_2 + 2S + 2H^+ \qquad (8)$$

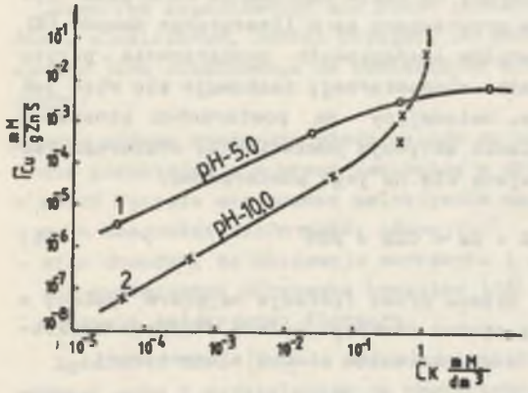
Wraz z intensyfikacją wydzielania się siarki na powierzchni markazytu w reakcji (7) lub (8) powstaję korzystne warunki dla jego aktywacji poprzez reakcję (6).

Zaproponowany mechanizm aktywacji może tłumaczyć zarówno selektywne strącanie $Cu(OH)_2$ na powierzchni sfalerytu, pirytu i markazytu, jak też selektywność flotacji polegającą na tym, że mimo silnej sorpcji miedzi na markazycie[x)] pierwszy flotuje sfaleryt. Nie jest to więc selektywność oparta na precyzyjnym wyznaczaniu pH krytycznego minerałów, a wyłącznie na kinetyce i kolejności zachodzenia poszczególnych reakcji z aktywatorem a następnie zbieraczem. W przemysłowej skali koncentraty sfalerytowy i markazytowy odbierane są w jednej maszynie bez kolejnych korekt warunków odczynnikowych. Koncentrat sfalerytowy odbiera się z pierwszych komór maszyny a markazytowy z końcowych.

x) Pomiary własne.

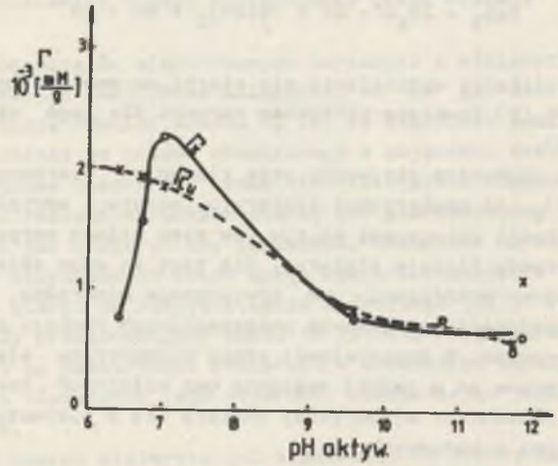
### 3.3. Flotacja sfalerytu w aspekcie adsorpcji aktywatora i zbieracza

Związek między adsorpcją odczynników a własnościami flotacyjnymi minerałów jest oczywisty. Nie zawsze jednak zwiększonej adsorpcji zbieracza i aktywatora towarzyszy wzrost flotowalności minerałów. Na rys. 7 przedstawiono izotermy adsorpcji miedzi w pH kwaśnym i zasadowym.




Rys. 7. Zależność sorpcji miedzi na sfalerycie do stężenia roztworów równowagowych 1 - adsorpcja w pH = 5, 2 - adsorpcja w pH = 10

Porównanie kształtu izoterm z wynikami uzysku na rys. 5 sugeruje ścisłe powiązanie własności flotacyjnych sfalerytu z ilością miedzi zaadsorbowanej na jego powierzchni. Z kolei na rys. 4 przedstawiono liniową zależność w środowisku alkalicznym między adsorbowanym zbieraczem i aktywatorem. Można zatem przyjąć, że dobra flotacja jest warunkowana odpowiednim poziomem adsorpcji miedzi i ksantogenianu. Zależności między pH




Rys. 8. Adsorpcja zbieracza i aktywatora na sfalerycie w zależności od pH, w którym prowadzono aktywację



aktywacji a adsorpcją miedzi i adsorpcją ksantogenianu były badane w serii równoczesnych pomiarów adsorpcji obu odczynników na jednej próbce.

Równoczesny pomiar adsorpcji zbieracza i aktywatora na czystym minerale prowadzono przy zmiennym pH aktywacji. Adsorpcja ksantogenianu na aktywowanych próbkach przebiegała zawsze w jednakowych warunkach, z roztworu ksantogenianu etylowego o pH= 9,5.

Na rys. 8 przedstawiono zależność sorpcji zbieracza i aktywatora na sfalerycie od pH roztworu aktywującego. Zmieniając wyłącznie ten jeden czynnik uzyskano najlepsze wyniki adsorpcji odczynników dla pH aktywacji bliskiego pH neutralnego.

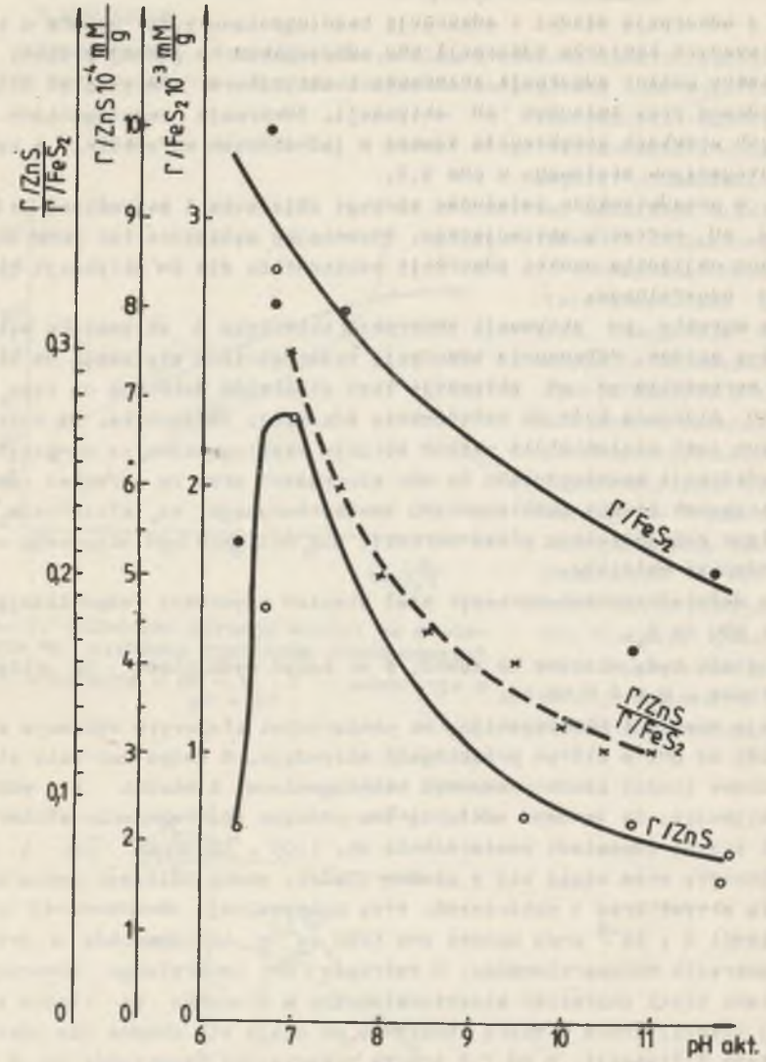
W miarę wzrostu pH aktywacji adsorpcja zbieracza i aktywatora wykazują znaczny spadek. Porównania adsorpcji ksantogenianu etylowego na sfalerycie i markazycie od pH aktywacji tych minerałów dokonano na rys. 9. Wartość pH mierzona była po zakończeniu adsorpcji odczynnika. Na wykresie widoczna jest wielokrotnie wyższa sorpcja ksantogenianu na markazycie i spadek adsorpcji ksantogenianu na obu minerałach wraz ze wzrostem pH.

Także stosunek ilości ksantogenianu zaadsorbowanego na sfalerycie do ksantogenianu pochłoniętego przez markazyt dla wyższych pH aktywacji wykazuje tendencję malejącą.

Użyty w doświadczeniach markazyt miał stopień czystości odpowiadający zawartości 99% $FeS_2$.

Oba minerały były mielone na sucho, a do badań wydzielono na sitach klasę ziarnową - 0,2 + 0,06 mm.

Adsorpcja miedzi i ksantogenianu na powierzchni sfalerytu wykazuje silną zależność od pH, w którym przebiegała aktywacja. W całym zakresie alkalicznym molowe ilości zaadsorbowanego ksantogenianu i miedzi są sobie równe. Przyjmując, że jednemu odsłoniętemu podczas rozdrabniania sfalerytu atomowi siarki odpowiada powierzchnia ok. $1{,}04 \cdot 10^{-15}$ $cm^2$ [14] i że każdy odsłonięty atom wiąże się z atomem miedzi, można wyliczyć powierzchnię pokrytą aktywatorem i zbieraczem. Przy maksymalnej obserwowanej adsorpcji miedzi $2 \cdot 10^{-3}$ mM/g wynosi ona 1250 $cm^2/g$, co odpowiada w przybliżeniu pokryciu monowarstwowemu. W zakresie pH neutralnego adsorpcja ksantogenianu traci charakter stechiometryczny w stosunku do ilości adsorbowanej miedzi, która w miarę obniżania pH staje się zbędna dla adsorpcji zbieracza i flotacji. W pH 7,5 i przy przeciętnej zawartości $CO_2$ w wodzie następuje przesunięcie równowagi reakcji tworzenia na powierzchni $Zn(OH)_2$ i $ZnCO_3$ na korzyść tego ostatniego. Równocześnie następuje zmiana form, w jakich występuje jon miedziowy w roztworze. Warunki te różnią się więc zasadniczo od wykorzystywanych w technologii flotacji. Na podstawie zależności wykreślonej na rys. 8 można wnioskować, że najkorzystniejsze warunki dla flotacji sfalerytu powinny zaistnieć przy pH nieznacznie powyżej neutralnego. W praktyce flotacyjnej celem działania technologów jest równoczesne stworzenie najkorzystniejszych warunków dla flotacji sfalerytu i najmniej korzystnych dla flotacji markazytu. Porównanie adsorp-




Rys. 9. Adsorpcja ksantogenianu etylowego na sfalerycie i markazycie w zależności od pH aktywacji tych minerałów

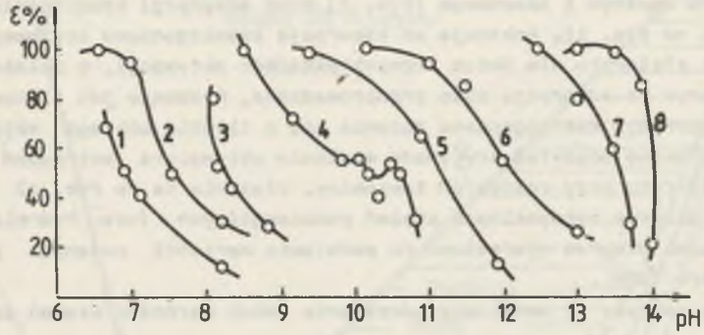
cji ksantogenianu na tych obu minerałach poprzednio aktywowanych $CuSO_4$ wykazuje, że wraz ze wzrostem pH oba pochłaniają mniejsze ilości zbieracza.

Niespodziewane i sprzeczne z dotychczasowym poglądem praktyków flotacji było zjawisko szybszego spadku adsorpcji ksantogenianu ze wzrostem pH na sfalerycie niż na markazycie - rys. 9. Zjawisko to potwierdziło, że

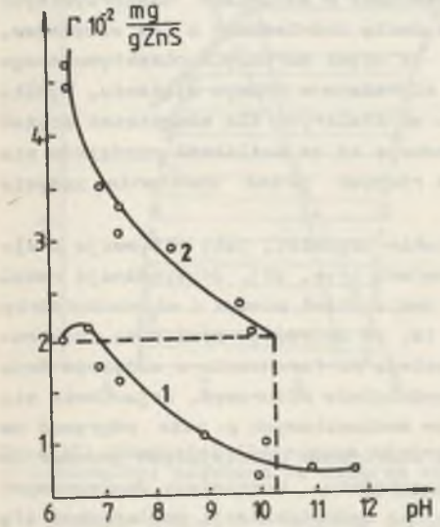


również dla flotacji selektywnej sfalerytu najkorzystniejszym obszarem pH może być obszar słabo alkaliczny[x)].

Dla znalezienia związków między adsorpcją a flotacją wykonano szereg doświadczeń flotacyjnych z czystymi minerałami w warunkach zbliżonych do doświadczeń adsorpcyjnych. Na rys. 10 pokazano wyniki flotacji sfalerytu w zależności od pH.




Rys. 10. Zależność uzysku od pH zawiesiny flotacyjnej sfalerytu aktywowanego w pH = 10 roztworami $CuSO_4$ o stężeniach mM/dm$^3$
1 - 5 . $10^{-5}$, 2 - 5 . $10^{-4}$, 3 - 1,5 . $10^{-3}$, 4 - 5 . $10^{-3}$, 5 - 1,5 . $10^{-2}$, 6 - 5 . $10^{-2}$, 7 - 5 . $10^{-1}$, 8 - 1,5




Rys. 11. Zależność sorpcji ksantogenianu etylowego od pH dla sfalerytu aktywowanego roztworami siarczanu miedziowego o stężeniach
1 - 1,5 . $10^{-2}$ mM/dm$^3$, 2 - 5 . $10^{-1}$ mM/dm$^3$

x) Badania w skali przemysłowej prowadzono w ZGH "Bolesław", uzyskując znaczne efekty oszczędności odczynników.

Poszczególne krzywe odpowiadają próbkom sfalerytu aktywowanego różnymi ilościami siarczanu miedzi, przy czym we wszystkich przypadkach aktywację prowadzono w pH = 10. Przedstawiona zależność wskazuje na ścisłe powiązanie własności flotacyjnych sfalerytu z ilością użytego aktywatora w środowisku alkalicznym; może to wiązać się ze wzrostem adsorpcji miedzi i ksantogenianu. Potwierdzenie takiego przypuszczenia otrzymano w pomiarach bezpośrednich, które wykazały różny przebieg izoterm adsorpcji miedzi w środowisku kwaśnym i zasadowym (rys. 7) oraz adsorpcji ksantogenianu przedstawionej na rys. 11. Pokazuje on adsorpcję ksantogenianu etylowego na powierzchni sfalerytu dla dwóch różnych poziomów aktywacji, w zależności od pH, w którym ta adsorpcja była przeprowadzona. Podobnie jak flotacja również i adsorpcja ksantogenianu zmienia się z ilością użytego aktywatora. Z rys. 10 można odczytać krytyczne stężenia aktywatora potrzebne do flotacji sfalerytu przy różnym pH zawiesiny. Stężenia te na rys. 12 naniesiono na diagram maksymalnych stężeń poszczególnych form hydrolizy jonu miedziowego. Diagram wykreślono na podstawie wartości podanych przez J. Steiningera [108].

Wykres na rys. 12 umożliwia odczytanie dwóch wartości stężeń siarczanu miedzi:

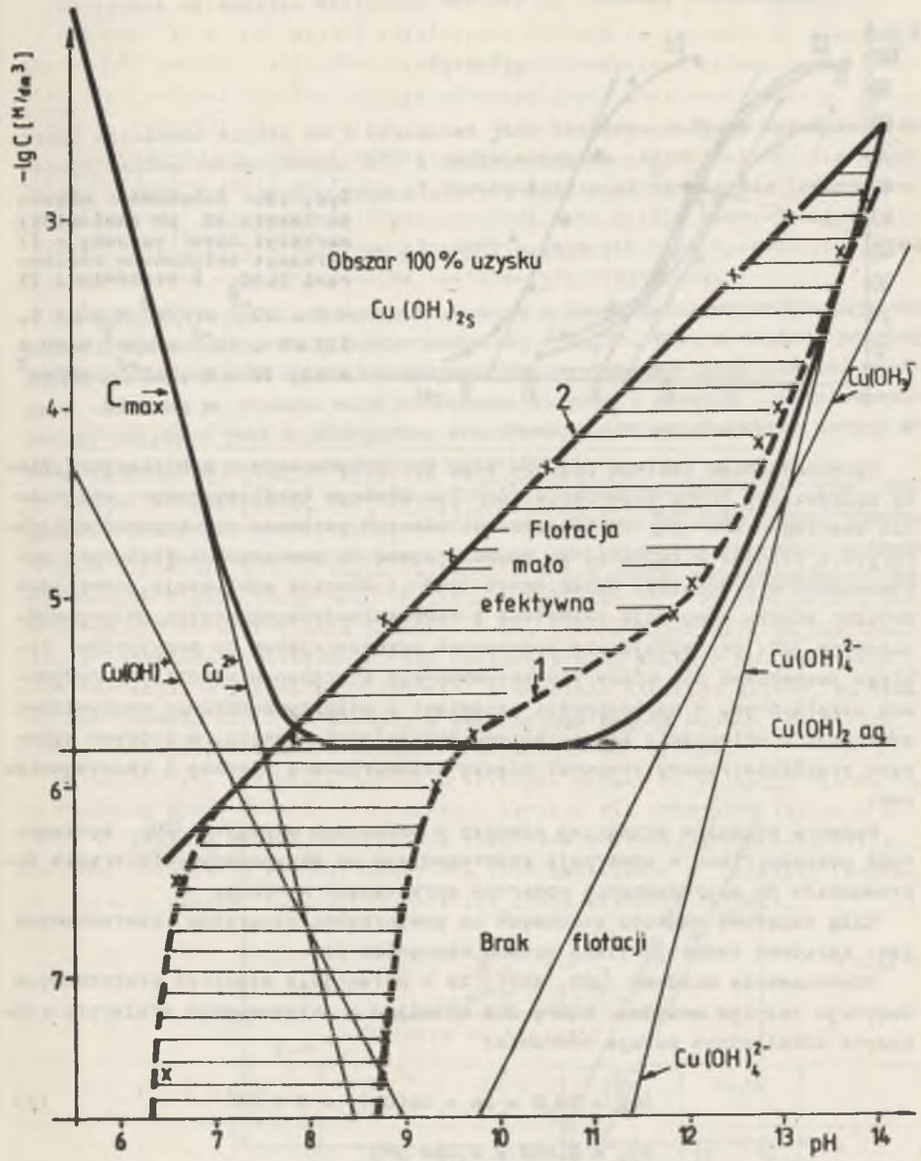
- najmniejszego, przy którym uzysk sfalerytu osiąga 100%,
- największego, nie powodującego żadnych zmian we własnościach flotacyjnych sfalerytu.

Wielkości te zostały ujęte w funkcji pH zawiesiny flotacyjnej. Ponieważ flotacja sfalerytu powinna być prowadzona w warunkach niekorzystnych dla flotacji markazytu, przeprowadzono serię doświadczeń z tym minerałem.

Na rys. 13 zilustrowano wpływ pH na uzysk markazytu nieaktywowanego oraz markazytu aktywowanego roztworem siarczanu o różnym stężeniu. Wyniki wykazują gorszą flotowalność markazytu od sfalerytu dla wszystkich stężeń aktywatora i w każdym pH flotacji. Wskazuje to na możliwość rozdziału nie tylko przez stosowanie wysokich pH ale również przez obniżenie zużycia $CuSO_4$.

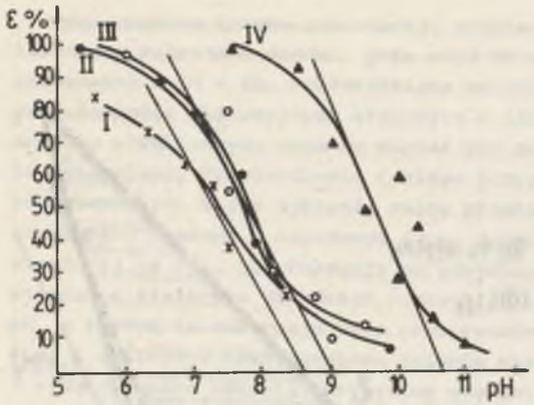
Wyniki badań, w których powiązano takie czynniki, jak: aktywacja i alkaliczność środowiska z uzyskaniem minerału (rys. 10), przypominają rezultaty flotacji tlenku cynku dotowanego domieszkami miedzi i aluminium otrzymane przez A.L. Mulara [95]. Sugeruje to, że aktywacja sfalerytu roztworem $CuSO_4$ w środowieku alkalicznym polega na formowaniu w warstwie brzegowej własności półprzewodnika o przewodnictwie dziurowym. Pojawienie się w wyniku aktywacji powierzchni poziomów domieszkowych p może odgrywać zasadniczą rolę w procesie odprowadzania elektronów powstających podczas reakcji utlenienia ksantogenianu do dwuksantogenu. Powstający dwuksantogen ma prawdopodobnie decydujące znaczenie dla hydrofobizacji powierzchni sfalerytu.






Rys. 12. Własności flotacyjne sfalerytu w układzie: stężenie aktywatora - pH zawiesiny; nałożone na diagram stężeń rozpuszczonych form hydrolizy jonu miedziowego

1 - granica dolna, 2 - granica górna obszaru ograniczonej flotowalności, $C_{max}$ - maksymalna suma stężeń rozpuszczonych form hydrolizy jonu miedziowego




Rys. 13. Zależność uzysku markazytu od pH zawiesiny; markazyt nieaktywowany - I; markazyt aktywowany roztworami $CuSO_4$ o stężeniu : II - $5 \cdot 10^{-2}$ $mM/dm^3$ w pH = 5, III - $5 \cdot 10^{-2}$ $mM/dm^3$ w pH = 10, IV - $5 \cdot 10^{-2}$ $mM/dm^3$ w pH = 10

Potwierdzeniem takiego poglądu mogą być przytaczane w publikacjach fakty całkowitego braku utlenienia [56] lub słabego katalitycznego utlenienia ksantogenianu [93] na powierzchni różnych gatunków nieaktywowanego sfalerytu i silnego utlenienia do dwuksantogenu na powierzchni sfalerytu aktywowanego w środowisku alkalicznym [100]. Również publikacje omawiające związek między adsorpcją zbieracza i flotowalnością minerałów półprzewodnikowych [22, 94] wydają się argumentem przemawiającym za przyjęciem takiego mechanizmu dla sfalerytu aktywowanego siarczanem miedzi w środowisku alkalicznym. W sprzeczności natomiast z półprzewodnikowym mechanizmem adsorpcji i utlenienia ksantogenianu znalazły się wyniki, w których wykazano stechiometryczny stosunek między zaadsorbowaną miedzią i ksantogenianem.

Ponadto wykazana wcześniej również w badaniach własnych [39] konieczność udziału tlenu w adsorpcji ksantogenianu na aktywowanym sfalerycie doprowadziła do nagromadzenia pozornie sprzecznych wyników.

Siłą napędową reakcji anodowych na powierzchni minerałów siarczkowych jest katodowa redukcja tlenu podana równaniem (1).

Równocześnie wiadomo [105, 117], że o potencjale elektrod siarczkowych decyduje reakcja anodowa, którą dla kowelinu i aktywowanego sfalerytu w obszarze alkalicznym podaje równanie:

$$CuS + 2H_2O - 2e = Cu(OH)_2 + S + 2H^+ \qquad (9)$$

$$E_{IX} = 0{,}862 - 0{,}059\ pH$$

Zakładając warunki równowagowe $E_I = E_{IX}$, J. Lekki [76] wyliczył odpowiadającą tym warunkom aktywność ciśnieniową tlenu na powierzchni kowelinu:

$$\log Po_2 = -24{,}86$$



Następnie wstawiając wyliczoną wartość do równania równowagowego:

$$E_I = E_{IV}$$

podał zależność między pH i stężeniem jonu ksantogenowego w warunkach równowagi między formą jonową $X^-$ i dwuksantogenem $X_2$.

Dla kowalinu i aktywowanego sfalerytu zależność tę określa równanie:

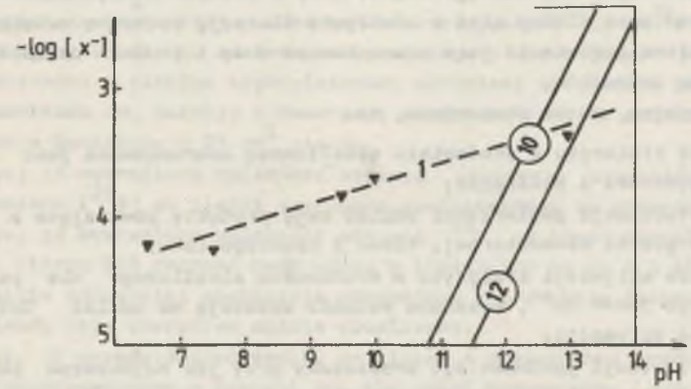
$$pH = \log [X^-] + 15{,}8 \qquad (10)$$

Na miedzi, rtęci i chalkozynie reakcje z ksantogenianem przebiegają najpierw z wytworzeniem fazy powierzchniowej [72, 73, 96], a dopiero później następuje utlenienie do dwuksantogenu. Pomiary Woodsa [119] również wykazały, że reakcja anodowa może przebiegać etapowo i wówczas w pierwszym etapie związana jest z przejściem elektronu, czyli ma charakter sorpcji chemicznej z wytworzeniem produktu przejściowego.

Dobrze odpowiadałoby to doświadczeniom, w których obserwuje się stechiometryczną zależność między miedzią adsorbowaną na powierzchni minerału a ksantogenianem. Adsorbują się one na powierzchni w stosunku molowym 1 : 1. Przyjmując, że tlen jest nieodzownym czynnikiem hydrofobizacji, adsorpcję ksantogenianu wyrazi równanie anodowe:

$$Cu\,S + X^- - e = CuX + S \qquad (11)$$

$$E_{XI} = -0{,}110 - 0{,}059 \log [X^-]$$




Rys. 14. Zależność od pH

1 - najniższe wartości $[X^-]$ powodującej 100% wyniesienie sfalerytu, 10 - krytycznego $[X^-]$ tworzenia $X_2$ wg równania (10), 12 - krytycznego $[X^-]$ tworzenia CuX wg równania (12)

Rozwiązując równanie $E_I = E_{IX}$ dla $\log Po_2 = -24,86$ otrzymujemy zależność:

$$pH = \log [X^-] + 16,48 \qquad (12)$$

podającą warunki krytyczne pH i stężenia ksantogenianu dla wiązania go na powierzchni aktywowanego sfalerytu w stosunku molowym 1:1.

Na rys. 14 wykreślono zależności przedstawione równaniami (10) i (12) oraz doświadczalnie znalezioną zależność najmniejszego stężenia ksantogenianu, jakie potrzebne było do uzyskania 100% wyniesienie sfalerytu aktywowanego miedzią w stałych warunkach, przy różnym pH flotacji w rurce flotacyjnej Hallimonda. Jak wynika z rys. 14, nawet dla czystego minerału nie można wyznaczyć związku między warunkami tworzenia poszczególnych związków na powierzchni, wyliczonymi ze stężeń w objętości roztworu, a warunkami zapewniającymi efektywną flotację. Wydaje się, że zagadnienie ulegnie jeszcze dalszej komplikacji w przypadku flotacji rudy. Do podobnych wniosków dochodzi się na podstawie wyników przedstawionych na rys.12. W tym przypadku można doszukać się związku między krytycznym stężeniem siarczanu miedzi, poniżej którego całkowicie nie występuje w danym pH zjawisko flotacji, a stężeniem wypadania osadu $Cu(OH)_2$. Przekroczenie tego stężenia powoduje na ogół pojawienie się słabych własności flotacyjnych. Jednakże efektywna flotacja, która może interesować technologa, występuje dopiero przy stężeniach wielokrotnie wyższych. Istniejące związki między wielkościami fizykochemicznymi w objętości cieczy a efektywną flotacją mogą stanowić podstawę do optymalizacji procesu; nie wyrażają się one jednak równowagowymi równaniami termodynamicznymi. Warunki odczynnikowe muszą być wyznaczone dla każdego składu rudy i zestawu odczynników indywidualnie, ponieważ między nimi a efektywną flotacją zachodzą związki, których ilościowe powiązania jest uwarunkowane dużą i trudną do zdefiniowania ilością czynników.

Podsumowując, można stwierdzić, że:

1) flotacja sfalerytu w środowisku alkalicznym uwarunkowana jest adsorpcją aktywatora i zbieracza;
2) w hydrofobizacji powierzchni udział mają produkty powstające w reakcji miedzi, siarki elementarnej, tlenu i ksantogenianu;
3) mechanizm aktywacji sfalerytu w środowisku alkalicznym nie polega na działaniu jonów $Cu^{++}$, wykonane badania wskazują na udział $Cu(OH)_2$ w procesie aktywacji;
4) proces flotacji powinien być prowadzony przy jak najniższym pH, gdyż umożliwia to zmniejszenie zużycia siarczanu miedzi, a nie pogarsza selektywności rozdziału;
5) między pH mętów flotacyjnych a ilością dozowanego $CuSO_4$ powinno istnieć automatyczne sprzężenie oparte na zależności wykreślonej na rys. 12;



6) przedstawione wyniki otrzymano w trakcie badań przy użyciu czystych minerałów, wyselekcjonowanych z rudy bytomskiej.

Zależności te powinny być sprawdzone w warunkach flotacji rudy.

### 3.4. Desorpcja aktywatora i zbieracza z powierzchni sfalerytu

W większości przemysłowych układów po procesie pierwszej flotacji blendy otrzymany koncentrat poddawany jest tzw. flotacji czyszczącej. Flotacja ta przebiega w warunkach podniesionego pH i przy dodatkowym zużyciu zbieracza. Takie warunki zapewniają ponownie lepsze wynoszenie do piany sfalerytu w stosunku do markazytu i ziarn płonnych.

Istotne dla wyjaśnienia zjawiska ponownie selektywnej flotacji sfalerytu jest zachowanie się pokryć powierzchniowych blendy wytworzonych przez działanie siarczanu miedzi i ksantogenianu w warunkach alkalicznych i w obecności typowych depresorów.

Doświadczenia laboratoryjne prowadzono na sfalerycie wydzielonym ręcznie z dużych okazów mineralogicznych i rozdrobnionym - klasa ziarnowa -0,2 + 0,06 mm. Sfaleryt ten poddawano działaniu siarczanu miedzi znakowanego $^{64}Cu$, a następnie ksantogenianu etylowego potasu - znakowanego $^{35}S$. Nadmiar odczynników usuwano przez dekantację i przemycie niewielką ilością wody. Tak przygotowaną próbkę poddawano działaniu roztworów NaOH, KCN, $Na_2S$, $NH_4OH$, $NH_4Cl$ i $NH_4CNS$, zmieniając czas i stężenie odmywających powierzchnię blendy odczynników.

Mierząc następnie stężenie $^{64}Cu$ i $^{35}S$ w roztworze odmywającym określono stopień usunięcia produktów reakcji miedzi i ksantogenianu z powierzchni minerału.

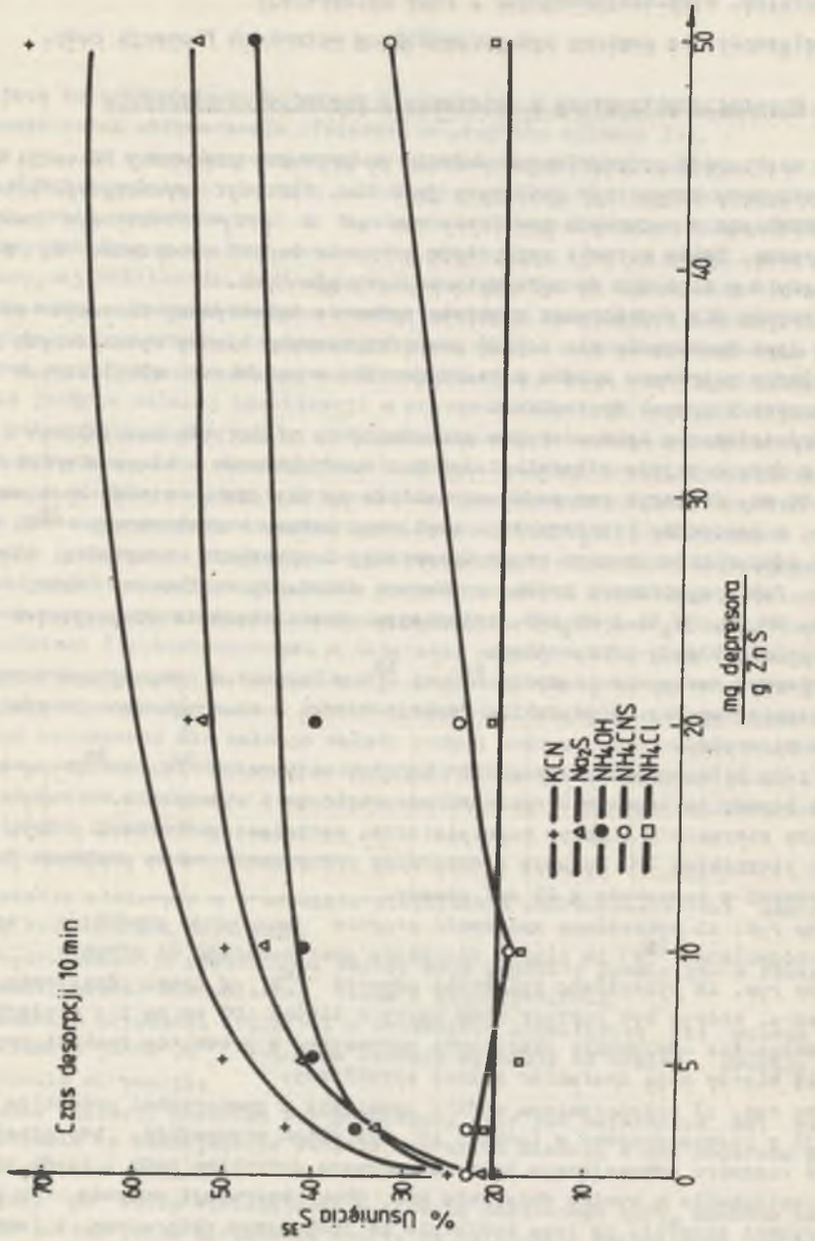
Próby bilansowano przez pomiar końcowy aktywności $^{64}Cu$ i $^{35}S$ na próbkach blendy po usunięciu roztworu odmywającego i wysuszeniu. Aktywności cieczy mierzono w ciekłym scyntylatorze, natomiast aktywności próbek stałych licznikiem GM. Sorpcję i desorpcję przeprowadzono na próbkach jednogramowych w kontakcie z 25 $cm^3$ cieczy.

Na rys. 15 wykreślono zależność stopnia usunięcia produktów reakcji ksantogenianu ($^{35}S$) od ilości depresora zastosowanego do odmycia.

Na rys. 16 wykreślono zależność odmycia $^{35}S$ od czasu działania depresora, którym był roztwór NaOH użyty w ilości 100 mg na 1 g sfalerytu.

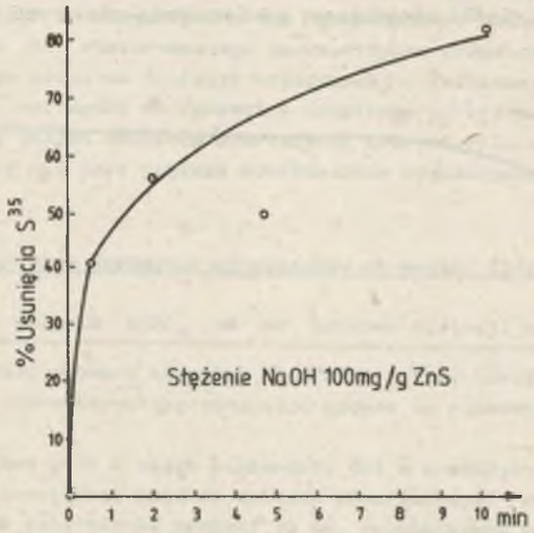
Wszystkie odczynniki skutecznie odmywające z produktów reakcji powierzchnię blendy mają charakter silnie alkaliczny.

Na rys. 17 przedstawiono wyniki usunięcia z powierzchni produktów reakcji z ksantogenianem w funkcji pH, dla dwóch przypadków; gdy alkaliczność roztworu odmywającego była spowodowana dodatkiem NaOH i kiedy zmiana pH następowała w wyniku działania KCN. Obok obserwacji odmycia $^{35}S$ z powierzchni minerału po jego kontakcie ze znakowanym zbieraczem i aktywatorem prowadzono pomiary usuwania $^{64}Cu$. Wyniki tych pomiarów podlegały jednak dużym fluktuacjom, poza jednym przypadkiem, gdy do desorpcji używano

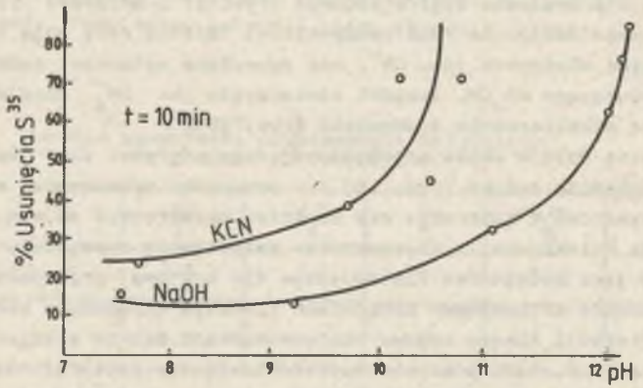



Rys. 15. Zależność stopnia usunięcia produktów adsorpcji ksantogenianu z powierzchni blendy od stężenia depresora



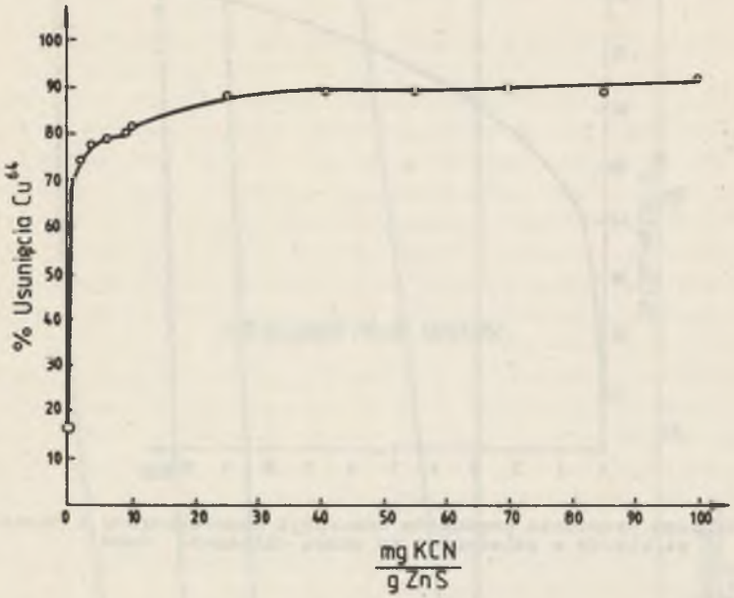



Rys. 16. Stopień usunięcia produktów adsorpcji ksantogenianu z powierzchni blendy w zależności od czasu działania NaOH




Rys. 17. Stopień usunięcia produktów adsorpcji ksantogenianu z powierzchni blendy przez KCN i NaOH w zależności od pH spowodowanego dodaniem tych odczynników

KCN. Badania wykazały, że największą skuteczność działania posiada KCN - rys. 15, który powoduje nie tylko usunięcie produktów reakcji ksantogenianu, lecz również miedzi aktywującej powierzchnię sfalerytu - rys. 18.




Rys. 18. Zależność usunięcia miedzi zaadsorbowanej na powierzchni blendy od zużycia KCN

Desorpcja prowadzona cyjankiem daje lepsze rezultaty w identycznym pH niż desorpcja prowadzona ługiem sodowym (rys. 17). Świadczy to o różnicach w mechanizmie działania tych odczynników. Istotną rolę mogą odgrywać tu kompleksujące własności jonu $CN^-$. Nie zauważono natomiast żadnego działania kompleksującego $NH_4OH$. Związki zawierające jon $NH_4^+$ działają o tyle, o ile powodują alkalizowanie środowiska (rys. 15).

Istotną rolę w skali przemysłowej może odgrywać czas desorpcji, który jest względnie krótki (rys. 16) i w przypadku stosowania właściwych ilości aktywatora i zbieracza nie powinien przekroczyć 10 min. Wprowadzenie flotacji kolektywnej z czyszczeniem selektywnym wymagałoby przywrócenia cyjanku jako odczynnika flotacyjnego dla krajowej przeróbki rud Zn, Pb.

W obecnie stosowanych schematach flotacja czyszcząca koncentratu z pierwszej flotacji blendy odbywa się w warunkach silnie alkalicznych, w których traci on część pokrycia hydrofobizującego powierzchnię. Wprowadzenie dodatkowej porcji odczynników zbierającego i aktywującego powoduje ponowne pokrycie powierzchni produktem jej reakcji z miedzią i ksantogenianem.

Podstawowym produktem desorbowanym z powierzchni minerałów siarczkowych w procesie flotacji czyszczącej jest dwuksantogen.



Wiadomo, że w pH silnie alkalicznym podlega on redukcji do ksantogenianu [19, 68, 95, 115]. Obok ksantogenianu produktami redukcji są również inne związki siarki. Autorzy poszczególnych opracowań podają różne produkty redukcji ksantogenianu grupę hydroksylową. Można przyjąć, że więcej niż połowa [68] zdesorbowanego dwuksantogenu przechodzi w ksantogenian. Odrzucany zatem we flotacji czyszczącej i zawracany do flotacji surowej markazyt wprowadza do zawiesiny dodatkową porcję ksantogenianu, ale również szereg innych związków siarkowych, których rola w procesie flotacji czyszczącej nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona.

## 4. Wpływ warunków dozowania odczynników na wyniki flotacji

### 4.1. Zależność zużycia $CuSO_4$ od pH podczas flotacji blendy

Do doświadczeń używano czystych minerałów i rudy blendowej. Sposób wyodrębniania i charakterystykę minerałów podano we wcześniejszych rozdziałach.

Ruda pobierana była w ciągu kilkunastu dni w znacznych odstępach czasu z materiału stanowiącego wsad do zakładu przeróbczego. Pobraną próbkę rudy skruszono do uziarnienia poniżej 10 mm, pomniejszono metodą kwartowania, a następnie wydzielono metodą pasmową próbki nadawy do poszczególnych flotacji. W pierwszej kolejności prowadzono flotację galeny, po której następowała flotacja blendy. W toku przygotowania nadawy do flotacji blendy wystąpiły różnice w składzie poszczególnych próbek.

Najważniejszą przyczyną różnic w składzie nadawy do flotacji blendy była trudność w odtworzeniu identycznych wyników dla kolejnych flotacji galeny. W tabeli 2 zestawiono średnią zawartość poszczególnych składników i wielkość odchylenia standardowego dla tych zawartości w próbkach nadawy do flotacji blendy. Podstawowy materiał płony stanowił dolomit.

Tabela 2

Wahania zawartości podstawowych składników w nadawie do flotacji

| Składnik | Zn % | Zn/S % | Fe % | Fe/S % | Pb % |
|---|---|---|---|---|---|
| Zawartość | 7,4 | 5,3 | 7,5 | 3,0 | 1,15 |
| Odchylenie standardowe ± | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,17 |

Odczynniki używane do flotacji blendy w maszynce laboratoryjnej typu "Mechanobr":

a) ksantogenian etylowy oczyszczony przez krystalizację z benzenu,

b) $CuSO_4$ chemicznie czysty,

c) olej sosnowy techniczny, podawany w formie emulsji wodnej z dodatkiem $Na_2CO_3$,

d) CaO techniczny.

Flotacja w aparacie Hallimonda prowadzona była z minerałami aktywowanymi wcześniej przez 10-minutową agitację 1 g minerału w 50 $cm^3$ roztworu $CuSO_4$. Stężenia roztworów aktywujących w poszczególnych doświadczeniach było zmienne. Po aktywacji roztwór dekantowano. Flotację prowadzono w ciągu 10 min dodając 20 mg ksantogenianu i 10 mg α-terpineolu w postaci 0,1% roztworu wodnego. Podczas flotacji wagowy stosunek cieczy do minerału wynosił 50 : 1.

F l o t a c j a w m a s z y n c e l a b o r a t o r y j n e j t y p u "M e c h a n o b r"

Rudę przygotowywano do flotacji przez zmielenie na mokro w młynku kulowym do uziarnienia - 0,2 mm. Zmielona ruda była flotowana we flotowniku o pojemności komory 3 $dm^3$, zagęszczenie zawiesiny flotacyjnej wynosiło 400 $g/dm^3$. W pierwszej kolejności flotowano galenę, przy pH naturalnym w ciągu 12 min. Po flotacji galeny następowała flotacja blendy odpowiadająca flotacji surowej w skali przemysłowej. Flotacja ta trwała 25 min, a koncentrat odbierano w trzech frakcjach, tj. po 10 min, 20 min i 25 min. Odczynniki do flotacji blendy dozowano porcjami. Siarczan miedzi dodawano jako 5-procentowy roztwór wodny w czterech malejących porcjach. Również ksantogenian etylowy był podawany w roztworze wodnym 1-procentowym w 7 malejących porcjach.

Emulsję oleju sosnowego podawano w identycznych odstępach jak zbieracz. Regulację pH prowadzono za pomocą wapna, dozowanego w postaci stałej, w ilościach zależnych od zaprogramowanego pH, które ustalono na początku i kontrolowano w trakcie flotacji.

Zużycie odczynników do flotacji surowej blendy: ksantogenian etylowy - 160 g/Mg, olej sosnowy - wg potrzeby, średnio ok. 40 g/Mg, $CuSO_4$ i CaO - różne w poszczególnych seriach prób.

D o ś w i a d c z e n i a f l o t a c y j n e z c z y s t y m i m i n e r a ł a m i

Sfaleryt i markazyt wydzielone z okazów mineralnych flotowano w pH 9. Oba minerały przed flotacją mieszano w stosunku wagowym 1:1 i aktywowano roztworem siarczanu miedzi w różnych warunkach pH.

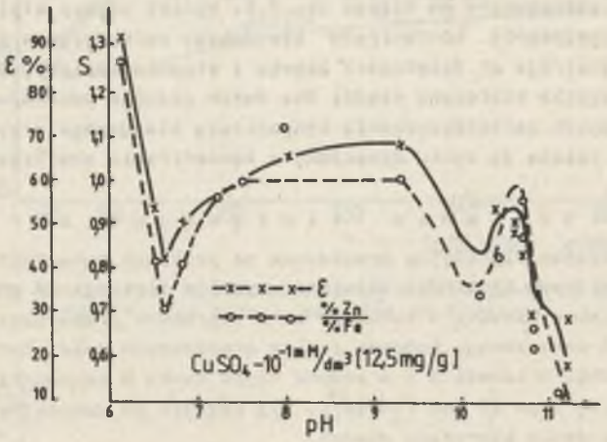
Na rys. 19 przedstawiono zależność między uzyskiem sfalerytu i stosunkiem cynku do żelaza w koncentracie w zależności od pH aktywacji.

W całym przebadanym zakresie obserwowano jednakowy wpływ pH roztworu aktywującego na uzysk sfalerytu i na jakość rozdziału sfalerytu od markazytu, dla której przyjęto jako miarę stosunek cynku do żelaza w uzyska-

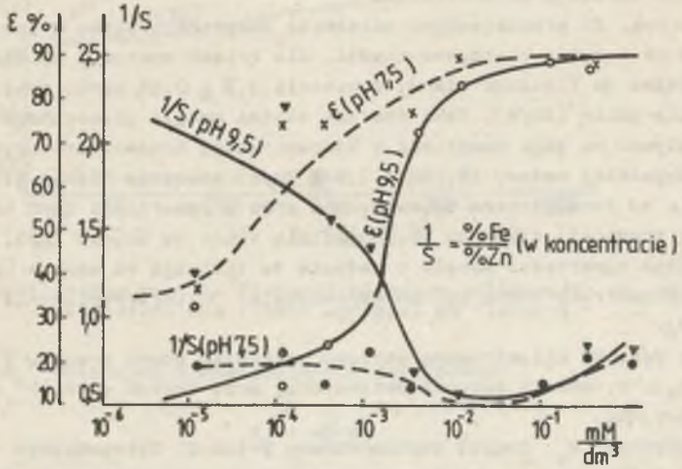


nym koncentracie. W wąskim zakresie pH obojętnego występuje dla mieszaniny minerałów zjawisko depresowania flotacji; podobnie jak w obserwacjach Steiningera [108] i własnych [39] wykonanych dla czystego sfalerytu.

Doświadczenia, w których prowadzono flotację mieszaniny sfalerytu z markazytem w zmiennym pH, wykazały spadek uzysku sfalerytu wraz ze wzrostem pH. Wzrost pH flotacji przy utrzymywaniu stałego poziomu aktywa-




Rys. 19. Wyniesienie sfalerytu i stosunek zawartości Zn do Fe w koncentracie w zależności od pH aktywacji; flotacja mieszaniny sfalerytu z markazytem w stosunku wagowym 1:1




Rys. 20. Wyniesienie sfalerytu i stosunek zawartości Fe do Zn w koncentracie w zależności od zużycia $CuSO_4$ dla dwóch poziomów pH; flotacja mieszaniny sfalerytu z markazytem w stosunku wagowym 1:1

cji prowadził, wbrew utartym poglądom w praktyce flotacyjnej, do spadku selektywności procesu. Nie osiągnięto tu jednak dobrej powtarzalności wyników. Dla uzyskania bardziej przejrzystego obrazu równoczesnego wpływu pH aktywacji i flotacji oraz ilości zużywanego siarczanu miedzi na wyniki flotacji mieszaniny sfalerytu z markazytem wykonano dwie serie doświadczeń flotacyjnych.

W pierwszej serii pH aktywacji i flotacji wynosiło ok. 9,5; w drugiej serii zastosowano pH niższe ok. 7,5. Wyniki uzysku sfalerytu i stopnia zanieczyszczenia koncentratu blendowego markazytem przedstawiono na rys. 20. Ilustruje on zależności uzysku i stopnia zanieczyszczenia koncentratu od zużycia siarczanu miedzi dla dwóch różnych poziomów pH.

Jako stopień zanieczyszczenia koncentratu blendowego przyjęto stosunek zawartości żelaza do cynku oznaczony w koncentracie analitycznie $\frac{1}{S} = \frac{\%Fe}{\%Zn}$.

D o ś w i a d c z e n i a  f l o t a c y j n e  z  r u d ą

Doświadczenia flotacyjne prowadzone na próbkach rudy pobranej w zakładzie przemysłowym ilustrują zależność wyników flotacji od pH mętów i zużycia siarczanu miedzi. W tabelach i na wykresach przedstawiono wyniki flotacji cynku oznaczonego podczas analiz chemicznych jako cynk występujący w postaci ZnS. W tabeli 3 i 4 podano uzysk cynku w koncentracie odpowiednio po 10 min i po 25 min flotacji, dla różnych pH zawiesiny flotacyjnej i różnego dodatku siarczanu miedzi.

Porównanie danych z obu tabel pozwala na wytypowanie najkorzystniejszych warunków aktywacji i pH zarówno dla kinetyki procesu, jak i uzysku blendy. Wraz ze zmianą warunków aktywacji i pH zmianie ulega również zawartość metalu w koncentracie.

Na rys. 21 przedstawiono zależność zawartości cynku w koncentracie blendowym od zużycia siarczanu miedzi, dla trzech wartości pH flotacji.

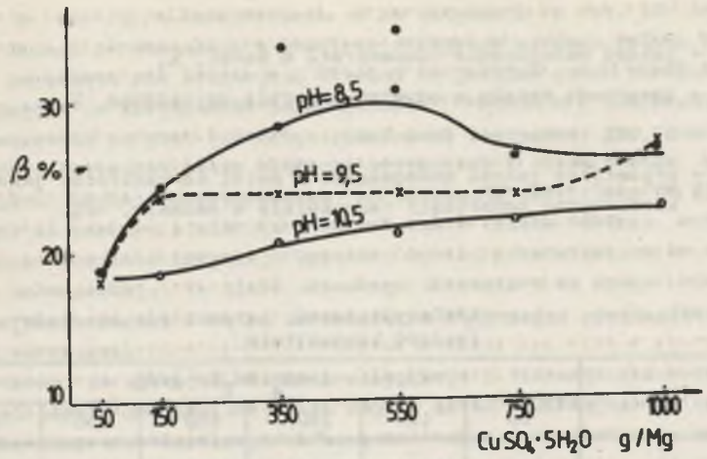
Nadawa do flotacji blendy zawierała 5,3 ± 0,5% cynku związanego w formie siarczków (Zn/S). Taki rozrzut ilości metalu użytecznego w nadawie może wpływać na jego zawartość w koncentracie. Koncentraty uzyskane z flotacji bogatszej nadawy (8,10% i 7,94% Zn/S) znacznie różnią się zawartością metalu od koncentratów uzyskanych z prób o zawartości Zn/S bliższej wartości średniej; zjawisko to odnosi się także do uzysku Zn/S.

Wpływ zawartości metalu w nadawie do flotacji na wyniki uzysku i jakości koncentratu można ominąć wprowadzając do interpretowania wyników wskaźnik $K_o$.

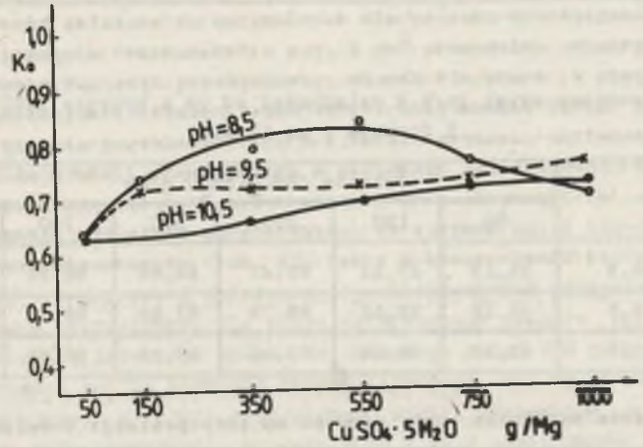
Na rys. 22 zilustrowano wartość wskaźnika oceny procesu flotacji blendy ($K_o$), w funkcji zużycia aktywatora, przy trzech różnych pH zawiesiny flotacyjnej.

Wskaźnik $K_o$ został zaproponowany przez K. Dąbrowskiego [24] w badaniach prowadzonych w skali przemysłowej dla przeróbki rud ZnPb.






Rys. 21. Jakość koncentratu blendowego (Zn%) w zależności od zużycia aktywatora, dla trzech wartości pH flotacji




Rys. 22. Wskaźnik oceny procesu flotacji blendy w zależności od zużycia aktywatora dla trzech wartości pH flotacji

Wartości $K_o$ obliczamy z następujących zależności:

$$K_o = \frac{J}{J(\alpha_t)} \tag{13}$$

$$J = \sqrt{\frac{\varepsilon \beta_{100}}{\beta_t}} \tag{14}$$

gdzie:

$J$ - jakość wzbogacania koncentratu w metal, %,

$\beta_t$ - zawartość metalu w czystym minerale użytecznym %,

$\beta_t$ = 67,09% (zawartość Zn w ZnS),

$J(\alpha)$ - przeciętna jakość wzbogacania w metal koncentratu, jako funkcja korelacyjna zawartości tego metalu w nadawie, $\alpha$%.

Tabela 3

Procentowy uzysk Zn/S w zależności od pH i zużycia $CuSO_4$ (całość koncentratu)

| | | Zużycie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g/Mg | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 50 | 150 | 350 | 550 | 750 | 1000 |
| pH | 8,5 | 89,50 | 93,43 | 92,11 | 93,57 | 92,10 | 93,91 |
| | 9,5 | 90,19 | 91,09 | 90,31 | 90,91 | 93,25 | 92,01 |
| | 10,5 | 87,43 | 88,77 | 88,15 | 92,27 | 92,40 | 93,34 |

Tabela 4

Procentowy uzysk Zn/S w zależności od pH i zużycia $CuSO_4$
I frakcja - po 10 min

| | | Zużycie $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g/Mg | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 50 | 150 | 350 | 550 | 750 | 1000 |
| pH | 8,5 | 35,15 | 47,33 | 89,47 | 84,54 | 88,26 | 90,97 |
| | 9,5 | 40,12 | 38,63 | 85,79 | 87,62 | 88,42 | 76,33 |
| | 10,5 | 43,16 | 45,54 | 73,99 | 82,65 | 86,55 | 90,78 |

Zastosowanie wskaźnika oceny procesu do interpretacji doświadczeń flotacyjnych prowadzonych w maszynce laboratoryjnej w warunkach odwzorowujących proces przemysłowy ułatwia ocenę wyników. Wykresy na rys. 22 umożliwiają odnalezienie warunków aktywacji najkorzystniejszych równocześnie dla jakości koncentratu i uzysku cynku. Wyniki flotacji sfalerytu wykonanych w obecności markazytu i innych składników rudy wykazują dużą zgodność z wynikami badań wykonanych z użyciem czystego sfalerytu i przedstawionych w poprzednich rozdziałach.

Najkorzystniejsze warunki flotacji obserwuje się dla pH aktywacji słabo alkalicznego. Możliwości flotacji w kwaśnym obszarze pH nie rozpatrywano ze względu na alkaliczny charakter rud, dla których prowadzono doświadczenia. Prawie równoległy przebieg krzywych zależności uzysku sfalerytu i



stosunku Zn do Fe w koncentracie od pH aktywacji na rys. 19 świadczy o tym, że zmiana pH aktywacji w znacznie mniejszym stopniu wpływa na flotowalność markazytu niż sfalerytu. Stanowi to jeszcze jeden dowód, że praktyka polegająca na korygowaniu selektywności rozdziału blenda-markazyt przez podnoszenie pH jest niekorzystna. Należy zaznaczyć, że doświadczenia prowadzono stosując stałe stężenie aktywatora i stały poziom pH flotacji = 9,25. W praktyce przemysłowej pH aktywacji jest równe pH flotacji.

Flotując mieszaninę sfalerytu z markazytem w takich właśnie warunkach przy zmiennym poziomie aktywacji uzyskano wyniki przedstawione na rys.20. Wyniki te potwierdzają, że ilość używanego aktywatora ma wpływ nie tylko na uzysk sfalerytu, ale również na zmianę selektywności jego flotacji w obecności markazytu.

Stwierdzono, że stosując niższe pH aktywacji i flotacji można osiągnąć dla takiego samego poziomu aktywacji lepszy uzysk i zmniejszanie zanieczyszczenia koncentratu blendowego markazytem; zanieczyszczenie to wyrażono na wykresach jako stosunek Zn do Fe.

Badania adsorpcyjne i flotacyjne prowadzone na czystych minerałach stanowią wskazówkę dla doświadczeń flotacyjnych prowadzonych na rudzie w warunkach bliskich przemysłowym. Dopiero na podstawie tych ostatnich można ustalić warunki zbliżone do optymalnych dla procesu przemysłowego. Flotację rudy w maszynce "Mechanobr" o poj. 3 $dm^3$ prowadzono odwzorowując proces selektywnej flotacji przemysłowej. Blendę flotowano w ciągu 25 min z odbiorem koncentratu w trzech frakcjach. Frakcjonowany odbiór koncentratu blendowego pozwala zorientować się w kinetyce procesu. Natomiast sumaryczna ilość koncentratu, odpowiadająca w warunkach przemysłowych flotacji surowej i kontrolnej, obrazuje wpływ różnych pH i aktywacji na całkowity uzysk Zn/S. Wyniki flotacji potwierdziły, że zarówno uzysk blendy cynkowej w sumarycznym koncentracie (tab. 3), jak i w koncentracie pierwszej frakcji (tab. 4) rosną w miarę zbliżania się alkaliczności zawiesiny flotacyjnej do obszaru neutralnego. Dla słabo alkalicznego obszaru pH = 8,5 nie obserwuje się już istotnego wpływu zwiększonego ponad 350 g/Mg dozowania siarczanu miedzi ani na kinetykę procesu flotacji, ani na całkowity uzysk cynku występującego w formie siarczkowej. Wyniki zestawione w tabelach wykazują, że przy prowadzeniu procesu w pH = 10,5 uzasadnione staje się zużycie siarczanu miedzi rzędu 750 g/Mg, z jakim spotykamy się w praktyce flotacyjnej.

Oceniając możliwość prowadzenia procesu flotacji blendy z zawiesiny słabo alkalicznej i przy oszczędnym zużyciu $CuSO_4$ stwierdzono, że obok uzysku Zn/S i kinetyki procesu poprawia ulega w tych warunkach czystość koncentratu. Ilustrują to wykresy przedstawione na rys. 21, z których można wywnioskować, że zaniżenie pH przy odpowiednim dozowaniu aktywatora nie tylko nie powoduje pogarszania rozdziału sfalerytu od towarzyszących minerałów, ale wręcz przeciwnie - pozwala uzyskać lepszą jakość koncentratu. Mechanizm tego zjawiska, przypisywanego przez Sutherlanda i Warka współ-

działaniu miedzi z jonami żelazowymi, cyjankowymi i węglanowymi, jest wykorzystywany w praktyce do prowadzenia flotacji z obniżonym pH [6] x).

Ażeby w interpretacji rezultatów badań uniezależnić się od wpływu jakości nadawy na wyniki flotacji, co można zaobserwować na rys. 21 dla dwóch próbek, w których zawartość Zn/S znacznie odbiegała od średniej, posłużono się wskaźnikiem oceny procesu wzbogacania $K_o$.

W przebadanym obszarze wskaźnik $K_o$ uzyskał najwyższą wartość dla pH= = 8,5, tj. najniższego pH, dla którego prowadzono próby na rudzie pobranej w Zakładzie Przeróbczym. Wyniki badań na czystych minerałach pozwalają przypuszczać, że dalsze obniżenie pH prowadziłoby do poprawy rezultatów flotacji. Stosując we flotacji blendy pH = 8,5 najwyższe wartości wskaźnika oceny procesu wzbogacania obserwuje się przy zużyciu aktywatora w granicach 350-600 g/Mg.

Optymalne zużycie siarczanu miedzi powinno, w warunkach niskiej alkaliczności zawiesiny flotacyjnej, mieścić się w granicach 400-500 g/Mg. Przedstawione wyniki opracowane zostały dla rudy uśrednionej wzbogacanej w procesie przemysłowym. Przyjęcie wniosków wynikających z badań do wdrożenia ich w warunkach przemysłowych nie budziło zatem większych zastrzeżeń. Poprawę wskaźników flotacji blendy przy obniżeniu pH i zmniejszaniu zużycia $CuSO_4$ obserwowano zarówno w badaniach prowadzonych na czystych minerałach, przy zagęszczeniu mętów 20 g/dm$^3$, jak i dla rudy uśrednionej o pełnym składzie minerałów towarzyszących blendzie i przy zagęszczeniu 400 g/dm$^3$. Można zatem stwierdzić, że obniżenie pH do 8 i zużycia $CuSO_4$ do 400 g/Mg będzie korzystne nawet w przypadku procesu prowadzonego bez surowo przestrzeganego uśredniania nadawy.

Podsumowując omówione wyniki, można stwierdzić, że:

1) Selektywność procesu flotacji sfalerytu w obecności markazytu zależy w obszarze alkalicznym od pH i od ilości dozowanego siarczanu miedzi.
2) Zmiana pH aktywacji i stężenia aktywatora ma większy wpływ na własności flotacyjne sfalerytu niż markazytu, a zatem optymalne warunki flotacji sfalerytu ze względu na uzysk i kinetykę procesu nieznacznie różnią się od optymalnych warunków ze względu na czystość koncentratu. Optymalizację procesu z uwzględnieniem wymienionych parametrów można prowadzić przez wyznaczenie obszaru, w którym wskaźnik oceny procesu $K_o$ osiąga wartość maksymalną.
3) Zużycie siarczanu miedzi i poziom pH mętów, stosowane w praktyce podczas selektywnej flotacji blendy z rudy zawierającej markazyt, wymagają istotnej korekty. Prowadząc flotację w obszarze słabo alkalicznym należy znaleźć odpowiedni dla niego zakres zużycia aktywatora odpowiadający maksimum wksaźnika oceny procesu wzbogacania $K_o$. Dla przebadanej rudy i poziomu pH zawiesiny flotacyjnej wynoszącego 8,5 optymalne zużycie siarczanu miedzi wynosi 400 g/Mg.

   Osiągane w tych warunkach uzysk Zn i jakość koncentratu nie były możliwe do uzyskania przy wyższych wartościach pH zawiesiny flotacyjnej.
4) Prowadzenie flotacji blendy w obniżonym pH pozwala na oszczędności przekraczające 30% aktualnego zużycia siarczanu miedzi. Warunkiem korzystnym byłoby wprowadzenie ciągłej kontroli pH i automatycznych dozowników siarczanu miedzi.

x) Wdrożenie flotacji w obniżonym pH prowadzone w 1975 r. pod kier. autora pracy dało w skali jednego zakładu oszczędności odczynników w wys. 8 mln zł/rok.



## 4.2. Badania możliwości podniesienia efektywności działania miedzi i ksantogenianu

Od początku bieżądego stulecia, gdy zastosowano powietrze do wynoszenia ziarn wzbogacanych minerałów, oferuje się ciągle nowe odczynniki flotacyjne [89]. Mimo tych ofert, niejednokrotnie uzasadnionych ekonomicznie, podstawowym aktywatorem dla sfalerytu pozostał siarczan miedzi, a zbieraczem ksantogeniany. Lepsza skuteczność działania innych zbieraczy tiolowych [8, 109] czy też innych aktywatorów, jak np. rtęci [101], nie znajduje uznania wobec względów komfortu pracy i ochrony środowiska. Nic nie wskazuje na to, by tradycyjny dla flotacji sfalerytu zestaw miedź - ksantogenian miał być zastąpiony w najbliższym czasie innymi odczynnikami. Wiele natomiast uwagi poświęca się możliwościom podniesienia efektywności działania ksantogenianu i miedzi oraz ich racjonalnemu zużyciu w procesie. W badaniach własnych, których część była publikowana [42, 44, 48], zajmowano się również tym zagadnieniem. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwości zwiększenia efektywności działania odczynników przez częściowe utlenienie ksantogenianu, wprowadzanie miedzi przez elektrochemiczne roztwarzanie czy intensywniejsze doprowadzenie tlenu do zawiesiny flotacyjnej.

### 4.2.1. Wpływ częściowego utlenienia ksantogenianu na flotację sfalerytu

W praktyce flotacyjnej rud metali nieżelaznych bardzo rzadko stosuje się dwuksantogen jako odrębny odczynnik zbierający dla siarczków, mimo iż wg wielu badaczy podnosi on efektywność hydrofobizacji tych minerałów.

Próby zastosowania dwuksantogenu jako zbieracza pomocniczego przeprowadzono w kilku zakładach przeróbczych w Związku Radzieckim [78, 79, 90, 112]. W wyniku zastosowania mieszaniny ksantogenian-dwuksantogen jako zbieracza minerałów siarczkowych cynku i ołowiu osiągano lepsze rezultaty niż w przypadku użycia samego ksantogenianu. Wysoka sprawność urządzeń do elektrochemicznego utleniania ksantogenianu, tania eksploatacja, prosta konstrukcja oraz znaczne podniesienie uzysku minerałów użytecznych przemawiają za celowością wprowadzenia częściowego utlenienia ksantogenianu do praktyki przemysłowej. W omawianych próbkach surowcem wyjściowym do częściowego utlenienia był ksantogenian butylowy lub mieszanina jego z ksantoge-

nianem etylowym. Dlatego celowe wydawało się sprawdzenie dla rud krajowych możliwości zastosowania mieszaniny ksantogenianu z dwuksantogenem etylowym.

Flotacje prowadzono w maszynce typu pneumomechanicznego produkcji IMN w komorze o pojemności 1,5 $dm^3$.

Rudę do doświadczeń pobierano z taśmy po procesie wstępnego wzbogacania w płuczce DISA. Pobraną rudę suszono, kruszono poniżej 5 mm, wydzielano klasę ziarnową - 5 + 1 mm, uśredniano i dzielono na próbki po 600 g. Tak przygotowane próbki były przechowywane i przed samym doświadczeniem flotacyjnym poddawane mieleniu.

Warunki wszystkich doświadczeń flotacyjnych były jednakowe [48]; zmianie ulegała jedynie ilość mieszaniny zbieracza. Doświadczenie planowano w układzie dwuczynnikowym [114], w którym czynnikami zmiennymi było zużycie ksantogenianu etylowego ($X_1$) i dwuksantogenu ($X_2$), a parametrem optymalizowanym uzysk cynku (y). Badania przeprowadzono w trzech seriach. Na podstawie wyników pierwszej serii flotacji wyliczono warunki drugiej serii, dla tzw. marszu po maksymalnym gradiencie.

Zużycie zbieracza odpowiadające maksymalnemu uzyskowi w drugiej serii flotacji przyjęto za zbliżone do warunków optymalnych. Trzecia seria doświadczeń posłużyła do opisania powierzchni uzysku w obszarze maksimum. Opisu powierzchni w obszarze prawie stacjonarnym odpowiadającym maksymalnemu uzyskowi dokonano za pomocą równania drugiego stopnia [86].

Dla otrzymania równania zaplanowano doświadczenie w układzie rotatabilnym, wokół punktu maksymalnego uzysku, który wyznaczono w drugiej serii flotacji.

Równanie drugiego stopnia, opisujące powierzchnię będącą graficzną ilustrację zależności uzysku od zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu, ma postać:

$$y = a_o + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 \qquad (15)$$

Wyliczone współczynniki równania zestawiono w tabeli 5. Współczynniki wyliczono dla równań opisujących: całkowity uzysk cynku, uzysk cynku siarczkowego i stosunek cynku do żelaza w koncentracie cynkowym.

Przyrównując do zera pochodne cząstkowe równania (15) znajdujemy wartości $X_1$ i $X_2$ odpowiadające maksymalnemu uzyskowi. Wynoszą one:

$X_1$ = 338,6 g/Mg  $X_2$ = 34,3 g/Mg  dla uzysku Zn całkowitego,

$X_1$ = 348,4 g/Mg  $X_2$ = 33,45 g/Mg  dla uzysku Zn siarczkowego.

Maksymalny uzysk cynku w koncentracie blendowym wyliczony z równania (15) dla tych wartości $x_1$ i $x_2$ wynosił:

82,07% dla cynku całkowitego,

95,54% dla cynku siarczkowego.

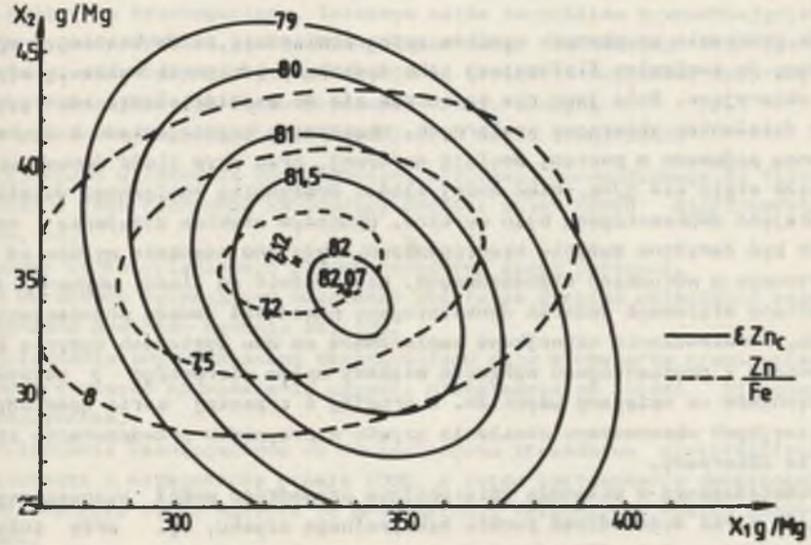


Tabela 5

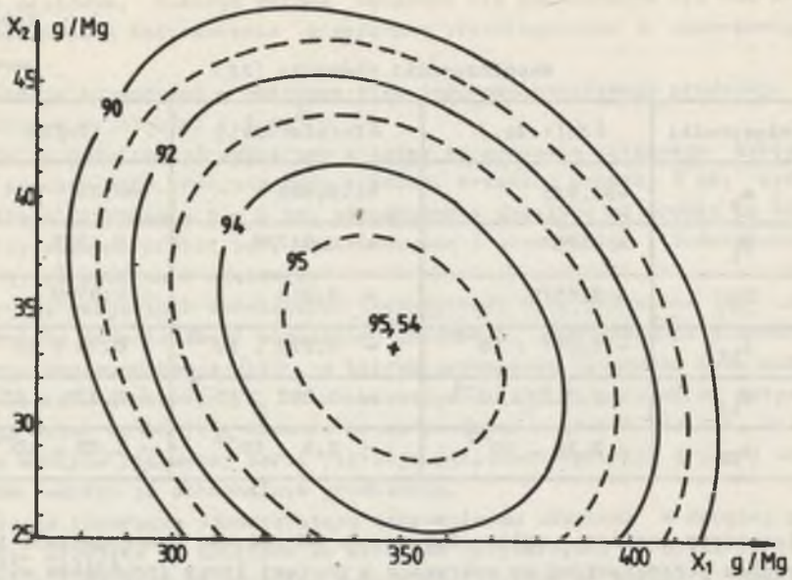
Współczynniki równania (15)

| Współczynniki | εZn(całk.) | εZn(siarczk.) | Zn/Fe |
|---|---|---|---|
| $a_o$ | -92,845 | -119,845 | +44,24 |
| $a_1$ | + 0,764 | + 0,94775 | - 0,1315 |
| $a_2$ | + 2,6575 | + 3,014 | - 0,8720 |
| $a_{12}$ | $- 3,087 \cdot 10^{-3}$ | $- 3,275 \cdot 10^{-3}$ | $- 6,75 \cdot 10^{-4}$ |
| $a_{11}$ | $- 9,7187 \cdot 10^{-4}$ | $- 1,203 \cdot 10^{-3}$ | $+ 2,375 \cdot 10^{-4}$ |
| $a_{22}$ | $- 2,35 \cdot 10^{-2}$ | $- 2,8 \cdot 10^{-2}$ | $+ 1,53 \cdot 10^{-2}$ |

Ilustrację graficzną zależności uzysku od zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu przedstawiono na wykresach w postaci linii izouzysków wyliczonych z równania (15). Na rys. 23 wykreślono izolinie dla uzysku cynku całkowitego i stosunku cynku do żelaza w koncentracie, a na rys. 24 dla uzysku cynku siarczkowego.




Rys. 23. Izolinie uzysku cynku całkowitego i stosunku zawartości cynku do żelaza w koncentracie blendowym w funkcji zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu




Rys. 24. Izolinie uzysku cynku siarczkowego w koncentracie blendowym w funkcji zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu

Na wykresach przedstawiono obszar zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu, w którym dane wyliczone z równania wykazują zgodność z doświadczalnymi.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić,że dwuksantogen wprowadzany do zawiesiny flotacyjnej jako dodatkowy odczynnik wykazuje własności zbierające. Rola jego nie ogranicza się do współdziałania identycznego z działaniem zbieraczy apolarnych. Mieszaninę ksantogenianu z dwuksantogenem podawano w postaci emulsji naftowej, przy czym ilość dozowania nafty była stała 114 g/Mg. Mimo dużej ilości odczynnika apolarnego działanie zbierające dwuksantogenu było wyraźne. Ubocznym efektem działania nafty mogło być zawyżone zużycie ksantogenianu. Było ono znacznie wyższe od wyznaczonego w warunkach standardowych. Niezależnie od ilości używanego ksantogenianu etylowego dodatek dwuksantogenu powodował zawsze podniesienie uzysku. Doświadczenie czynnikowe zaplanowane na dwu poziomach zużycia ksantogenianu i dwuksantogenu wykazało większy wpływ pierwszego z używanych odczynników na osiągany uzysk Zn. W drugiej i trzeciej serii doświadczeń flotacyjnych obserwowano obniżenie uzysku w przypadku przedozowania któregoś ze zbieraczy.

Doświadczenie w układzie rotatabilnym prowadzono wokół wyznaczonego w drugiej serii doświadczeń punktu maksymalnego uzysku, tj. przy zużyciu ksantogenianu $X_1$ = 360 g/Mg i dwuksantogenu $X_2$ = 40 g/Mg. Przy optymalnym dla uzysku zużyciu zbieraczy stosunek cynku do żelaza w koncentracie



blendowym osiągał najniższą wartość. Najkorzystniejszy dla uzysku dodatek dwuksantogenu etylowego do ksantogenianu wynosi ok. 10%. Wynik ten jest zgodny z publikowanymi danymi o próbach przemysłowych, w których stosowano ksantogenian butylowy poddawany elektrolitycznemu utlenieniu,przy czym stopień utlenienia wynosił 8-10%.

Izolinie uzysku posiadają nieco odmienny kształt od izolinii stosunku zawartości Zn do Fe w koncentracie blendowym. Maksimum uzysku i minimum selektywności występują przy takim samym składzie zbieraczy, przy czym elipsy opisujące selektywność (stosunek Zn/Fe) są bardziej spłaszczone w osi $X_2$. Można zatem stwierdzić, że czysty ksantogenian jest selektywniejszym zbieraczem od mieszaniny z dwuksantogenem.

Przemysłowe zastosowanie dwuksantogenu powinno być więc w pierwszej fazie ograniczone do flotacji surowej. Dla flotacji czyszczącej korzystniejszym zbieraczem ze względu na selektywność może być ksantogenian z dodatkiem dwuksantogenu mniejszym od 10%, a nawet sam nieutleniony ksantogenian etylowy. Częściowe utlenienie ksantogenianu podawanego do zawiesiny flotacyjnej powoduje podniesienie uzysku minerałów siarczkowych. Cynk występujący w formach utlenionych przechodził po zastosowaniu dwuksantogenu etylowego do koncentratu blendowego w ilościach nieznacznych.

Przedmiotem badań było podniesienie uzysku w standardowych warunkach laboratoryjnych flotacji blendy, a więc przy zachowaniu stałego czasu odbioru koncentratu. Stosując dwuksantogen można w krótszym czasie osiągnąć taki sam uzysk jak w czasie standardowym, przy zastosowaniu jako zbieracza wyłącznie ksantogenianu. Istotnym zatem czynnikiem przemawiającym za zastosowaniem w skali przemysłowej częściowego utlenienia ksantogenianu etylowego może być nie tyle podniesienie uzysku co możliwość poprawy kinetyki flotacji i w efekcie skrócenie frontu maszyn.

W podsumowaniu osiągniętych rezultatów można stwierdzić:

1) Częściowe utlenienie ksantogenianu etylowego wprowadzonego do flotacji blendy jako odczynnik zbierający podnosi uzysk cynku siarczkowego o ok. 3%.
   Uzysk cynku utlenionego pozostaje na tym samym poziomie.
2) W warunkach optymalnego dozowania zbieracza stopień utlenienia ksantogenianu powinien wynosić ok. 10%.
3) Utlenienie 10% podawanego ksantogenianu daje w obszarze prawie stacjonarnym zawsze podniesienie uzysku; niezależnie od ilości stosowanego odczynnika.
4) Utlenienie ksantogenianu do dwuksantogenu prowadzone elektrolitycznie zachodzi z wydajnością prawie 100%, a zatem zastosowanie dwuksantogenu nieznacznie tylko wpłynie na podniesienie całkowitego kosztu odczynników.
5) Działanie zbierające dwuksantogenu różni się od działania emulsji apolarnej nafty, przy czym dwuksantogen wykazuje dla rozdziału cynku od żelaza mniejszą selektywność niż ksantogenian.

4.2.2. Aktywacja blendy przez anodowe roztwarzanie miedzi

Uwodniony siarczan miedziowy jest uniwersalnym aktywatorem ze względu na skuteczność i stosunkowo niski koszt. Jednakże jest on najdroższym spośród odczynników flotacji blendy. Stanowi to przyczynę ciągłych poszukiwań nowych sposobów aktywacji. Wśród interesujących rozwiązań na uwagę zasługuje propozycja zastępienia siarczanu miedzi jonami anodowo roztwarzanego metalu [7]. W badaniach własnych zweryfikowano możliwość zastosowania tej metody do flotacji blendy ze złóż krajowych. W pierwszym etapie przeprowadzono badania warunków anodowego roztwarzania miedzi w alkalicznej zawiesinie flotacyjnej rudy cynkowo-ołowiowej. Roztwarzanie miedzi w środowisku alkalicznym przebiega z równoczesnym wytworzeniem w roztworze różnorodnych, istotnych dla procesu aktywacji form zhydrolizowanej miedzi. Podstawowe reakcje zachodzące na anodzie miedziowej w alkalicznym roztworze wodnym można zapisać [3, 50, 99]:

$$2\,Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e$$

$$E = 0{,}471 - 0{,}059\ pH$$

$$Cu + 2OH^- = Cu(OH)_2 + 2e$$

$$E = 0{,}609 + 0{,}0295 \log [Cu(OH)_2 aq] - 0{,}059\ pH$$

$$Cu_2O + H_2O + 2\,OH^- = 2\,Cu(OH)_2 + 2e$$

$$E = 0{,}747 + 0{,}059 \log [Cu(OH)_2 aq] - 0{,}059\ pH$$

Równocześnie na anodzie dosyć obficie wydziela się tlen.

Ponieważ w zawiesinie flotacyjnej występują jony $SO_3^{2-}$ i $CO_3^{2-}$, w obszarze przyanodowym mogą również powstawać podczas roztwarzania miedzi w tym środowisku pewne ilości zasadowych soli miedzi, np. w reakcjach:

$$3\,Cu + 2H_2O + 2CO_3^{2-} = Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 2H^+ + 6e$$

$$E = -\,0{,}1446 - 0{,}0195\ pH - 0{,}0195 \log [CO_3^{2-}]$$

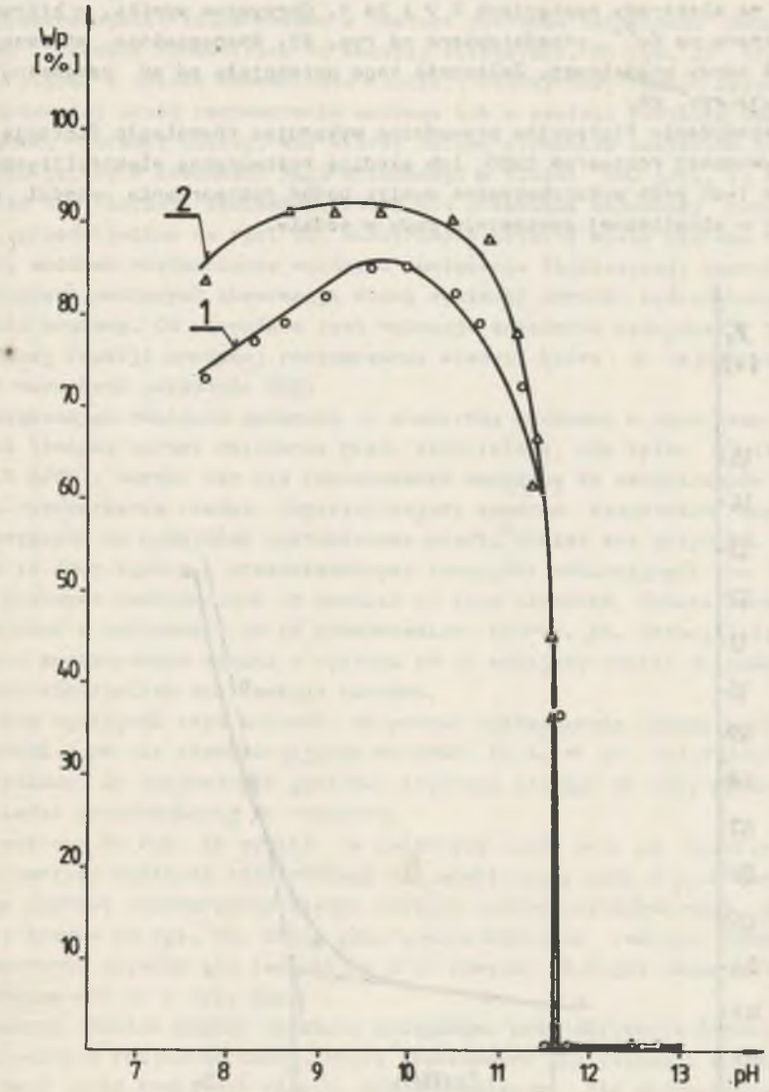
$$2Cu + 2H_2O + CO_3^{2-} = Cu_2(OH)_2\,CO_3 + 2H^+ + 4e$$

$$E = 0{,}251 - 0{,}0296\ pH - 0{,}0148 \log [CO_3^{2-}]$$

Spośród istotnych czynników, które możemy regulować w szerokim zakresie, wymienić można pH środowiska oraz wydajność prądową anodowego roztwarzania. Dwa te czynniki, współzależne od siebie, mogą mieć znaczny wpływ na prowadzenie procesu roztwarzania w optymalnych ekonomicznie warunkach.

Wykonując pomiary roztwarzania miedzi przy różnym pH i przy zmiennych potencjałach anody dobrano najkorzystniejsze warunki dla przechodzenia mie-



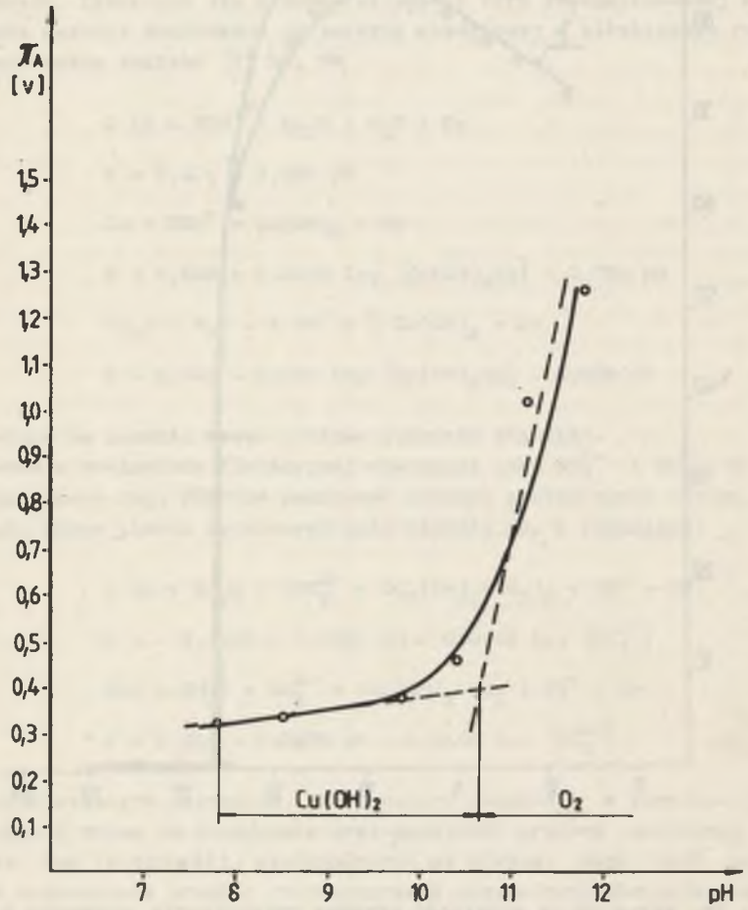



Rys. 25. Wpływ pH na wydajność prądową roztwarzania anodowego miedzi
1 - napięcie elektrolizy 2 V, 2 - napięcie elektrolizy 24 V

dzi do zawiesiny flotacyjnej podczas flotacji blendy w środowisku alkalicznym.

Wpływ pH na wydajność prądową (Wp) roztwarzania anody badano przy podawanych na elektrody napięciach 2 V i 24 V. Otrzymane wyniki, w których Wp przeliczano na $Cu^{2+}$, przedstawiono na rys. 25. Równocześnie mierzono potencjał anody miedziowej. Zależność tego potencjału od pH zawiesiny rudy ilustruje rys. 26.

Doświadczenia flotacyjne prowadzono wykonując równoległe flotacje blendy aktywowanej roztworem $CuSO_4$ lub miedzią roztworzoną elektrolitycznie. Podczas tych prób wykorzystywano wyniki badań roztwarzania miedzi metalicznej w alkalicznej zawiesinie rudy w wodzie.




Rys. 26. Zależność potencjału roztwarzanej anody miedziowej od pH zawiesiny



W badaniach posługiwano się maszynką flotacyjną typu pneumomechanicznego produkcji IMN z komorą o pojemności 0,75 $dm^3$. Szczegółowy opis metodyki prowadzenia doświadczeń flotacyjnych podano w sprawozdaniu z pracy [40] wykonanej dla ZB i PM "CUPRUM" we Wrocławiu.

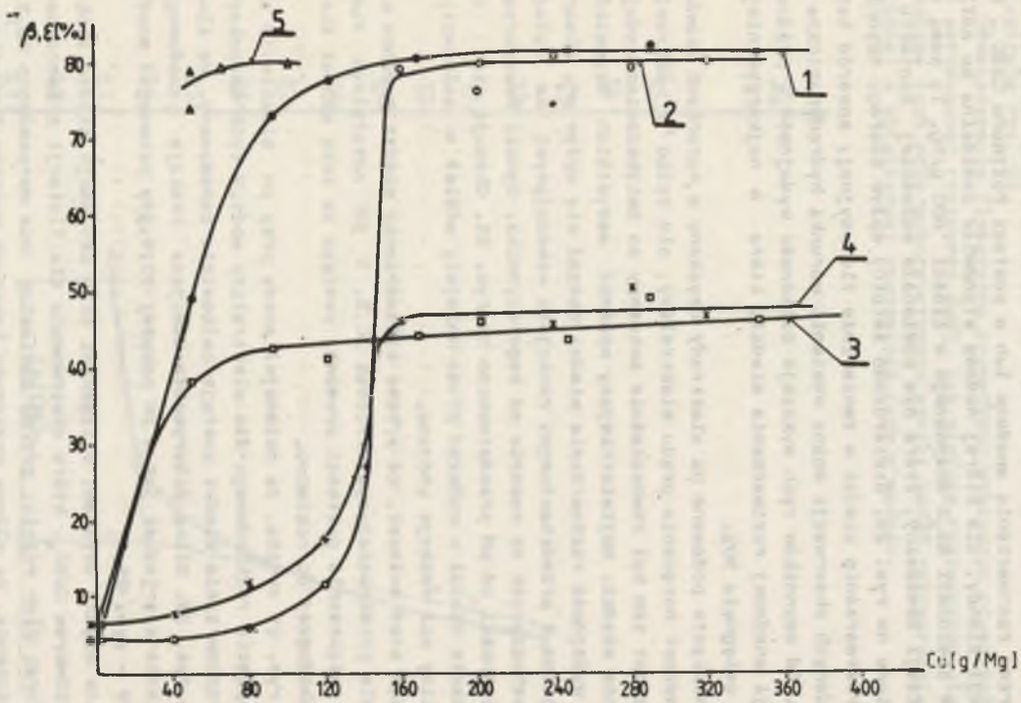
Uzyskane wyniki zilustrowano w postaci wykresów zależności osiąganego uzysku i jakości koncentratu od zużycia aktywatora. Na rys. 27 przedstawiono uzyski i jakość koncentratu flotacji blendy przy różnym zużyciu miedzi dozowanej przez roztwarzanie anodowe lub w postaci roztworu $CuSO_4$. Są to wyniki flotacji blendy, dla której nadawę stanowiła zawiesina po odflotowaniu galeny w obecności $Na_2S$ dozowanego w ilości 600 g/Mg. Tę samą zależność dla flotacji zawiesiny, która nie posiadała wcześniej kontaktu z $Na_2S$, przedstawiono na rys. 28. Stwierdzono istotny wpływ szeregu czynników na anodowe roztwarzanie miedzi w zawiesinie flotacyjnej; spośród bardzo ważnych poddanych obserwacji można wymienić warunki hydrodynamiczne i gęstość prądową. Od czynników tych wykazuje zależność wydajność prądowa pożądanej reakcji anodowej roztwarzania miedzi, która w najkorzystniejszych warunkach osiągnęła 90%.

Zwiększając napięcie podawane na elektrody uzyskano w warunkach doświadczenia liniowy wzrost natężenia prądu elektrolizy, ale tylko w zakresie do 1,5 $A/dm^2$. Wzrost ten był równocześnie związany ze zwiększeniem wydajności roztwarzania miedzi. Najistotniejszy spośród wszystkich czynników wpływających na wydajność roztwarzania miedzi okazał się wpływ pH. Obserwacja ta jest zgodna z przedstawionymi reakcjami wskazującymi na zależność procesów zachodzących na anodzie od tego czynnika. Wyniki roztwarzania miedzi w zależności od pH przedstawiono na rys. 25. Okazuje się, że reakcja roztwarzania miedzi w wyższym pH ma mniejszy udział w całkowitym prądzie elektrolizy niż reakcje uboczne.

Można wyciągnąć stąd wniosek, że proces roztwarzania miedzi powinno się prowadzić w pH nie przekraczającym wartości 10,5. W pH naturalnym rudy stwierdzono, że zwiększenie gęstości prądowej pociąga za sobą wzrost ilości miedzi przechodzącej do roztworu.

Z wykresu na rys. 26 wynika, że potencjał anody przy pH bliskim 12 osiąga wartość napięcia rozkładowego dla elektrolizy wody. W tych warunkach proces anodowy roztwarzania miedzi zostaje całkowicie zahamowany, co ilustrują krzywe na rys. 25. Silna polaryzacja hamująca reakcję anodowego roztwarzania pojawia się jednak już w pH powyżej 10,5, gdy potencjał anody przekracza 400 mV - rys. 26.

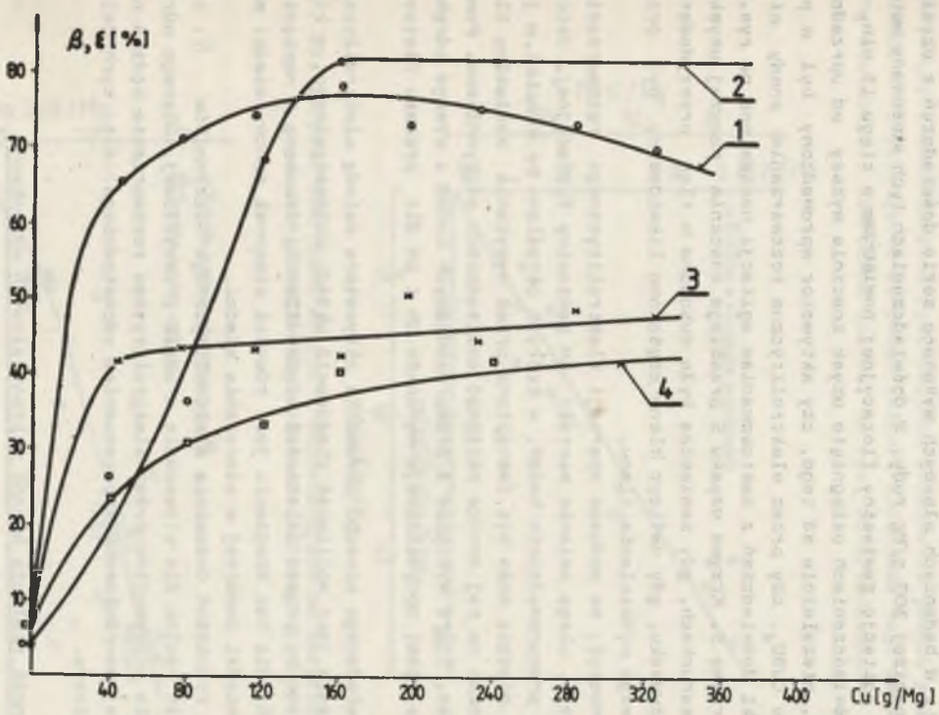
Znaczne różnice między uzyskami osiąganymi przy aktywacji miedzą elektrolityczną a roztworem $CuSO_4$, które obserwowano dla flotacji z zastosowaniem $Na_2S$ oraz brak tych różnic, gdy do zawiesiny nie wprowadzono $Na_2S$, nasuwają przypuszczenie, że główną przyczyną lepszych wyników flotacji przy aktywacji miedzią elektroliczną jest reakcja uboczna wydzielania tlenu na anodzie miedziowej.




Rys. 27. Zależność uzysku i jakości koncentratu blendy cynkowej od zużycia Cu w obecności $Na_2S$ podanego do flotacji galeny

1 - uzysk (ε) dla Cu podawanej przez elektrochemiczne roztwarzanie, 2 - uzysk (ε) dla Cu podawanej w postaci roztworu $CuSO_4$, 3 - jakość (β) dla Cu podawanej przez elektrochemiczne roztwarzanie, 4 - jakość (β) dla Cu podawanej w postaci $CuSO_4$, 5 - uzysk (ε) dla Cu podawanej w postaci $CuSO_4$ w wyniku elektrochemicznego roztwarzania przy wcześniejszej 15 minutowej agitacji






Rys. 28. Zależność uzysku i jakości koncentratu blendy cynkowej od zużycia Cu bez stosowania $Na_2S$ do flotacji galeny

1 - uzysk (ε) dla Cu podawanej przez elektrochemiczne roztwarzanie, 2 - uzysk (ε) dla Cu podawanej w postaci roztworu $CuSO_4$, 3 - jakość (β) dla Cu podawanej przez elektrochemiczne roztwarzanie, 4 - jakość (β) dla Cu podawanej w postaci roztworu $CuSO_4$

Interpretacja podawana przez Banerji [7] wydawała się mało przekonująca, bowiem w identycznych warunkach odczynnikowych jony miedziowe nie różnią się potencjałem chemicznym w zależności od historii swojego powstawania. Nie można natomiast wykluczyć różnicy w strukturze wodorotlenku miedzi, otrzymywanego na drodze elektrochemicznej i chemicznej podobnie do takich różnic obserwowanych dla aluminium [17] i żelaza [13].

Aktywna rola tlenu wydzielanego podczas elektrolizy w procesie flotacji została potwierdzona w literaturze ostatnich lat dotyczącej tego problemu [21, 84]. W badaniach własnych wykonano serię doświadczeń z użyciem aktywatora - poniżej 300 g/Mg rudy. W doświadczeniach tych stosowano wstępną intensywną agitację zawiesiny flotacyjnej powietrzem w ciągu 15 min. We wszystkich doświadczeniach osiągnięto uzysk znacznie wyższy od uprzednio obserwowanego, niezależnie od tego, czy aktywator wprowadzony był w postaci roztworu $CuSO_4$, czy przez elektrolityczne roztwarzanie anody miedziowej. Wyniki doświadczeń z zastosowaniem agitacji naniesiono na rys.27 i oznaczono krzywą 5. Krzywa uzysku 5 przebiega znacznie powyżej uzysków osiąganych w warunkach, gdy zawiesina była zubożona w tlen przez dodatek $Na_2S$ i dla przypadku, gdy deficyt tlenu częściowo likwidowany był przez reakcję anodowego wydzielania tlenu.

Należy zaznaczyć, że podczas operacji elektrolitycznego roztwarzania, a także agitacji, ulega zmianie wartość pH zawiesiny flotacyjnej. Istotne wydaje się przeprowadzenie badań, w których określono by stopień, w jakim aktywacja miedzią może być zastąpiona przez wysycanie zawiesiny tlenem i jakie można na tej drodze osiągnąć oszczędności odczynnikowe. Ponadto zagadnieniem, które wynikało z przeprowadzonych badań i wymaga odrębnego opracowania, jest optymalizacja warunków Eh i pH dla procesu flotacji blendy.

Zaletą przebadanego sposobu podawania aktywatora metodą elektrolitycznego roztwarzania jest możliwość zbudowania układu automatycznego, w którym wykorzystano by proste zależności między ilością dozowaną a napięciem na elektrodach. Nie bez znaczenia jest również stosunek cenowy miedzi metalicznej do miedzi zawartej w siarczanie miedzi.

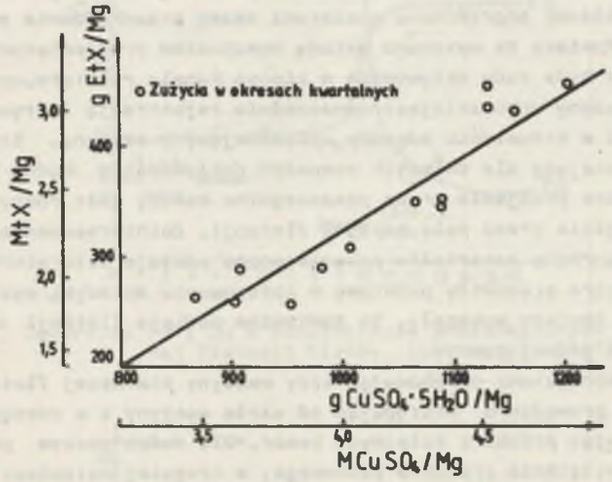
Propozycje rozwiązań dozowania elektrolitycznego odczynników [7, 18] wydają się mało realne dla stosowania w skali przemysłowej. Dlatego wdrożenie dozowania odczynników przez elektrolityczne roztwarzanie będzie najprawdopodobniej uwarunkowane dopracowaniem odpowiedniego dla tych celów typu elektrolizera.

### 4.3. Selektywność flotacji blendy w przemysłowych warunkach dozowania odczynników

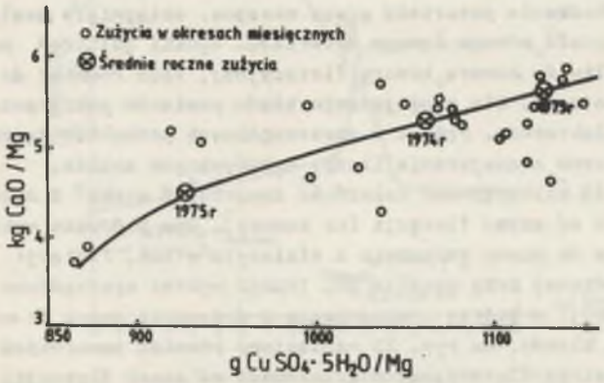
Dla dwóch zakładów przemysłowych wykonywano w okresie kilku lat zestawienia zużycia odczynników do flotacji blendy i zawartości metalu w koncentracie i odpadach.



Stwierdzono, że zależności między zużyciem zbieracza i aktywatora a ilością dozowanego wapna zestawione w okresach kwartalnych wykazują zgodność z opisanymi wcześniej wynikami badań laboratoryjnych. W okresie zwiększonego zużycia wapna obserwuje się równoczesny wzrost zużycia ksantogenianu i siarczanu miedzi. Między ilościami zbieracza i aktywatora wprowadzanymi do flotacji stwierdzono zależność liniową, przy czym dla skali molowej współczynnik nachylenia prostej wynosi 1. Prosta, ilustrująca tę zależność, przedstawiona na rys. 29, nie przechodzi jednak przez początek układu. Interpolacja do zerowego zużycia zbieracza daje wartość ok. 1,8 M/Mg dla zużycia siarczanu miedzi. Na rys. 30 przedstawiono wielkości zu-




Rys. 29. Zużycie siarczanu miedzi i odpowiadające mu zużycie ksantogenianu w przemysłowym procesie flotacji blendy




Rys. 30. Zużycie siarczanu miedzi i odpowiadające mu zużycie wapna. Zestawienia miesięczne i roczne

życia aktywatora w funkcji ilości dozowanego wapna. Dane dobierano parami dla okresów miesięcznych, kwartalnych lub rocznych w latach 1973-1975. Analiza prostych zilustrowanych na obu rysunkach wykazała współczynniki korelacji w granicach 0,75-0,90. Punkty odpowiadające średnim rocznym zużyciom idealnie leżą na prostej.

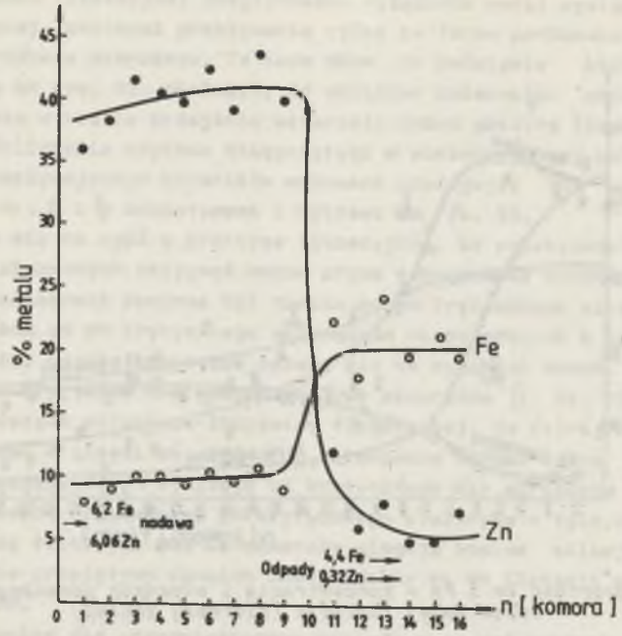
W latach następnych (po 1975 r.) w zakładzie flotacji wycofano całkowicie wapno z pierwszej flotacji blendy, uzyskując dzięki temu oszczędności zbieracza i aktywatora sięgające w skali rocznej 8 mln zł. Należy zaznaczyć, że obniżenie pH flotacji nie wpłynęło na selektywność rozdziału blenda - markazyt.

Obserwacje wynoszenia blendy do produktu pianowego w maszynach pierwszej flotacji blendy poprzedzono pomiarami czasu przechodzenia zawiesiny przez maszynę. Pomiary te wykonano metodą znaczników promieniotwórczych. Znacznik, którym była ruda aktywowana w zimnym kanale reaktora, wprowadzono na wlocie maszyny uruchamiając równocześnie rejestrację aktywności w kilku komorach i w strumieniu odpadów opuszczających maszynę. Stwierdzono, iż z wystarczającą dla dalszych rozważań dokładnością można przyjąć, że sumaryczny czas przejścia przez poszczególne komory jest równy średniemu czasowi przejścia przez całą maszynę flotacji. Zainteresowanym znacznikowymi pomiarami ruchu materiałów polecić można pozycje literaturowe [32, 49, 57, 122], które stanowiły podstawę w opracowaniu metodyki wyznaczania czasu flotacji. Pomiary wykazały, że zawiesina podlega flotacji w każdej komorze w czasie jednej minuty.

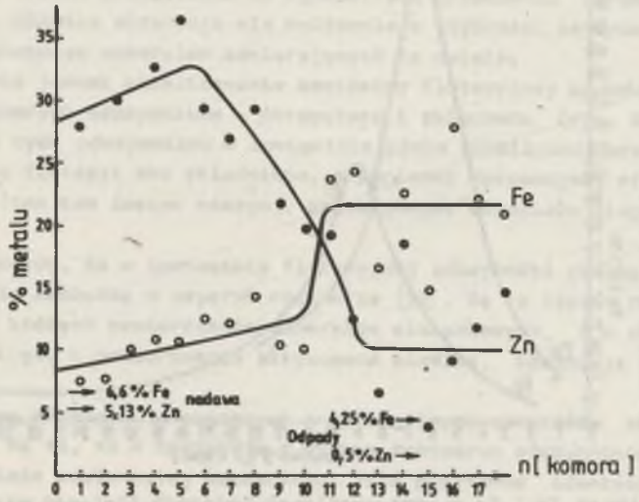
Wynik ten wykorzystano opróbowując trzy maszyny pierwszej flotacji blendy. Opróbowanie prowadzono postępując od czoła maszyny i w odstępach minutowych pobierając próbki z kolejnych komór. Dla dwóch maszyn prowadzono opróbowanie wyłącznie produktu pianowego, w trzeciej natomiast pobierano równocześnie produkt pianowy i zawiesinę z głębi komory. Traktując zawiesinę z poprzedzającej komory jako nadawę, a zawiesinę z głębi danej komory jako odpad, wyliczono uzyski Zn i Fe w poszczególnych komorach. Znając czas przechodzenia materiału przez maszynę, osiągnięto możliwość pobierania prób stale z tego samego materiału. Wyniki obliczeń można było odnosić nie tylko do numeru komory flotacyjnej, lecz również do rzeczywistego czasu flotacji. Dla zmniejszenia błędu pomiarów pobieranie próbek powtarzano wielokrotnie. Próbki z poszczególnych próbobrań łączono, co pozwoliło na znaczne zmniejszenie liczby wykonywanych analiz.

Na rys. 31-33 zilustrowano zależność zawartości cynku i żelaza w produkcie pianowym od czasu flotacji (nr komory). Dwa pierwsze wykresy obrazują wynoszenie do piany markazytu i sfalerytu w tzw. flotacji selektywnej, tj. prowadzonej przy wysokim pH. Trzeci wykres sporządzono dla flotacji kolektywnej, w której zrezygnowano z dozowania wapna do maszyny pierwszej flotacji blendy. Na rys. 33 naniesiono również zawartości cynku i żelaza w zawiesinie flotacyjnej w zależności od czasu flotacji.

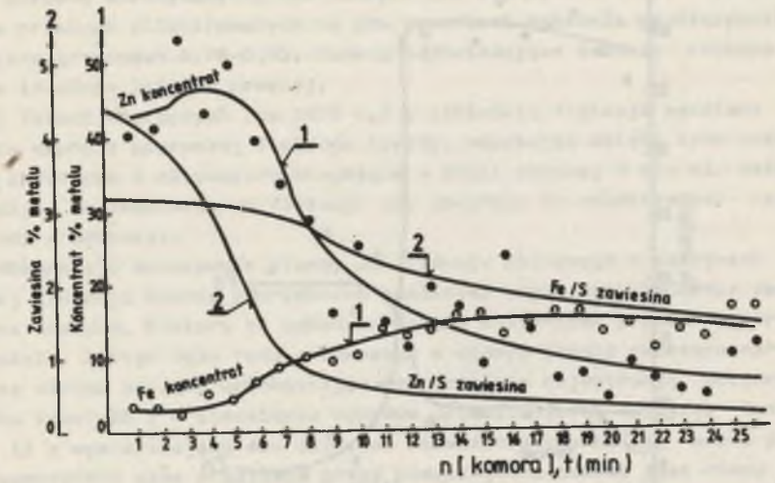




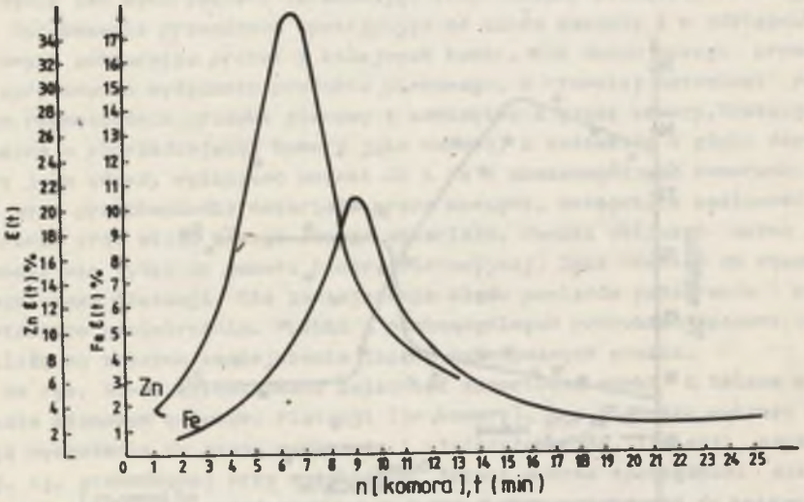

Rys. 31. Zawartość Fe i Zn w koncentracie poszczególnych komór selektywnej flotacji blendy (pierwszy zakład)




Rys. 32. Zawartość Fe i Zn w koncentracie poszczególnych komór selektywnej flotacji blendy (drugi zakład)




Rys. 33. Zawartość Zn i Fe w koncentracie i odpadach poszczególnych komór kolektywnej flotacji (pierwszy zakład)




Rys. 34. Uzysk Zn i Fe w poszczególnych komorach flotacji kolektywnej zależność uzysku od czasu



W zawiesinie flotacyjnej uwzględniono wyłącznie metal występujący w formie siarczkowej, ponieważ praktycznie tylko ta forma poddawana jest wynoszeniu do produktu pianowego. Te same dane, na podstawie których wykreślono krzywe na rys. 33, posłużyły do obliczań zależności zmiany uzysku cynku i żelaza w czasie przejścia materiału przez maszynę flotacji blendy (rys. 34). Obliczenia uzysków osiągniętych w poszczególnych kolejnych komorach z przepływającego materiału wykonano posługując się uśrednionymi wartościami $\alpha$, $\beta$ i $\gamma$ odczytanymi z wykresu na rys. 33.

Przyjmuje się na ogół w praktyce flotacyjnej, że selektywny rozdział minerałów siarczkowych osiągnąć można przez odpowiednie zalkalizowanie zawiesiny. Alkaliczność powinna być niższa od pH krytycznego minerału flotującego i wyższa od pH krytycznego składników niepożądanych w koncentracie. Takie statyczne ujęcie praktyków opiera się na wynikach badań, w których podaje się pH krytyczne dla poszczególnych minerałów [1, 51, 75].

W rzeczywistych warunkach zawiesiny flotacyjnej, do której wprowadzono siarczan miedzi w ilości ok. 800 g/Mg, stosowane ilości wapna nie są w stanie doprowadzić do pH wyższego od krytycznego dla markazytu czy pirytu a równocześnie niższego od pH krytycznego sfalerytu o tyle, by zapewnić jego efektywną flotację. Oba te minerały ulegają bowiem silnej aktywacji i przy ogólnie przyjętych dawkach $CuSO_4$ zdolne są do flotacji w pH znacznie powyżej 10.

Potwierdzeniem dla przedstawionego poglądu mogą być wykresy na rys. 31-33 przedstawiające zawartość cynku i żelaza w produkcie pianowym maszyn flotacyjnych w przypadku, gdy zastosowano wapno do depresowania markazytu (rys. 31 i 32) oraz we flotacji prowadzonej bez wapna (rys. 33). We wszystkich trzech przypadkach do koncentratu przechodzi zarówno cynk, jak i żelazo. Różnice obserwuje się wyłącznie w szybkości pojawienia się w produkcie pianowym minerałów zawierających te metale.

Równocześnie jednak alkalizowanie zawiesiny flotacyjnej ma znaczny wpływ na ilość zużywanych odczynników - aktywatora i zbierasza (rys. 29 i 30). Przedozowanie tych odczynników w zawiesinie słabo alkalicznej prowadzi do przyspieszenia flotacji obu składników, a ponieważ dysponujemy stałym czasem flotacji (ten sam zestaw maszyn), selektywność rozdziału ulega pogorszeniu.

Istnieją dowody, że w zawiesinie flotacyjnej odczynniki podlegają reakcjom, które nie zachodzą w czystym roztworze [56]. Są to typowe reakcje katalityczne, w których powierzchnie minerałów siarczkowych, a w przypadku sfalerytu i pirytu - powierzchnie aktywowane miedzią, spełniają rolę katalizatora.

Podobieństwo własności chemicznych poszczególnych minerałów siarczkowych wskazuje na to, że w kontakcie z wodnym roztworem odczynników flotacyjnych na świeżo odsłoniętej powierzchni mogą powstawać identyczne produkty reakcji. W rezultacie w warunkach równowagowych powierzchnia aktywowanej miedzią blendy posiada identyczne własności flotacyjne jak markazyt, minerały miedzi czy galena. Tezę taką potwierdzają zarówno analiza termo-

dynamiczna układów minerał - woda, jak i doświadczalnie stwierdzone produkty reakcji zachodzących na powierzchni minerałów. Z pomiarów własnych wiadomo, że warstwy adsorpcyjne tworzą się na powierzchni minerałów wolno i do pełnej równowagi w układzie dochodzi w czasach znacznie przekraczających praktycznie stosowane czasy flotacji. Można zatem przypuszczać, że nie tyle rodzaj powstających na powierzchni związków, ile różnice w szybkości ich tworzenia są czynnikiem umożliwiającym rozdział blendy i markazytu w procesie selektywnej flotacji blendy.

Ilustrację powyższych rozważań może być wykres na rys. 34, z którego wynika, że w warunkach obserwowanej flotacji blendy osiąga ona własności hydrofobowe ($\varepsilon(t)max$) w czasie ok. 6 min, gdy dla markazytu czas ten wynosi 9 min. We wszystkich badanych przypadkach flotacji różniących się alkalicznością zawiesiny, zużyciem odczynników i czasem flotacji stwierdzono selektywność flotacji polegającą wyłącznie na różnicach w czasie potrzebnym na wyniesienie minerałów do produktu pianowego.

W krajowych zakładach flotacji blendy cynkowej koncentrat o zawartości powyżej 50% Zn uzyskuje się kierując koncentrat z pierwszej flotacji blendy do tzw. flotacji czyszczącej. W stadium czyszczenia stosuje się znacznie podniesione pH i dodatkowe ilości aktywatora i zbieracza.

Konkurencyjne dla takiego rozwiązania mogłoby być rozwiązanie [25] polegające na kolektywnym wyflotowaniu wszystkich minerałów siarczkowych z rudy i następnym selektywnym rozdziale w drugim etapie flotacji. Postępowanie takie przyniosłoby efekty zarówno w ilości stosowanych odczynników, jak też oszczędności energetyczne wynikające ze skrócenia frontu maszyn. Oszczędności te wynikają głównie z możliwości prowadzenia pierwszej flotacji przy najniższym praktycznie osiągalnym pH, co pociąga za sobą wielokrotne zmniejszenie ilości odczynników. Po takiej flotacji selektywna flotacja czyszcząca mogłaby odbywać się również w warunkach odczynnikowych o wiele korzystniejszych niż obecnie.

Proponowane rozwiązanie wymaga skutecznego usunięcia z powierzchni wyflotowanych minerałów produktów reakcji z ksantogenianem i miedzią.

Selektywność flotacji czyszczącej sfalerytu, na co wskazują obserwacje, opiera się również na różnicy w czasie potrzebnym do osiągnięcia hydrofobowości przez oba minerały.

Podniesienie alkaliczności zawiesiny flotacji czyszczącej powinno być zaledwie wystarczające do zdepresowania minerałów. Takie zadanie jest łatwe, gdy pierwszą flotację prowadzi się w pH bliskim naturalnego lub stosując słabe zakwaszenie [44]. Prowadzenie flotacji w środowisku, którego alkaliczność przekracza pH krytyczne markazytu aktywowanego siarczanem miedzi, prowadzi do wzrostu zużycia odczynników, wydłużenia czasu flotacji i związanych z tym strat energii.



## 5. Dobór optymalnych warunków dozowania aktywatora i zbieracza

Badania prowadzono na rudzie cynkowo-ołowiowej z rejonu olkuskiego, wzbogacanej w zakładzie przeróbczym "Olkusz-Pomorzany". Próbę rudy pobrano z transportera taśmowego zasilającego zbiorniki rudy przed młynami. Rudę suszono w temp. 105°C, następnie kruszono do uziarnienia - 5 mm na kruszarkach szczękowej i młotkowej.

Zawartość cynku w rudzie wynosiła ok. 3%. Aby zwiększyć zawartość do ok. 8%, dodano czystą blendę z okazów pochodzących z tego samego rejonu. Przygotowaną w ten sposób rudę używano do preparowania próbek nadawy o różnej zawartości cynku rozcieńczając ją dolomitem pochodzącym również z rejonu olkuskiego. Nadawę w postaci próbki o masie 500 g mielono w młynku laboratoryjnym z bębnem stalowym wypełnionym kulami żelaznymi.

Zmieloną rudę flotowano w maszynce pneumomechanicznej wykonanej w Instytucie Metali Nieżelaznych. Używano komory flotacyjnej o pojemności 1 $dm^3$ lub 0,75 $dm^3$. Pełny zestaw danych o: warunkach mielenia i flotacji, używanych odczynnikach i sposobie dozowania podano w sprawozdaniu z pracy badawczej ZBiPM "Cuprum" O/Z w Bytomiu[x)].

### 5.1. Optymalizacja zużycia aktywatora i zbieracza

Dla określenia współzależności między zawartością cynku w nadawie, zużyciem aktywatora i zbieracza przy optymalnym uzysku blendy cynkowej posłużono się metodą statystycznego planowania doświadczeń Boxa, Wilsona [86]. Doświadczenie planowano w układzie trzyczynnikowym, w którym czynnikami zmiennymi były: zużycie $CuSO_4.5H_2O(X_1)$, zużycie ksantogenianu etylowego $C_2H_5OCSSNa$ ($X_2$) i procentowa zawartość cynku w nadawie ($X_3$). Parametrem optymalizowanym (y) był uzysk cynku w koncentracie blendowym. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono równanie liniowe, które posłużyło do zaplanowania następnej serii doświadczeń flotacyjnych w tzw. marszu po maksymalnym gradiencie.

W tej serii określono punkt maksymalnego uzysku $X_1$ = 400 g/Mg, $X_2$ = 280 g/Mg, $X_3$ = 5% Zn, wokół którego zaplanowano doświadczenie w układzie rotatabilnym. Plan doświadczenia i jego wyniki zestawiono w tabeli 6. Warunki flotacji galeny były dla wszystkich doświadczeń jednakowe i nie są ujęte w tabeli. Zestawione wyniki są danymi uśrednionymi z czterech powtórzeń każdej flotacji.

Posługując się wynikami zestawionymi w tabeli 6 wyliczono na podstawie wzorów podanych w literaturze [114] współczynniki równania drugiego stopnia podającego zależność uzysku cynku lub jakości koncentratu (y) od czynników zmiennych $x_1$, $x_2$, $x_3$:

---

x) Sprawozdanie z pracy symbol 105.15.04.01, Bytom lipiec 1980 r. dla ZBiPM "Cuprum" Wrocław - niepublikowana.

Tabela 6

Plan i wyniki doświadczenia prowadzonego wokół punktu optymalnego uzysku

| Nr doświadczenia | $x_1$ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) jedn. kod. | $x_1$ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) g/Mg | $x_2$ EtXNa jedn. kod. | $x_2$ EtXNa g/Mg | $x_3$ % Zn w rudzie (plan) jedn. kod. | $x_3$ % Zn w rudzie (plan) % Zn | Rzeczywista śred. $x_3$ (a) | $\bar{\xi}_{\varphi}$ | $\bar{\varepsilon}$ | $S_{\varepsilon}$ | $\bar{\beta}$ | $S_{\beta}$ | $\bar{\varepsilon}$ KZn | $S_{\varepsilon KZn}$ | $\bar{\varepsilon}$ KPb+KZn | $S_{\varepsilon KPb+KZn}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 1 | -1 | 325 | -1 | 220 | +1 | 6,5 | 6,48 | 0,08 | 12,93 | 0,77 | 44,00 | 1,19 | 85,95 | 2,31 | 91,12 | 1,70 |
| 2 | +1 | 475 | -1 | 220 | -1 | 3,5 | 3,45 | 0,21 | 8,37 | 0,74 | 34,05 | 2,90 | 89,32 | 1,25 | 93,12 | 0,56 |
| 3 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 5,10 | 0,33 | 10,76 | 0,81 | 43,44 | 0,01 | 87,10 | 0,27 | 91,49 | 0,98 |
| 4 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 4,44 | 0,25 | 9,63 | 0,46 | 10,81 | 2,09 | 85,26 | 0,50 | 90,54 | 0,36 |
| 5 | -1 | 325 | +1 | 340 | -1 | 3,5 | 3,65 | 0,12 | 7,78 | 0,60 | 34,80 | 1,72 | 77,43 | 1,87 | 83,01 | 1,97 |
| 6 | +1 | 475 | +1 | 340 | +1 | 6,5 | 6,48 | 0,16 | 12,69 | 0,15 | 44,57 | 0,95 | 89,01 | 0,69 | 95,24 | 1,73 |
| 7 | -1 | 325 | -1 | 220 | -1 | 3,5 | 3,46 | 0,21 | 7,87 | 1,97 | 35,41 | 4,45 | 81,01 | 1,62 | 85,92 | 2,30 |
| 8 | +1 | 475 | -1 | 220 | +1 | 6,5 | 6,29 | 0,05 | 13,26 | 0,29 | 44,82 | 0,41 | 91,03 | 0,82 | 95,32 | 0,35 |
| 9 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 4,87 | 0,08 | 10,18 | 0,86 | 40,81 | 3,00 | 87,59 | 0,56 | 92,41 | 1,07 |
| 10 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 4,64 | 0,10 | 10,35 | 1,21 | 39,90 | 3,13 | 87,41 | 1,01 | 91,15 | 1,19 |
| 11 | -1 | 325 | +1 | 340 | +1 | 6,5 | 6,17 | 0,25 | 13,41 | 1,15 | 41,43 | 2,48 | 85,14 | 1,76 | 90,79 | 2,07 |
| 12 | +1 | 475 | +1 | 340 | -1 | 3,5 | 3,54 | 0,32 | 0,98 | 1,01 | 36,05 | 1,49 | 85,94 | 1,35 | 90,90 | 0,79 |
| 13 | -1,680 | 274 | 0 | 280 | 0 | 5 | 5,08 | 0,03 | 10,21 | 35,97 | 35,97 | 1,66 | 74,20 | 2,53 | 79,60 | 2,48 |
| 14 | +1,680 | 526 | 0 | 280 | 0 | 5 | 4,97 | 0,24 | 11,70 | 0,61 | 40,82 | 3,22 | 90,03 | 0,36 | 93,97 | 0,29 |
| 15 | 0 | 400 | -1,680 | 180 | 0 | 5 | 4,81 | 0,19 | 10,99 | 1,32 | 39,52 | 2,47 | 88,91 | 2,56 | 93,63 | 2,42 |
| 16 | 0 | 400 | +1,680 | 380 | 0 | 5 | 5,04 | 0,03 | 10,46 | 0,24 | 41,94 | 1,11 | 85,52 | 1,06 | 91,33 | 1,00 |
| 17 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 4,89 | 0,05 | 10,84 | 0,56 | 38,71 | 1,31 | 86,30 | 1,56 | 91,00 | 1,91 |
| 18 | 0 | 400 | 0 | 280 | 0 | 5 | 5,13 | 0,13 | 11,34 | 0,68 | 39,82 | 1,10 | 87,37 | 1,35 | 91,05 | 1,17 |
| 19 | 0 | 400 | 0 | 280 | -1,68 | 2,48 | 2,44 | 0,06 | 6,20 | 0,23 | 33,14 | 0,85 | 82,51 | 1,10 | 87,46 | 1,43 |
| 20 | 0 | 400 | 0 | 280 | +1,68 | 7,52 | 7,34 | 0,12 | 16,50 | 1,01 | 39,79 | 2,45 | 90,51 | 1,38 | 95,63 | 1,47 |

Treść tabeli 6

rubryka 1 - numer kolejnej serii czterech flotacji wykonanych w jednakowych warunkach

" 2,4 - ilość użytego odczynnika w jedn. kodowanych

" 3,5 - ilość użytego odczynnika w g/Mg

" 6,7,8 - zawartość cynku w rudzie

" 6 - planowana w jedn. zakodowanych

" 7 - planowana w % Zn

" 8 - rzeczywista średnia z czterech flotacji (a)

Symbole

S - odchylenie standardowe wartości średniej czterech flotacji

$\varepsilon$ - uzysk % cynku

Indeksy

$\varphi$ - zawartość cynku w rudzie % Zn

$\beta$ - zawartość cynku w koncentracie blendowym % Zn

$\varepsilon$ - wychód koncentratu blendowego % wag.

KZn - koncentrat blendowy

KPb - koncentrat ołowiu



$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

$$+ b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \qquad (16)$$

Obliczone współczynniki dla zmiennych podawanych w jednostkach kodowanych zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Współczynniki równania (16) dla zmiennych w jednostkach zakodowanych

| Współczynnik | $\varepsilon$ KZn | $\varepsilon$ KPb + KZn | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| $b_0$ | 86,81 | 91,41 | 40,52 |
| $b_1$ | 3,81 | 3,59 | 0,82 |
| $b_2$ | - 1,21 | - 0,743 | 0,25 |
| $b_3$ | 2,23 | 2,42 | 3,35 |
| $b_{12}$ | - 0,0274 | 0,044 | 0,7430 |
| $b_{13}$ | - 0,9250 | - 0,921 | 0,4212 |
| $b_{23}$ | 0,6450 | 0,696 | - 0,4395 |
| $b_{11}$ | - 1,55 | - 1,460 | - 0,58 |
| $b_{22}$ | 0,224 | 0,520 | 0,235 |
| $b_{33}$ | 0,022 | 0,200 | - 1,250 |

$\varepsilon$KZn - uzysk cynku w koncentracie blendowym

$\varepsilon$KZn+KPb - uzysk cynku w koncentracie blendowym i galenowym

$\beta$ - jakość koncentratu blendowego % Zn

Na podstawie analizy część obliczonych współczynników została uznana za statystycznie nieistotną. Po uwzględnieniu istotności statystycznej współczynników równania regresji, przy zmiennych wyrażonych w jednostkach kodowanych, przyjmują postać:

$$\varepsilon KZn = 86,81 + 3,81x_1 - 1,21x_2 + 2,23x_3$$

$$- 0,925x_1x_3 - 1,55x_1^2 + 0,224x_2^2 \qquad (16.1)$$

$$\varepsilon KPb + KZn = 91,41 + 3,59x_1 - 0,743x_2 + 2,42x_3 -$$

$$- 0,921x_1x_3 + 0,696x_2x_3 - 1,46x_1^2 + 0,52x_2^2 \qquad (16.2)$$

$$\beta = 40,52 + 0,82x_1 + 3,35x_3 + 0,743x_1x_2$$

$$- 0,58x_1^2 - 1,25x_3^2 \qquad (16.3)$$

Sprawdzenie hipotezy o adekwatności przedstawienia wyników uzysku w postaci podanych równań, przeprowadzone za pomocą kryterium Fischera dla prawdopodobieństwa P = 0,95, dało wynik pozytywny.

Można więc przyjąć, że podane równania ujmują zależność uzysku od ilości dozowanych odczynników i zawartości cynku w rudzie. Równania wskazują na to, że największy wpływ na rezultaty flotacji ma ilość dozowanego siarczanu miedzi. Dla jakości koncentratu istotne znaczenie posiada współdziałanie zbieracza z aktywatorem. Równocześnie jakość w znacznym stopniu uzależniona jest od zawartości minerału użytecznego w rudzie.

Obszar zmienności czynników, w którym prowadzono doświadczenie (planowanie rotatabilne drugiego rzędu), został wyznaczony metodą największego spadku, bez analizy mechanizmu zachodzących zjawisk. Metoda ta dała zadowalające rezultaty dla wyznaczenia optymalnego zużycia aktywatora, które określono dla rudy o zawartości 5% Zn na poziomie 450 g/Mg. Zużycie zbieracza, jak wynika z przedstawionych równań, jest zawyżone. Z analizy uzyskanych wyników doświadczeń i równań optymalne zużycie ksantogenianu etylowego sodu oceniono na poziomie 160 g/Mg. Obszar, który opisują równania, leży zatem poza optymalnym zużyciem zbieracza. Dla opisu zależności uzysku od zużycia odczynników wokół punktu optymalnego wybrano wartości $X_1$ = = 400 g/Mg, $X_2$ = 160 g/Mg. Macierz planowania i wyniki doświadczenia w układzie rotatabilnym wokół tego punktu zestawiono w tabeli 8. Każda flotacja była powtarzana trzykrotnie; w tabeli podano wyniki uśrednione.

Z wyników przedstawionych w tabeli 8 wyliczono współczynniki równania regresji (16) uzysku cynku w koncentracie blendowym, w obszarze prawie stacjonarnym.

Na podstawie analizy statystycznej obliczonych współczynników poszukiwaną zależność można ująć w równanie:

$$\varepsilon KZn = 87,90 + 1,57X_1 - 2,67X_1^2 - 0,81X_2^2 \qquad (16.4)$$

W równaniu powyższym zmienne występują w jednostkach kodowanych. Dla zmiennych wyrażonych w g/Mg równanie przybiera postać:

$$\varepsilon KZn = -2,18 + 0,40067X_1 + 7,2 \cdot 10^{-2} X_2$$

$$-4,7467 \cdot 10^{-4}X_1^2 - 2,25 \cdot 10^{-4} X_2^2 \qquad (16.5)$$



Równanie jest spełnione w zakresie wartości zmiennych:

$300 < X_1 < 500$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/Mg rudy

$75 < X_2 < 300$ g $EtXNa \cdot 2H_2O$/Mg rudy

Tabela 8

Plan i wyniki doświadczenia prowadzonego wokół punktu odpowiadającego zużyciu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 400 g/Mg i ksantogenianu 160 g/Mg

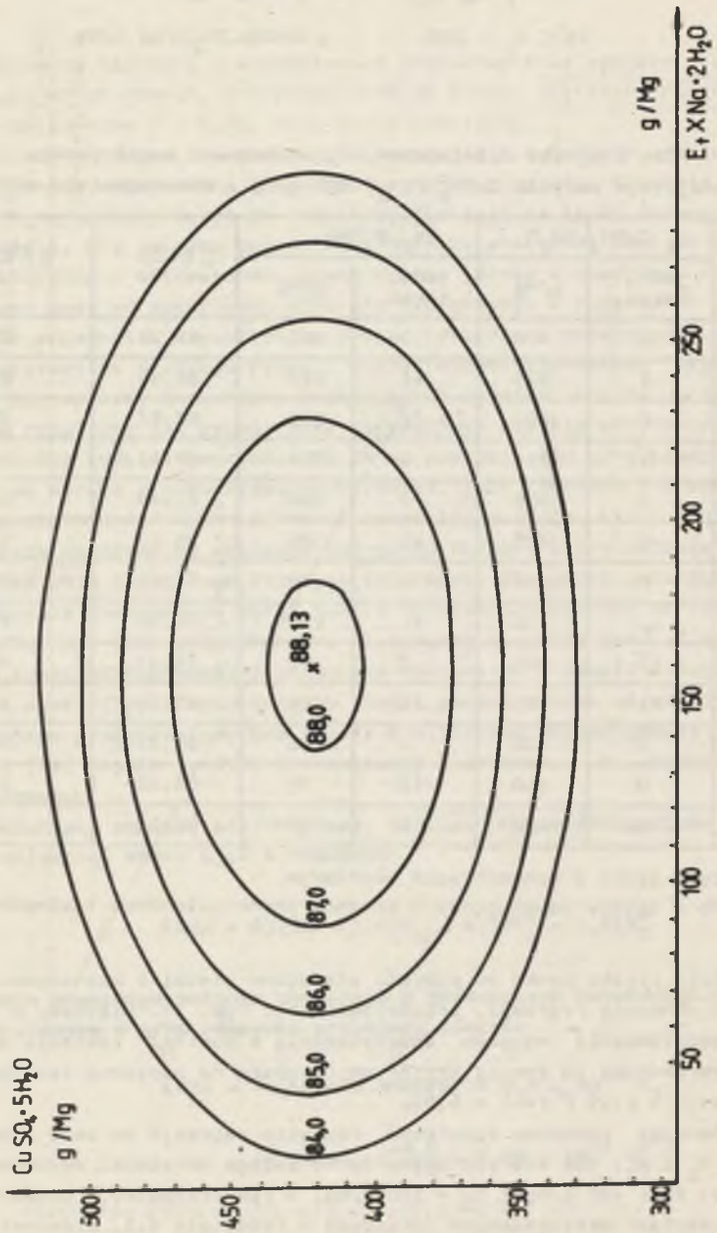
| Nr flot. | $x_1$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | | $x_2$ EtXNa | | % ε KZn | % ε KZn+KPb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | jedn. zakod. | g/Mg | jedn. zakod. | g/Mg | | |
| 1 | 0 | 400 | 0 | 160 | 88,54 | 93,77 |
| 2 | -1 | 325 | +1 | 220 | 82,69 | 87,70 |
| 3 | 0 | 400 | $+\sqrt{2}$ | 245 | 87,57 | 92,26 |
| 4 | $-\sqrt{2}$ | 294 | 0 | 160 | 80,13 | 85,05 |
| 5 | 0 | 400 | 0 | 160 | 87,49 | 93,02 |
| 6 | +1 | 475 | -1 | 100 | 85,69 | 92,29 |
| 7 | 0 | 400 | 0 | 160 | 87,68 | 92,31 |
| 8 | +1 | 475 | +1 | 220 | 86,96 | 90,74 |
| 9 | $+\sqrt{2}$ | 506 | 0 | 160 | 84,43 | 91,65 |
| 10 | -1 | 325 | -1 | 100 | 83,51 | 88,89 |
| 11 | 0 | 400 | 0 | 160 | 89,77 | 94,88 |
| 12 | 0 | 400 | $-\sqrt{2}$ | 75 | 84,42 | 89,25 |
| 13 | 0 | 400 | 0 | 160 | 86,03 | 91,15 |

εKZn - uzysk cynku w koncentracie blendowym

εKZn + KPb - łączny uzysk cynku w koncentratach galenowym i blendowym.

Zależność uzysku cynku od zużycia siarczanu miedzi i ksantogenianu, którą wyraża równanie regresji, przedstawiono na rys. 35. Hipotezę o adekwatności przedstawienia wyników doświadczenia w postaci równania drugiego stopnia sprawdzono za pomocą kryterium Fischera na poziomie istotności 5%. Otrzymano: F = 1,19 F tabl = 6,59.

Przyrównując pochodne cząstkowe równania regresji do zera znajdujemy wartości $X_1$ i $X_2$, dla których uzysk cynku osiąga maksimum. Wynoszą one odpowiednio: $X_1$ = 420 g/Mg i $X_2$ = 160 g/Mg. W tym przypadku, podobnie jak i w obserwacjach przemysłowych opisanych w rozdziale 4.3, stosunek molowy




Rys. 35. Izolinie uzysku cynku w koncentracie cynkowym w zależności od zużycia aktywatora i zbieracza



siarczanu miedzi do ksantogenianu jest różny od ustalonego w czasie badań adsorpcyjnych na czystych minerałach, gdzie ściśle wynosił 1:1.

W obserwacjach przemysłowych i podczas optymalizacji zużycia odczynników we flotacjach laboratoryjnych rudy zużycie molowe siarczanu miedzi jest znacznie wyższe niż ksantogenianu. Obserwowane zjawisko nasuwa przypuszczenie, że aktywator jest silniej od zbieracza adsorbowany na płonnym materiale. Przekroczenie optymalnych dawek odczynnika aktywującego czy zbierającego dla czystych minerałów nie powodowało skutków ujemnych we flotacji. Zawiesina rudy reaguje zupełnie odmiennie;równie negatywne skutki pociąga za sobą przedozowanie, jak i niedobór odczynnika. Ustalone analitycznie związki, jakie tworzy ksantogenian na powierzchni minerału,mogą posłużyć do wyznaczenia krytycznych warunków stężeniowych flotacji. Są to po prostu krytyczne warunki dla tworzenia pierwszego ze związków biorących udział w hydrofobizacji powierzchni.

Analiza ta zawodzi jednak już, gdy chce się wyznaczyć nie tylko warunki krytyczne, ale stężenia odpowiadające efektywnej flotacji.Zależność między stężeniem odczynnika a jego adsorpcją opiera się na reakcjach, jakie zachodzą na powierzchni minerału. Związki chemiczne powstające podczas reakcji decydują o własnościach flotacyjnych minerału. Występujące tu zależności są jednak tak skomplikowane, że trudno o nich mówić w aspekcie praktycznego wykorzystania. Nawet optymalne proporcje molowe aktywatora do zbieracza ulegają trudnym do ujęcia w równania wahaniom. Dla przykładu, ten optymalny molowy stosunek siarczanu miedzi do ksantogenianu, użytych w przeliczeniu na 1 Mg,rudy wynosi:

- dla flotacji czystego sfalerytu n:n,
- dla flotacji w maszynce flotacyjnej rudy pozbawionej wcześniej klas najdrobniejszych (n+0,8):n,
- dla flotacji rudy naturalnej olkuskiej w warunkach przemysłowych (n+1,8):n.

Wyznaczenie optymalnego zużycia aktywatora i zbieracza może być wykonywane tylko dla określonego rodzaju rudy i ściśle określanej technologii przygotowania rudy do flotacji. Samo wyznaczenie optymalnego zestawu odczynników wykorzystane może być do stabilizacji zużycia ich w układzie przemysłowym. W przypadku zmiany któregoś z czynników wpływających na flotację stwarza to jednak ryzyko stabilizacji dozowania na niewłaściwym poziomie. Należy zaznaczyć, że różne skutki powoduje odchyłka od optymalnego poziomu dozowania aktywatora, a inne taka sama odchyłka w dozowaniu zbieracza.

Zależność uzysku cynku od ilości dozowanego do flotacji blendy aktywatora i zbieracza ujęto w równaniu (16.5) i zilustrowano na rys. 35. Z rysunku i równania wynika, że odstępstwo o ± 12% od optymalnej ilości aktywatora prowadzi do zmniejszenia uzysku o 1%. Taki sam spadek uzysku obserwuje się przy odchyleniu od optimum ilości dozowanego zbieracza o ok. ± 40%. Wynika stąd praktyczny wniosek co do istotności zapewnienia pra-

widłowego zużycia obu odczynników i skutków technologicznych w przypadku dozowania niewłaściwych ilości $CuSO_4$ i EtX.

5.2. Adsorpcja odczynników na składnikach zawiesiny flotacyjnej w warunkach optymalnego dozowania

Pomiary przechodzenia aktywatora i zbieracza do poszczególnych produktów flotacji blendy wykonano używając ksantogenianu etylowego znakowanego izotopem $^{14}C$ i siarczanu miedzi znakowanego $^{64}Cu$. Po wykonaniu flotacji ilość zaadsorbowanych odczynników na koncentracie i odpadach oznaczono mierząc radioaktywność próbek tych materiałów za pomocą USB-2. Do pomiaru $^{64}Cu$ na próbkach stałych używano wnękowego kryształu scyntylacyjnego NaJ/Tl, natomiast $^{14}C$ mierzono okienkowym licznikiem GM. Aktywność roztworów mierzono za pomocą scyntylatora ciekłego. Aktywność przeliczano na stężenia odczynnika przez porównanie ze wzorcem o znanym stężeniu. Dokładność wykonanych pomiarów była weryfikowana przez sprawdzenie bilansu odczynników w danym doświadczeniu flotacyjnym.

Wprowadzając miedź radioaktywną podczas flotacji prowadzonych metodą Boxa Wilsona dla wyznaczenia optymalnego użycia aktywatora i zbieracza stwierdzono, że w obszarze prawie stacjonarnego uzysku na koncentracie blendowym adsorpcji uległo 42-50% dodawanej miedzi. Równocześnie obserwuje się zależność rosnącą między ilością miedzi zaadsorbowanej na koncentracie blendowym a uzyskiem cynku. Aktywator dodawany był w jednej porcji po odebraniu koncentratu galenowego. Koncentrat blendowy odbierano w kilku (3-5) frakcjach. Stwierdzono, że ilość miedzi zaadsorbowana przez 1 g koncentratu dla dozy optymalnej lub większej od optymalnej jest większa dla każdej kolejnej frakcji. Taką samą zależność obserwuje się dla adsorpcji ksantogenianu. Ksantogenian był dodawany w dwóch porcjach - na początku i w trakcie flotacji blendy. W przypadku zbyt niskich ilości odczynników adsorpcja właściwa nie rośnie na kolejnych frakcjach koncentratu blendowego.

Jedną z serii doświadczeń w układzie rotatabilnym z trzema zmiennymi prowadzono, stosując znakowany aktywator. Ze względu na stosunkowo duży błąd w oznaczeniu adsorpcji i małą zmienność adsorpcji w obszarze prawie stacjonarnym w równaniu opisującym tę wielkość za istotne można było uznać tylko dwa współczynniki.

Adsorpcja miedzi na koncentracie wyrażona w % od ilości dozowanej wykazuje w obszarze optymalnym zależność od zawartości minerału użytecznego we flotowanej rudzie:

$$Cu = 24,83 + 4,37 \cdot Zn\ \% \qquad (17)$$

Równanie sprawdza się w warunkach flotacji podanych w rozdz. 5.1 w zakresie zawartości Zn w rudzie od 3,5% do 6,5%.



Warunki i wyniki flotacji blendy, podczas których stosowano EtX znakowany izotopem $^{14}C$ zestawiono w tabeli 9.

Ilości ksantogenianu etylowego potasu wprowadzane do zawiesiny w kolejnych trzech flotacjach wynosiły odpowiednio: 67 g/Mg, 178 g/Mg, 333 g/Mg. Ilość aktywatora była jednakowa we wszystkich doświadczeniach - 420 $gCuSO_4 \cdot 5H_2O$/Mg rudy.

Od momentu wprowadzenia do zawiesiny flotacyjnej ksantogenianu znakowanego wszystkie odbierane z maszynki produkty były sączone a następnie ważone i poddawane pomiarowi radiometrycznemu. Wykonane pomiary i obliczenia zestawiono w tabelach 10 i 11. W rubrykach "nazwa próby" (tab. 10 i 11) umieszczono symbole określające rodzaj próbki. W rubryce "częstość zliczeń" podano wynik pomiaru radiometrycznego, który jest proporcjonalny do aktywności, a zatem do ilości ksantogenianu w próbce mierzonej. Tą wartość podawano w kolejnej trzeciej rubryce. W rubryce 4 podano całkowitą ilość próby, tj. masę danej frakcji koncentratu czy odpadów lub też ilość $cm^3$ wody odsączonej z kolejnej frakcji koncentratu lub odpadów. W rubryce 5 podano całkowitą ilość ksantogenianu w badanej frakcji.

W tabeli 11 wprowadzono dodatkowe dane uwzględniające ilość wody (rubr. 6) i rozpuszczanego w niej ksantogenianu (rubr. 7), jakie pozostawały na próbkach koncentratów i odpadów po filtracji. Ostateczna ilość ksantogenianu pochłonięta przez próbkę stałą podana w rubryce 8 jest wyliczona przez odjęcie całkowitej ilości ksantogenianu w danej próbie (rubr. 5) - tej, którą odprowadzono z układu wraz z wodą (rubr. 6).

Wyniki pomiarów pochłaniania ksantogenianu przez koncentrat i odpady podczas flotacji blendy przedstawiono na rys. 36 w postaci wykresów zależności procentowych ilości ksantogenianu stwierdzonych w koncentracie i odpadach oraz pozostających w fazie ciekłej. Za 100% przyjmowano ilość dozowaną w danym doświadczeniu do zawiesiny flotacyjnej.

Te same dane, zestawione jako zależność ilości zaadsorbowanej na odpadach i koncentracie od zawartości w wodzie, przedstawiono na rys. 37. Przyjmując, że ilość ksantogenianu w wodzie w przybliżeniu odpowiada stężeniu równowagowemu, krzywe na rys. 37 można interpretować jako izotermy adsorpcji.

W zakresie ilości dozowanego ksantogenianu poniżej optymalnej zachowana jest proporcjonalność między dawką dozowaną a ilościami przechodzącymi do wody i adsorbującymi na koncentracie i odpadach. Współczynniki adsorpcji są dla każdego materiału różne, tak że na koncentracie adsorbuje 75-80% dozowanego ksantogenianu. Podniesienie ilości dozowanego ksantogenianu o 50% powyżej poziomu optymalnego powoduje dwukrotny wzrost stężenia w roztworze i dwukrotny wzrost adsorpcji na skale płonnej przy 30% zaledwie przyroście ilości zaadsorbowanego zbieracza na koncentracie. W całym zakresie stężeń ksantogenianu w roztworze, jakie mogą być stosowane w warunkach flotacji, obserwuje się liniowy przebieg izotermy adsorpcji dla skały płonnej. Izoterma adsorpcji na koncentracie ulega natomiast zakrzywie-

Tabela 9

Flotacja z użyciem ksantogenianu znakowanego $^{14}C$

| Numer flotacji | Warunki zmienne Odczynnik | g/Mg | Próba | m g | γ % | [%] λ Zn | Pb | Fe | δ % Zn | Pb | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 420 | $K_{Pb}$ | 49,15 | 10,15 | 2,03 | 1,09 | 29,15 | 3,80 | 22,59 | 51,95 |
| | EtXK (2 porcje) | 40+27 | $K_{Zn1}$ | 22,0 | 4,55 | 55,12 | 1,99 | 1,47 | 46,28 | 18,49 | 1,17 |
| | | | $K_{Zn2}$ | 10,3 | 2,15 | 52,02 | 4,22 | 3,04 | 20,44 | 18,36 | 1,14 |
| | | | $K_{Zn3}$ | 7,9 | 1,63 | 45,24 | 1,05 | 5,23 | 13,61 | 3,49 | 1,50 |
| | | | $K_{Zn4}$ | 12,0 | 2,48 | 12,74 | 0,54 | 12,09 | 5,83 | 2,74 | 5,26 |
| | | | $K_{Zn5}$ | 4,35 | 0,90 | 6,64 | 0,44 | 8,76 | 1,10 | 0,82 | 1,38 |
| | | | O | 378,3 | 78,16 | 0,62 | 0,21 | 2,74 | 8,94 | 33,52 | 37,60 |
| | | | N | 484,0 | - | 5,52 | 0,31 | 5,80 | | | |
| 2 | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 420 | $K_{Pb}$ | 46,74 | 9,62 | 2,11 | 1,32 | 28,30 | 3,99 | 29,60 | 51,24 |
| | EtXK (2 porcje) | 110+68 | $K_{Zn1}$ | 32,0 | 6,58 | 50,35 | 3,18 | 2,70 | 65,14 | 48,76 | 3,33 |
| | | | $K_{Zn2}$ | 8,40 | 1,75 | 41,75 | 0,94 | 7,33 | 14,20 | 3,80 | 2,38 |
| | | | $K_{Zn3}$ | 5,05 | 1,04 | 22,22 | 0,65 | 8,89 | 4,55 | 1,59 | 1,74 |
| | | | $K_{Zn4}$ | 5,15 | 1,06 | 6,64 | 0,42 | 7,79 | 1,39 | 1,05 | 1,55 |
| | | | $K_{Zn5}$ | 2,90 | 0,60 | 7,67 | 0,31 | 6,71 | 0,90 | 0,40 | 0,76 |
| | | | O | 385,80 | 79,37 | 0,63 | 0,08 | 2,62 | 9,83 | 14,80 | 39,00 |
| | | | N | 486,04 | | 5,54 | 0,31 | 5,52 | | | |
| 3 | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 420 | $K_{Pb}$ | 52,52 | 10,85 | 2,13 | 1,25 | 29,80 | 4,10 | 54,48 | 55,45 |
| | EtXK (2 porcje) | 200+133 | $K_{Zn1}$ | 31,20 | 6,44 | 55,28 | 0,48 | 2,72 | 63,09 | 12,42 | 3,00 |
| | | | $K_{Zn2}$ | 11,20 | 2,31 | 44,46 | 1,05 | 6,38 | 18,20 | 9,75 | 2,53 |
| | | | $K_{Zn3}$ | 4,40 | 0,91 | 20,47 | 0,46 | 8,65 | 3,30 | 1,69 | 1,35 |
| | | | $K_{Zn4}$ | 5,25 | 1,08 | 11,22 | 0,63 | 6,89 | 2,15 | 2,73 | 1,27 |
| | | | $K_{Zn5}$ | 1,30 | 0,27 | 3,26 | 0,08 | 1,64 | 0,16 | 0,08 | 0,08 |
| | | | O | 378,30 | 78,14 | 0,65 | 0,06 | 2,71 | 9,00 | 18,84 | 36,32 |
| | | | N | 484,16 | | 5,59 | 0,29 | 5,78 | | | |



Tabela 10

Zawartość ksantogenianu w wodach filtracyjnych

| Nazwa próby | Częstość zliczeń | Masa ksantogenianu w mierzonej próbce | Objętość cieczy | Masa ksantogenianu w próbce całej |
|---|---|---|---|---|
| - | imp/S | $\mu g/cm^3$ | $cm^3$ | $\mu g$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1/w1 | 2,54 | 0,71 | 43,5 | 30,9 |
| 1/w2 | 1,59 | 0,45 | 34,5 | 15,5 |
| 1/w3 | 2,06 | 0,58 | 35,5 | 20,6 |
| 1/w4 | 9,10 | 2,56 | 81,5 | 208,6 |
| 1/w5 | 5,91 | 1,66 | 84,0 | 139,4 |
| 1/w6 | 9,11 | 2,56 | 900,0 | 2.304,0 |
| 2/w1 | 11,77 | 3,31 | 57,5 | 190,3 |
| 2/w2 | 7,85 | 2,21 | 34,5 | 76,2 |
| 2/w3 | 9,59 | 2,69 | 58,5 | 157,4 |
| 2/w4 | 44,05 | 12,38 | 67,5 | 835,7 |
| 2/w5 | 12,54 | 3,52 | 92,5 | 325,6 |
| 2/w6 | 28,03 | 7,88 | 870,0 | 6.855,6 |
| 3/w1 | 23,05 | 6,48 | 51,5 | 333,7 |
| 3/w2 | 18,25 | 5,13 | 38,5 | 197,5 |
| 3/w3 | 19,35 | 5,44 | 53,5 | 291,0 |
| 3/w4 | 163,15 | 45,85 | 53,5 | 2.453,0 |
| 3/w5 | 35,45 | 9,96 | 60,5 | 602,6 |
| 3/w6 | 88,10 | 24,76 | 828,0 | 20.501,3 |

Nazwa próby podana symbolem w rubryce 1 zawiera informację:

- cyfra 1-3 podaje z której flotacji opisanej w tab. 9 pochodzi próbka
- w dla roztworów wodnych z filtracji
- cyfry 1-6 określającej frację koncentratu lub odpady.

Tabela 11

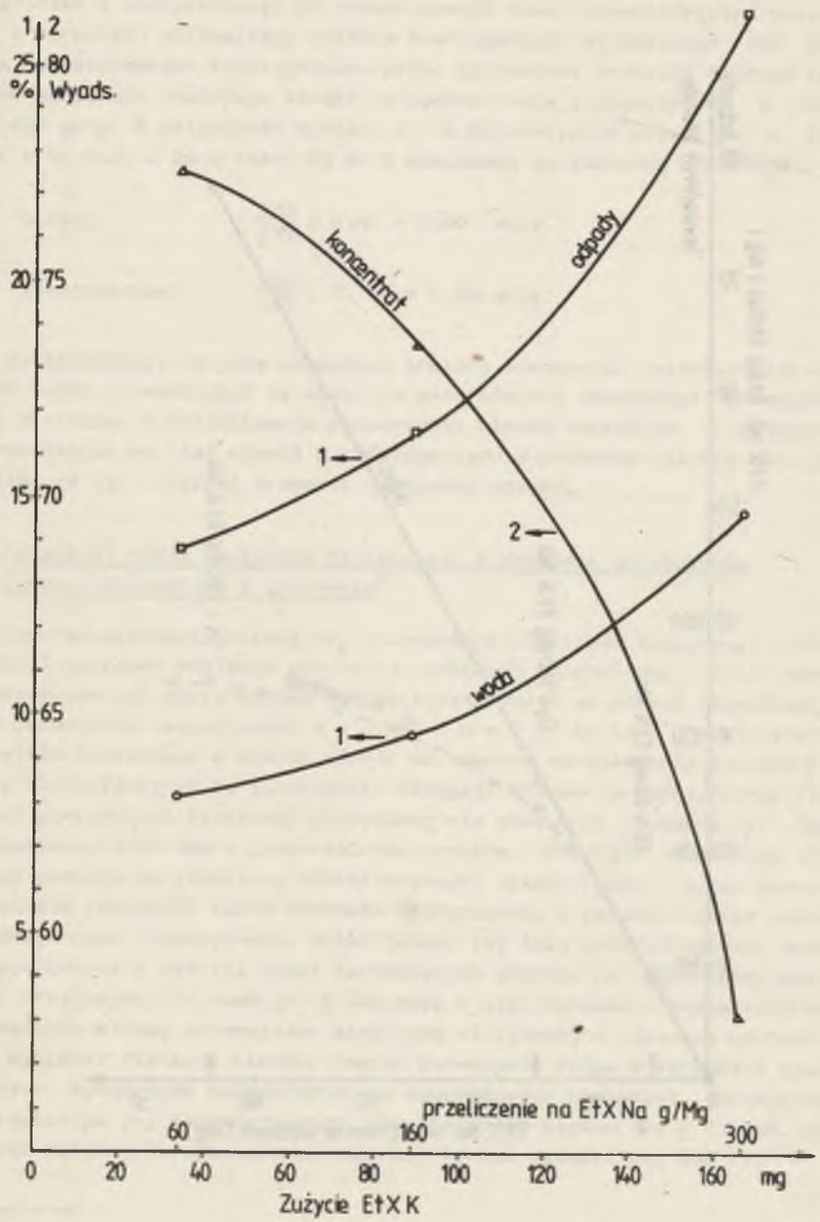
Ilość ksantogenianu pochłonięta przez koncentraty i odpady

| Nazwa próby | Częstość zliczeń próby | Ilość ksantogenianu na 1 g próby | Wychód | Ilość ksantogenianu w próbie | Woda w próbie | Ksantogenian w wodzie | Ksantogenian zaadsorb. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| - | imp/s | µg/g | g | mg | $cm^3$ | µg | mg |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1/k 1 | 1,40 | 445,2 | 22,0 | 9,79 | 3,6 | 2,6 | 9,79 |
| 1/k 2 | 1,65 | 524,6 | 10,3 | 5,40 | 1,3 | 0,6 | 5,40 |
| 1/k 3 | 1,66 | 527,8 | 7,9 | 4,17 | 0,9 | 0,5 | 4,17 |
| 1/k 4 | 1,19 | 378,4 | 12,0 | 4,54 | 2,4 | 6,1 | 4,53 |
| 1/k 5 | 1,49 | 473,8 | 4,35 | 2,06 | 1,05 | 1,7 | 2,06 |
| 1/o | 0,04 | 12,7 | 378,3 | 4,81 | 72,3 | 185,1 | 4,62 |
| 2/k 1 | 2,83 | 793,2 | 32,0 | 25,38 | 5,7 | 18,9 | 25,36 |
| 2/k 2 | 4,56 | 1278,1 | 8,4 | 10,74 | 1,3 | 2,9 | 10,74 |
| 2/k 3 | 4,76 | 1334,2 | 5,05 | 6,74 | 1,15 | 3,1 | 6,74 |
| 2/k 4 | 7,59 | 2127,4 | 5,15 | 10,96 | 1,95 | 24,1 | 10,94 |
| 2/k 5 | 14,28 | 4002,5 | 2,9 | 11,61 | 0,9 | 3,2 | 11,61 |
| 2/o | 0,14 | 39,24 | 385,8 | 15,14 | 67,0 | 528,0 | 14,61 |
| 3/k 1 | 6,84 | 1407,8 | 31,2 | 43,92 | 5,0 | 32,4 | 43,89 |
| 3/k 2 | 9,04 | 1860,6 | 11,2 | 20,84 | 1,8 | 9,2 | 20,83 |
| 3/k 3 | 10,47 | 2154,9 | 4,4 | 9,48 | 1,3 | 7,1 | 9,47 |
| 3/k 4 | 16,21 | 3336,3 | 5,25 | 17,52 | 1,65 | 75,7 | 17,44 |
| 3/k 5 | 19,44 | 4001,1 | 1,3 | 5,20 | 0,6 | 6,0 | 5,19 |
| 3/o | 0,58 | 119,4 | 378,3 | 45,16 | 67,2 | 1663,9 | 43,50 |

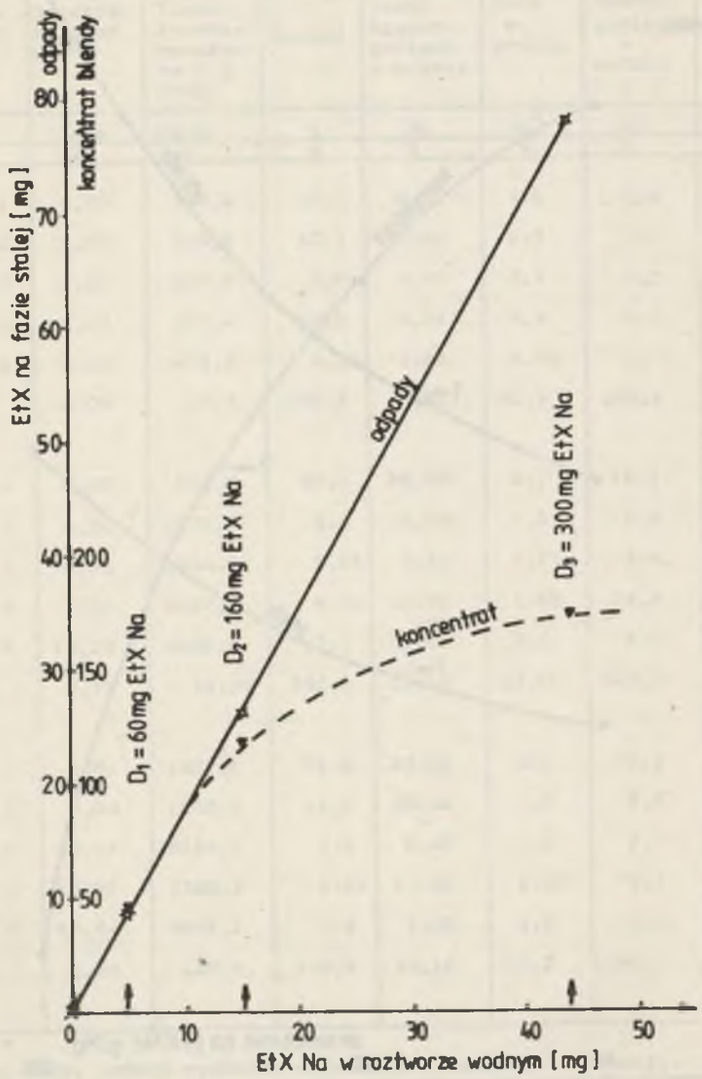
Nazwa próby podana symbolem w rubryce 1 zawiera informację:

- cyfra 1-3 podaje,z której flotacji opisanej w tab. 9 pochodzi próbka
- k dla koncentratów blendowych
- o dla odpadów
- cyfry 1-5 określającej frakcję koncentratu






Rys. 36. Pochłanianie przez składniki zawiesiny, ksantogenianu dozowanego do flotacji blendy w różnych ilościach




Rys. 37. Adsorpcja ksantogenianu z zawiesiny przez koncentrat i odpady w funkcji stężenia końcowego ksantogenianu w wodzie



niu powyżej stężenia odpowiadającego optymalnej ilości dozowanego ksantogenianu. Może to świadczyć o innym mechanizmie reakcji chemicznej między zabieraczem a powierzchnią, po przekroczeniu dawki odpowiadającej optymalnej. W warunkach optymalnego zużycia ksantogenianu wynoszącego 160 g/Mg EtXNa wyadsorbowanie ksantogenianu przez koncentrat wynosiło 73,5%. W tych samych warunkach adsorpcja miedzi na koncentracie stanowiła 47% z podanych 420 g/Mg. Z wyliczenia wynika, że na koncentracie uzyskanym z flotacji 1 Mg rudy o zawartości 5% Zn w warunkach optymalnych adsorbuje:

miedzi $\frac{420}{250} \cdot 0{,}47 = 0{,}80$ mola

ksantogenianu $\frac{160}{144} \cdot 0{,}735 = 0{,}82$ mola

Z dokładnością, na jaką pozwalały pomiary adsorpcji, potwierdziły się wyniki badań prowadzonych na czystych minerałach i obserwacji przemysłowych. Skuteczna hydrofobizacja powierzchni blendy następuje w przypadku przereagowania na niej miedzi i ksantogenianu w stosunku molowym 1:1. Odstępstwo od tej wartości prowadzi do spadku uzysku.

## 5.3. Potencjał redox zawiesiny flotacyjnej w obszarze optymalnego zużycia aktywatora i zbieracza[x)]

W komorze maszynki flotacyjnej umieszczono elektrodę platynową, której potencjał mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej. Siłę elektromotoryczną tak zestawionego ogniwa rejestrowano za pomocą rejestratora X,t o parametrach wejściowych R = 1 MΩ i U = 1 V. Pomiar i rejestrację potencjału prowadzono w sposób ciągły od momentu wprowadzenia zawiesiny do komory flotacyjnej aż do zakończenia flotacji blendy cynkowej. Między flotacjami powierzchni elektrody platynowej nie poddawano regeneracji. Mimo to uzyskiwano dość dobrą powtarzalność wyników. Potencjał elektrody platynowej pozwala na ilościową charakterystykę układu redox, jaki stanowi faza ciekła zawiesiny ziarn minerału siarczkowego w napowietrzonym roztworze odczynników flotacyjnych. Skład jonowy tej fazy jest korygowany przez jony pochodzące z reakcji redox zachodzących głównie na powierzchni minerałów. Przyjmując, że reakcje te decydują o hydrofobizacji powierzchni, szukano związku między potencjałem elektrody platynowej a zużyciem odczynników i wynikami flotacji blendy. Pomiar potencjału redox w warunkach standardowych, wykonywany bezpośrednio po sporządzeniu zawiesiny flotacyjnej i następnie po jej napowietrzeniu, był obarczony błędem $\sigma = \pm 7{,}6$ mV, gdy sam skok potencjału spowodowany napowietrzeniem wynosił ok. 200 mV.

---

x) Wykorzystano niepublikowane wyniki pomiarów wykonywanych przez mgr inż. Danutę Kwiecień w ramach pracy doktorskiej prowadzonej pod kierunkiem autora.

Podczas agitacji zawiesiny tlenem w miejsce powietrza wielkość tego skoku wzrastała do wartości 300 mV. Błąd pomiaru potencjału podczas flotacji, mimo zachowania stałych warunków wykonywania doświadczeń, powiększał się w stosunku do rejestrowanego podczas samego napowietrzania. Można to przypisać większej ilości czynników wpływających na własności redox układu w przypadku takich operacji, jak podawanie odczynników flotacyjnych i odprowadzanie koncentratów. Podczas wykonywania flotacji galeny odchylenie standardowe mierzonego potencjału, wyliczone na podstawie kilkunastu doświadczeń, wynosiło $\sigma = 11{,}6$ mV.

Ciągły pomiar i rejestracja SEM ogniwa, złożonego z elektrody Pt i kalomelowej, umożliwiają określenie średniej wartości potencjału redox w czasie flotacji oraz reakcji tego potencjału na rodzaj i charakter operacji dokonywanych podczas doświadczenia.

W obszarze prawie stacjonarnego uzysku, odpowiadającym bliskiemu optymalnego zużyciu aktywatora i zbieracza, przeprowadzono flotacje blendy z równoczesnym pomiarem potencjału redox zawiesiny. Warunki doświadczenia i ich wyniki zestawiono w tabeli 12. Są to uśrednione dane z kilkakrotnie powtarzanych doświadczeń flotacyjnych.

Doświadczenia prowadzono i zestawiono w tabeli w trzech seriach. Seria I obejmuje flotacje, w których używano optymalnych ilości zbieracza przy różnym zużyciu aktywatora. Seria II - doświadczenia, podczas których dozowano optymalną ilość aktywatora przy zmiennych ilościach zbieracza. W serii III zbieracz i aktywator były dozowane w nadmiarze lub niedomiarze równocześnie lub przemiennie. Obok bezwzględnej ilości używanych odczynników w tabeli 12 uwzględniono również stosunek molowy podawanego w poszczególnych doświadczeniach flotacyjnych siarczanu miedzi do ksantogenianu ($\frac{x_1}{x_2}$).

Osiągane uzyski cynku w koncentracie blendowym różniły się systematycznie od wyliczonych z równania (16.5). Przyczyną mogła być zmiana typu maszynki używanej podczas tych doświadczeń. W czasie flotacji blendy prowadzono rejestrację potencjału elektrody platynowej. Planimetrując pole pod zarejestrowaną krzywą wyliczano średnią wartość potencjału $Eh_{śr}$. Jako wielkość charakterystyczną dla przebiegu flotacji odczytywano również potencjał elektrody w ostatniej minucie flotacji $Eh_{końc}$. Zależności między poszczególnymi wielkościami zestawionymi w tabeli 12 przedstawiono na rys. 38-40.

Zmiana potencjału elektrody platynowej w ostatnich czterech minutach flotacji blendy ($\Delta Eh$), tj. wzrost lub spadek potencjału rejestrowany w przedziale czasu 2-6 min, po zadaniu ostatniej porcji zbieracza jest zależna od ilości dodawanego odczynnika, jeżeli drugi odczynnik był podany w stałej optymalnej ilości. Obserwację tę zestawiono w ostatniej kolumnie tabeli 12 oraz zilustrowano na rys. 41 i rys. 42.

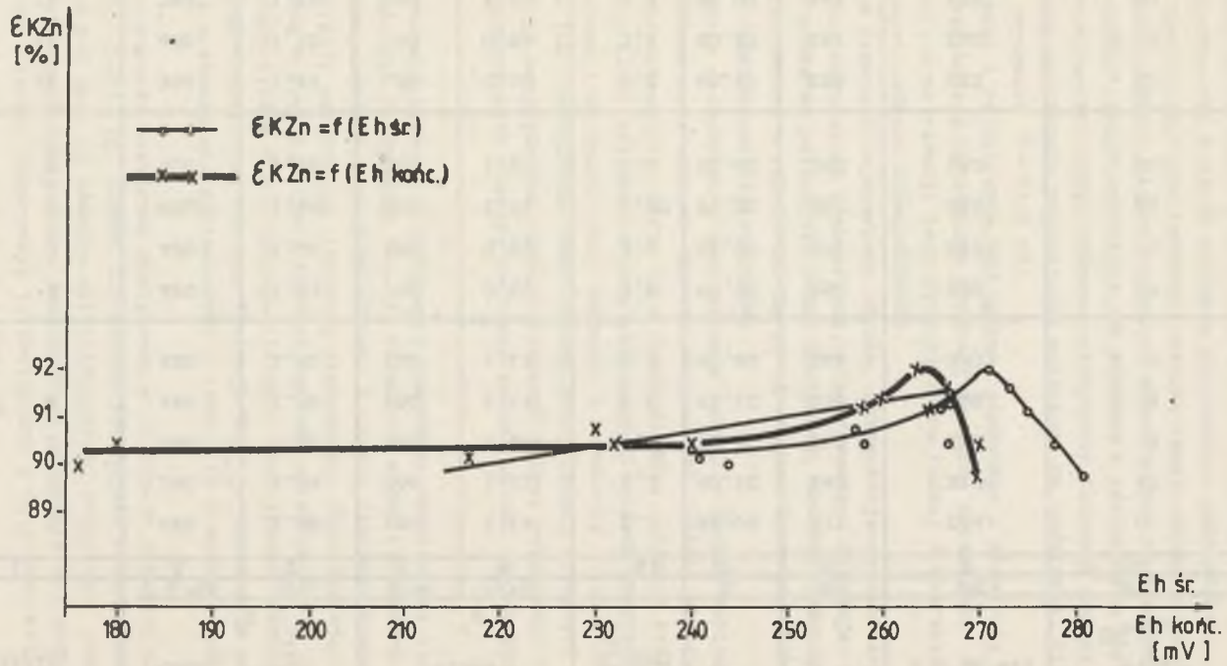
Nieodzownym warunkiem adsorpcji zbieracza i w efekcie flotacji sfaleryty w obszarze alkalicznym jest obecność aktywatora i tlenu. Aktywator i



Tabela 12

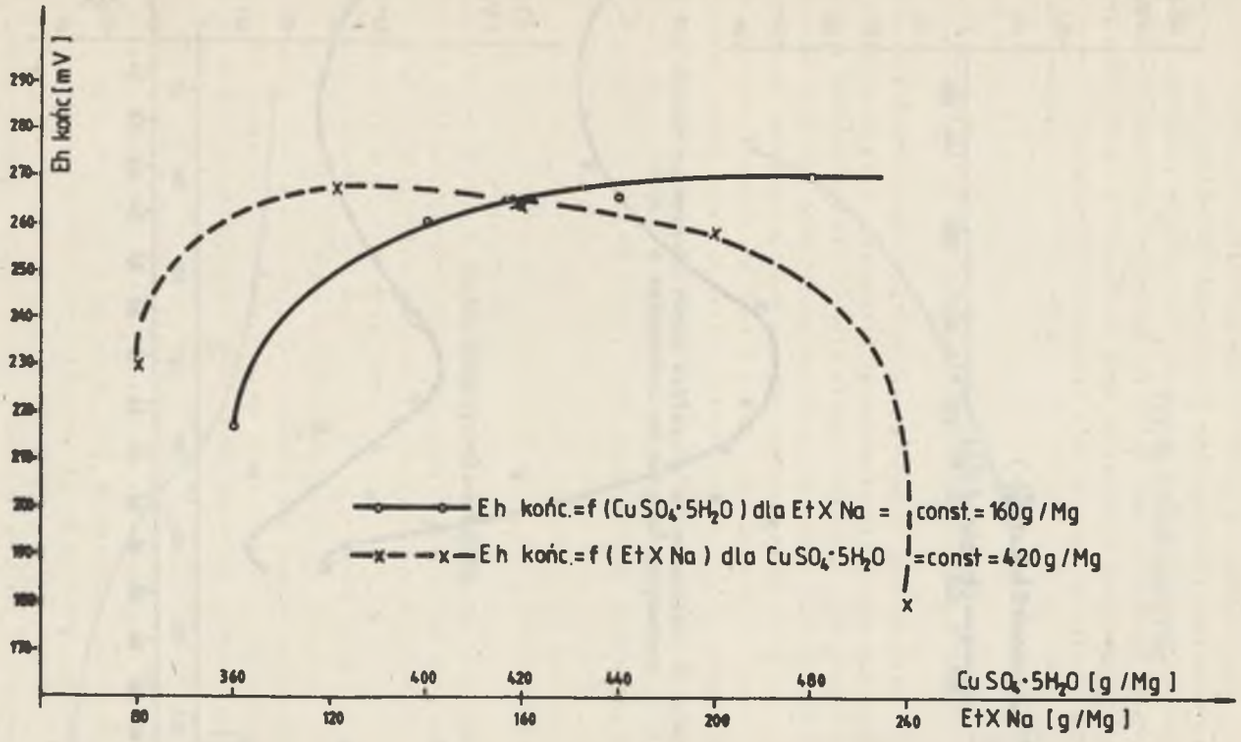
Wpływ zużycia odczynników na potencjał redox i uzysk

| Seria/lp. | | Zużycie odczynników $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $x_1$ g/Mg | M/Mg | EtXNa $x_2$ g/Mg | M/Mg | $\frac{x_1}{x_2}$ (M) | ξKZn | Eh śr. | Eh końc. t = 36 min | $\Delta Eh = Eh_{t=32} - Eh_{t=36}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | mV 8 | mV 9 | mV 10 |
| I | 1 | 420 | 1,68 | 160 | 1,11 | 1,5 | 92,05 | 271 | 264 | 0 |
| | 2 | 360 | 1,44 | 160 | 1,11 | 1,3 | 90,10 | 241 | 217 | - 47 |
| | 3 | 400 | 1,60 | 160 | 1,11 | 1,4 | 91,30 | 267 | 260 | - 8 |
| | 4 | 440 | 1,76 | 160 | 1,11 | 1,6 | 91,10 | 275 | 265 | + 8 |
| | 5 | 480 | 1,92 | 160 | 1,11 | 1,7 | 89,80 | 281 | 270 | + 8 |
| II | 6 | 420 | 1,68 | 80 | 0,56 | 3,0 | 90,70 | 257 | 230 | + 17 |
| | 7 | 420 | 1,68 | 120 | 0,83 | 2,0 | 91,60 | 273 | 267 | + 15 |
| | 8 | 420 | 1,68 | 200 | 1,39 | 1,20 | 91,20 | 267 | 258 | - 28 |
| | 9 | 420 | 1,68 | 240 | 1,67 | 1,0 | 90,40 | 240 | 180 | - 24 |
| III | 10 | 360 | 1,44 | 80 | 0,56 | 2,6 | 90,40 | 258 | 232 | + 12 |
| | 11 | 480 | 1,92 | 80 | 0,56 | 3,4 | 90,40 | 267 | 240 | + 18 |
| | 12 | 360 | 1,44 | 240 | 1,67 | 0,9 | 90,00 | 244 | 176 | - 20 |
| | 13 | 480 | 1,92 | 240 | 1,67 | 1,1 | 90,40 | 278 | 270 | - 60 |

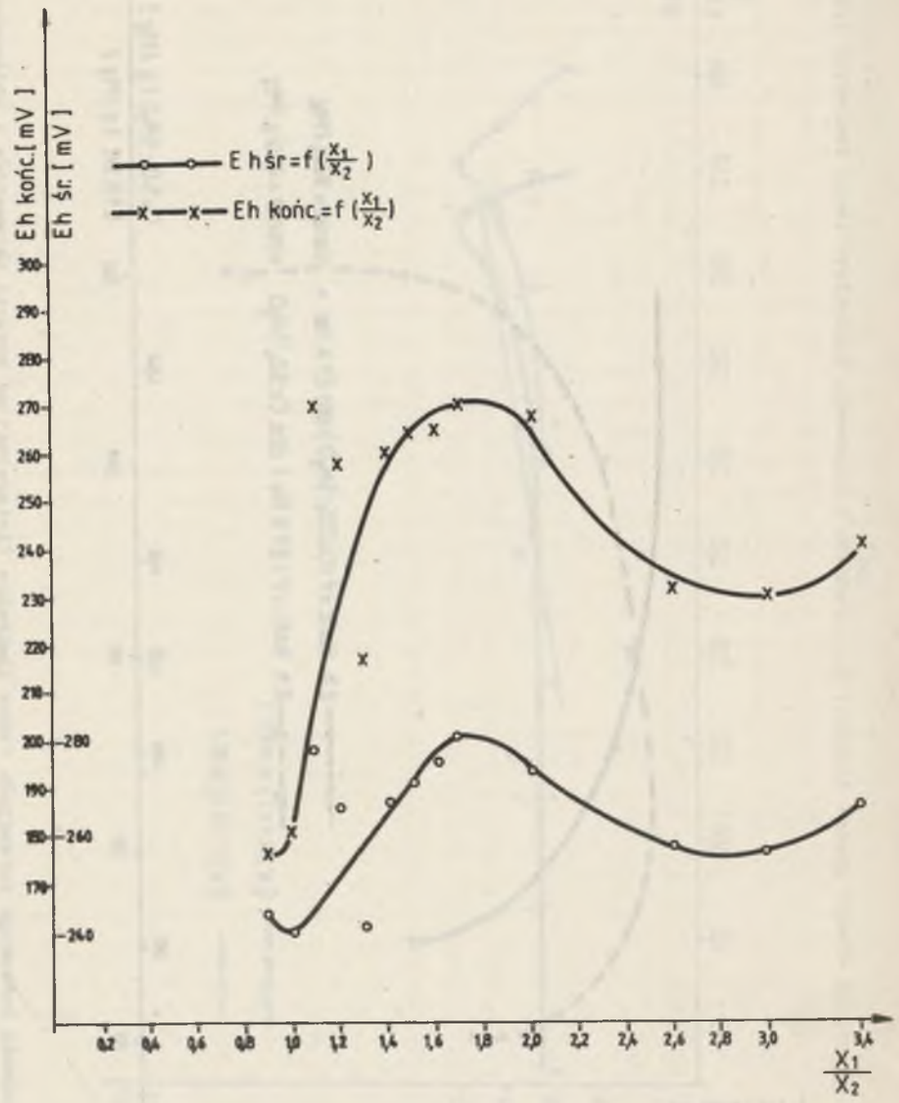



Rys. 38. Zależność uzysku blendy cynkowej od średniego i końcowego potencjału redox zawiesiny flotacyjnej



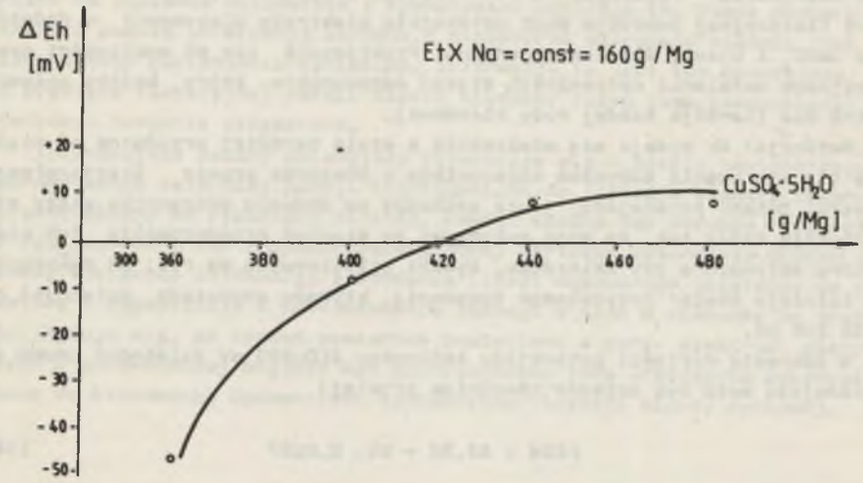



Rys. 39. Zależność końcowego potencjału redox zawiesiny flotacyjnej od zużycia aktywatora i zbieracza

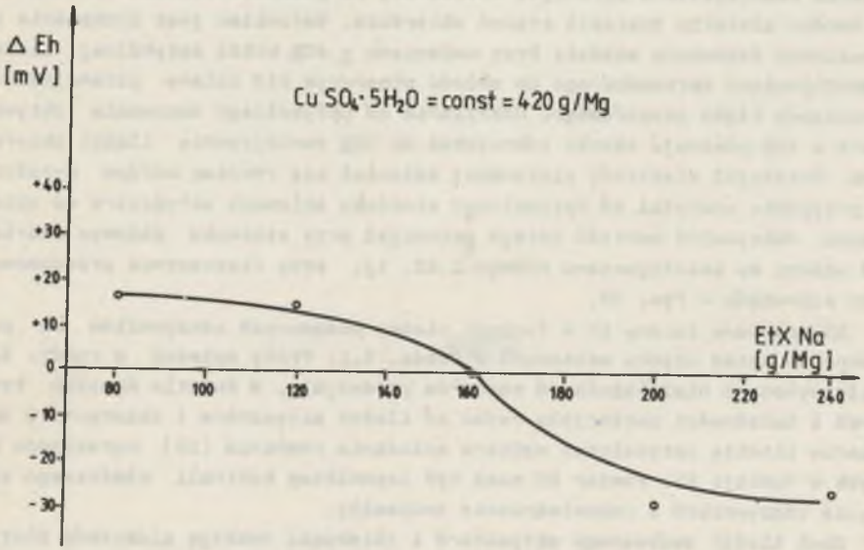



Rys. 40. Potencjał redox zawiesiny w zależności od stosunku molowego $CuSO_4(X_1)$ do $EtX(X_2)$ dozowanych podczas flotacji






Rys. 41. Zmiana potencjału redox zawiesiny w ostatnich 4 min flotacji (Δ Eh) w zależności od zużycia aktywatora




Rys. 42. Zmiana potencjału redox zawiesiny w ostatnich 4 min flotacji (Δ Eh) w zależności od zużycia zbieracza

zbieracz hydrofobizują powierzchnię minerału w wyniku zachodzących reakcji utlenienia - redukcji. Dodatek każdego z tych odczynników do zawiesiny flotacyjnej powoduje skok potencjału elektrody platynowej - dodatni dla $CuSO_4$ i ujemny dla ksantogenianu. Praktycznie nie ma możliwości precyzyjnego ustalenia optymalnych stężeń odczynników, które byłyby uniwersalne dla flotacji każdej rudy blendowej.

Potencjał Eh wydaje się wielkością o wiele bardziej przydatną od stężenia dla sterowania zużyciem odczynników w obszarze prawie stacjonarnego uzysku. Zmiany potencjału, jakie zachodzą po dodaniu odczynnika,wiążą się z reakcją redox tak, że mogą wskazywać na stopień przedozowania lub niedoboru aktywatora czy zbieracza. Wyniki zilustrowane na rys. 38 wykazują, że istnieje obszar optymalnego dozowania, któremu odpowiada potencjał około 265 mV.

W zakresie wartości potencjału końcowego 210-265 mV zależność uzysku od potencjału może być opisana równaniem prostej:

$$\varepsilon KZn = 83{,}58 + Eh \cdot 0{,}0297 \qquad (18)$$

Współczynnik regresji równania r = 0,865.

Przedozowanie aktywatora prowadzi do przyrostu potencjału końcowego powyżej 267 mV, a ten związany jest ze spadkiem uzysku. Odmiennie reaguje układ na wprowadzenie ksantogenianu. Po ujemnym skoku w momencie wprowadzania ksantogenianu potencjał ustala się na poziomie bliskim optymalnemu w bardzo szerokim zakresie stężeń zbieracza. Warunkiem jest zachowanie optymalnego dozowania miedzi. Przy wahaniach ± 40% wokół optymalnej ilości ksantogenianu wprowadzanego do układu obserwuje się zmiany potencjału w granicach błędu pomiarowego. Odchylenie od optymalnego dozowania aktywatora o 10% powoduje skutki identyczne do 50% zmniejszenia ilości zbieracza. Potencjał elektrody platynowej zmieniał się również bardzo wyraźnie w przypadku odchyłki od optymalnego stosunku molowego aktywatora do zbieracza. Maksymalną wartość osiąga potencjał przy stosunku molowym siarczanu miedzi do ksantogenianu równym 1,62, tj. przy nieznacznym przedozowaniu siarczanu - rys. 40.

Obserwowane zmiany Eh w funkcji ilości podawanych odczynników są podobne do zmian uzysku opisanych w rozdz. 5.1. Próby opisane w rozdz. 5.1 były wykonane niezależnie od pomiarów potencjału. W świetle wyników tych prób i zależności potencjału redox od ilości aktywatora i zbieracza w obszarze bliskim optymalnemu nabiera znaczenia równanie (18) wyrażające uzysk w funkcji Eh. Pomiar Eh może być czynnikiem kontroli właściwego zużycia odczynników i napowietrzenia zawiesiny.

Obok ilości dozowanego aktywatora i zbieracza reakcję elektrody platynowej wywołują również inne czynniki. Między innymi elektroda reaguje na: obecność $Na_2S$ podawanego do flotacji galeny, silne alkalizowanie zawiesiny czy napowietrzenie. Należy zaznaczyć, że wymienione czynniki powodują w obserwowanym zakresie zmiany Eh, które są związane ze zmianami uzysku



zależnością zilustrowaną na rys. 38. Propozycje dla technologii wymagają jeszcze badań w skali przemysłowej. Uzyskane już wyniki wskazują na to, że najkorzystniejszym rozwiązaniem byłaby stabilizacja zużycia ksantogenianu na poziomie optymalnym i równoczesna kontrola Eh. Wynik pomiaru Eh zawiera bowiem informację zarówno o niedoborze siarczanu miedzi, jak i zbyt słabym natlenieniu zawiesiny. Informacja ta jest tym cenniejsza, że w praktyce flotacyjnej bardzo często niedobór tlenu jest kompensowany dodatkowym zużyciem aktywatora.

Interesujące zmiany potencjału rejestruje się w czasie następującym po wprowadzaniu ostatniej porcji ksantogenianu do flotacji blendy. Zmiany te przedstawiono na rysunkach 41 i 42. Pomiar spadku lub wzrostu potencjału w tym odcinku czasu i pomiar bezwzględnej wartości potencjału drugiej elektrody dostarcza informacji o stosunku ilości dozowanego zbieracza do aktywatora i sygnalizuje o przedozowaniu jednego z nich w stosunku do drugiego. Wydaje się, że ogniwo pomiarowe zestawione z pary elektrod platynowych i porównawczej mogłoby być zaproponowane jako urządzenie wykorzystywane do sterowania dozownikami odczynników flotacji blendy cynkowej.

## III. PODSUMOWANIE

### 6. Omówienie

Przedstawiono próbę opracowania wyników fizykochemicznych badań oddziaływania aktywatora i zbieracza z powierzchnią sfalerytu w aspekcie ich praktycznego wykorzystania w technologii flotacji blendy ze złóż krajowych.

W toku prowadzonych badań wyciągnięto szereg wniosków dotyczących bezpośrednich zastosowań, jak też kierunków dalszych badań i prób przemysłowych. Niektóre z uzyskanych wyników zostały wdrożone i przyniosły wymierne efekty ekonomiczne, o czym wspomina się w tekście pracy.

Warunkiem nieodzownym flotacji sfalerytu jest pokrycie jego powierzchni zbieraczem, którym jest zazwyczaj ksantogenian. Niemniej o efektywności procesu decyduje nie tyle wielkość adsorpcji co skład warstwy zaadsorbowanej. Wniosek taki nasuwa się z badań prowadzonych na czystym minerale, dla którego warunki maksymalnej adsorpcji różniły się od warunków najlepszej flotacji. Potwierdzenie powyższego wniosku uzyskano w doświadczeniach wykonanych z zawiesiną rudy. Wykazały one, że przedozowanie odczynników, prowadzące do zwiększenia adsorpcji, równocześnie pogarsza uzysk blendy cynkowej.

Praktyczną konsekwencją tej obserwacji jest konieczność takiego dozowania siarczanu miedzi i ksantogenianu, by zapewnić możliwość sorpcji na minerale użytecznym w stosunku molowym 1:1. Taki stosunek zaadsorbowanych na powierzchni odczynników zapewnia optymalny dla flotacji skład warstewki powierzchniowej. Poza właściwym składem warunkiem efektywnej flotacji jest osiągnięcie odpowiedniego poziomu pokrycia powierzchni sfalerytu produktami adsorpcji aktywatora i zbieracza. Wraz ze wzrostem pH zawiesiny maleje ilość adsorbowanego na powierzchni minerału użytecznego aktywatora. Naturalną konsekwencją tego zjawiska jest konieczność zwiększenia w wyższych pH ilości miedzi, o którą musi być przekroczona rozpuszczalność $Cu(OH)_2$ dla zapewnienia dobrej flotacji (rys. 12).

W rezultacie, prowadzenie flotacji w podwyższonym pH powoduje nadmierne zużycie odczynników, które w większym stopniu adsorbują na minerałach płonnych i wraz z nimi odprowadzane są do odpadów. W badaniach prowadzonych na czystych minerałach stwierdzono, że dla efektywnej flotacji w różnym pH potrzebny jest różny stopień pokrycia powierzchni ksantogenianem. Podczas flotacji rudy w pH alkalicznym obserwowano zjawisko polegające na tym, że pierwsze frakcje koncentratu pochłaniały mniej zbieracza. Dla wy-



flotowania frakcji ostatniej potrzebny był znacznie większy stopień pokrycia. Może to świadczyć o tym, że adsorpcja ksantogenianu jest wynikiem odmiennych reakcji nie tylko w środowisku kwaśnym, gdzie niepotrzebna jest aktywacja i neutralnym, w którym miedź działa depresująco [63, 100]; w całym zakresie alkalicznym mechanizm hydrofobizacji jest niejednorodny i opiera się na kilku różnych reakcjach.

Rozpatrując mechanizm aktywacji i hydrofobizacji minerałów siarczkowych w środowisku alkalicznym, zwrócono uwagę na własności różniące je od minerałów utlenionych. Istotnym elementem różniącym powierzchnię minerału siarczkowego od powierzchni minerałów utlenionych w środowisku alkalicznym jest obecność siarki elementarnej. Można przypuszczać, że właśnie ta różnica jest podstawowym fizykochemicznym warunkiem skutecznego działania aktywatora i zbieracza w obecności tlenu. Tlen spełnia tutaj podwójną rolę. Jego katodowa redukcja (1) prowadzi do adsorpcji ksantogenianu i wytwarzania struktury powierzchniowej w anodowych reakcjach (11) i (4) oraz wcześniej doprowadza w reakcji (5) do powstania na powierzchni blendy cynkowej wolnej siarki. Dzięki wolnej siarce na powierzchni sfalerytu może w reakcji (6) sformować się warstewka kowelinu.

Przedstawiony mechanizm oddziaływania odczynników z powierzchnią minerałów jest zgodny z obserwacjami wpływu tlenu na adsorpcję, flotację i skład warstwy adsorpcyjnej. Ponadto wskazuje na rolę związków siarki na różnym stopniu utlenienia jako modyfikatorów flotacji minerałów siarczkowych i możliwości wykorzystania siarki elementarnej do flotacji minerałów utlenionych. Za przyjęciem takiego mechanizmu działania tlenu, siarki i aktywatora przemawiają również wyniki badań selektywnej flotacji blendy w obecności markazytu. Selektywność ta opiera się na różnicy w kinetyce flotacji obu minerałów, a przyjęty mechanizm działania tlenu i miedzi w czasie aktywacji tłumaczy te różnice. Pewne wnioski co do wiązania aktywatora z powierzchnią można wyciągnąć na podstawie prób desorpcji aktywatora i zbieracza z powierzchni blendy cynkowej.

Najskuteczniejszym depresorem, którego działanie powoduje usunięcie aktywatora i zbieracza z powierzchni, jest KCN. Istotną rolę odgrywają tu kompleksujące własności jonu $CN^-$, dzięki którym usunięty zostaje z powierzchni nie tylko ksantogenian, ale również miedź. Nie stwierdzono natomiast kompleksującego działania jonu $NH_4^+$, który nie usuwał z powierzchni blendy miedzi do roztworu. Nawet po usunięciu ksantogenianu przez zalkalizowanie zawiesiny miedź okazuje się tak trwale związana z powierzchnią minerału, że amoniak nie powoduje jej desorpcji. Stanowi to jeszcze jeden dowód na to, że również w środowisku alkalicznym, w którym aktywatorem jest głównie $Cu(OH)_2$, na powierzchni sfalerytu następuje podczas aktywacji trwałe wiązanie miedzi z siarką. Utlenione formy łatwo ulegałyby w obecności amoniaku przechodzeniu z powierzchni minerału do roztworu. W przypadku flotacji kolektywnej z następującym po niej rozdziałem selektywnym i czyszczeniem nieodzowne wydaje się stosowanie cyjanku, który jest jedynym de-

presorem przywracającym powierzchni minerału wyflotowanego pierwotne własności. Dla operacji czyszczenia koncentratu blendowego zanieczyszczonego markazytem wystarczającą operacją jest zdepresowanie surowego koncentratu przez alkalizowanie zawiesiny wapnem.

Oszczędne prowadzenie procesu wymaga całkowitego zaniechania podawania wapna do flotacji surowej blendy i ustalenia możliwie najniższego poziomu pH we flotacji czyszczącej. Postępując w ten sposób osiąga się znaczne oszczędności odczynników, przy zachowaniu wskaźników uzysku i jakości na co najmniej takim samym poziomie jak w przypadku alkalizowania zawiesiny flotacji surowej i bardzo wysokiego pH flotacji czyszczącej. Stwierdzono podczas prób przemysłowych [44], że podanie niewielkich ilości kwasu siarkowego do flotacji surowej blendy obniża zawartość cynku w odpadach i pozwala na znaczące podniesienie uzysku.

Ze względu na konieczność podawania wapna do flotacji czyszczącej, z której odpady zawracane są do flotacji surowej, pH zawiesiny flotacyjnej może ulegać pewnym wahaniom. Nieodzowna jest więc w warunkach przemysłowych kontrola pH zawiesiny flotacyjnej, a w przypadku znaczniejszych wahań wprowadzenie sprzężenia dozownika siarczanu miedzi z miernikiem pH.

Próby podniesienia efektywności działania zbieracza i aktywatora potwierdziły możliwość poprawy wskaźników flotacji przez wprowadzenie częściowego utleniania ksantogenianu etylowego do dwuksantogenu, czy też dozowanie miedzi do zawiesiny flotacyjnej przez roztwarzanie metalicznej anody.

W toku badań zaobserwowano objaw zmniejszania zapotrzebowania na aktywator w zawiesinie flotacyjnej, gdy zostaje ona silnie natleniona przez barbotaż powietrzem lub dłuższe przebywanie w obszarze anodowym elektrolizera. Stwarza to dodatkowa możliwości dla praktyki przemysłowej podnoszenia efektywności flotacji, a równocześnie zwraca uwagę na związki, jakie występują między potencjałem redox zawiesiny a wynikami flotacji blendy. Jak wykazały pomiary, potencjał redox zawiesiny ma wpływ na formowanie powierzchni blendy w wyniku działania aktywatora i zbieracza. Wartość potencjału redox może być wielkością używaną do sterowania dozowaniem odczynników w obszarze ich optymalnego zużycia.

Optymalnego doboru ilości odczynników dokonywać należy dla każdego zakładu przeróbczego i składu rudy indywidualnie.

Ważnym czynnikiem jest adsorpcja aktywatora na skale płonnej. W obserwacjach laboratoryjnych i przemysłowych stwierdza się na ogół, że dla rudy blendowej o zawartości 5% Zn optymalne zużycie siarczanu miedzi wynosi ok. 420 g/Mg; z tej ilości na koncentracie blendowym adsorbowało ~ 50% miedzi. W jednym przypadku dla rudy przerabianej w Z.P. "Bolesław" stwierdzono, że skała płonna pochłaniała 450 g aktywatora w przeliczeniu na $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Optymalna dawka dla tego przypadku wynosiła 650 g/Mg. Wyznaczenie optymalnej ilości odczynnika można rozpocząć od analizy niezbędnych strat, jakie w warunkach przemysłowych ponieść musi się przez adsorpcję miedzi na skale płonnej. Optymalna ilość ksantogenianu jest łatwa do wyliczenia z prostej stechiometrycznej zależności między miedzią i ksantogenianem adsorbującymi na powierzchni minerału użytecznego. Wyniki badań wskazują na to, że odchylenie ilości dozowanego aktywatora od poziomu optymalnego powoduje o wiele poważniejsze skutki niż niewłaściwa dozowanie zbieracza. Prosta stechiometryczna zależność między zużyciem ksantogenianu i miedzi dla optymalnych warunków odczynnikowych flotacji oraz istotność zależności między zawartością Zn w rudzie a zużyciem siarczanu miedzi świadczą o chemicznym charakterze zachodzących procesów.



Podobnie zatem jak w procesach hutniczych zachowanie chemicznych proporcji jest podczas flotacji konieczne, a naruszenie tych proporcji prowadzi do marnowania drogiego surowca. W praktyce hutniczej właściwe proporcje osiąga się przez staranne uśrednienie wsadu i precyzyjne utrzymywania warunków fizykochemicznych procesu.

Takie same wymagania muszą być postawione przed praktyką w technologii flotacji.

Doświadczenia prowadzone dla rudy ze złoża olkuskiego pozwoliły na znalezienie optymalnej dawki aktywatora i zbieracza oraz zależności adsorpcji miedzi od zawartości Zn % w rudzie. Z równanie (17) ujmującego tę zależność można wyliczyć, jak zmienia się optymalna ilość dozowanego siarczanu miedzi przy zmiennej zawartości cynku w rudzie:

$$D = \frac{3955 \cdot \%Zn}{24,83 + 4,37 \cdot \%Zn} \ g/Mg \qquad (19)$$

Z równania (19) wynika, że zmiana zawartości cynku w rudzie o 1% pociąga za sobą konieczność zmiany ilości dozowanego siarczanu miedzi o 10%. Wnioski technologiczne z przeprowadzonych doświadczeń optymalizacyjnych mogą prowadzić w dwóch kierunkach. Konieczna jest stabilizacja zawartości minerału użytecznego w rudzie poprzez uśrednienie nadawy kierowanej do procesu flotacji. Alternatywnym rozwiązaniem jest sterowanie dodatkowe dozownikiem aktywatora przez sprzężenie go z analizatorem zawartości cynku w nadawie.

Stabilizacja odchyłek zawartości cynku w rudzie na poziomie ± 0,5% (np. 4,5-5,5% Zn) pozwala na utrzymanie się w obszarze maksymalnego uzysku z niewielkim (± 5%) przedozowaniem lub niedodozowaniem aktywatora. Podstawą technologii flotacji jest ustalenie i precyzyjne przestrzeganie optymalnych warunków fizykochemicznych. Wyznaczanie tych warunków w powiązaniu z poznawaniem mechanizmów fizykochemicznych prowadzić może do stopniowego doskonalenie praktyki flotacyjnej.

Stan wiedzy podstawowej o działaniu odczynników w procesie flotacji blendy nie jest na tyle kompletny, by można było na jego podstawie stworzyć uniwersalny model dozowania aktywatora i zbieracza. Z drugiej strony stan technologii nie nadąża za rozwojem badań podstawowych, które stwa-

rzają już możliwości indywidualnych rozwiązań w zakresie dozowania odczynników dla każdego układu flotacji blendy. Przedstawione wyniki badań mogą stanowić podstawę wprowadzania elementów automatyzacji dozowania aktywatora i zbieracza w przemysłowym procesie flotacji blendy. Zebrany materiał doświadczalny określa możliwości podnoszenia efektywności procesu przez dokonywanie zmian technicznych, przy niewielkich nakładach finansowych, a ponadto wskazuje kierunki prowadzenia dalszych badań technologicznych.

## 7. Wnioski

1. Adsorpcja ksantogenianu na nieaktywowanym sfalerycie jest uwarunkowana powstawaniem ksantogenianu cynkowego, lecz skuteczną flotowalność osiąga się dopiero w warunkach powstawania na powierzchni dwuksantogenu i siarki elementarnej.

2. Zapewnienie optymalnych warunków hydrofobizacji powierzchni nie jest równoznaczne ze stworzeniem optymalnych warunków dla którejś z wybranych reakcji zbieracza na powierzchni minerału. Warunki te muszą być wyznaczone dla danego składu rudy i konkretnego zestawu maszynowego.

3. Aktywacja sfalerytu miedzią w środowisku alkalicznym ma miejsce dopiero po przekroczeniu stężenia odpowiadającego maksymalnej rozpuszczalności shydrolizowanych form jonu $Cu^{2+}$.

4. Zmiana pH aktywacji i stężenia aktywatora w obszarze alkalicznym ma większy wpływ na własności flotacyjne sfalerytu niż markazytu. Dlatego racjonalne prowadzenie procesu polega na obniżeniu zużycia aktywatora i utrzymaniu niskiego pH zawiesiny.

5. Dodatek $Na_2S$ w sekcji flotacji galeny powoduje potrzebę większego zużycia aktywatora lub użycia utleniacza dla przeciwdziałania depresującemu działaniu siarczku sodu podczas flotacji blendy.

6. Wprowadzanie tlenu do zawiesiny flotacyjnej poprawia uzysk blendy i pozwala na prowadzenie procesu przy znacznie zmniejszonym zużyciu $CuSO_4$. Tlen może być dostarczony elektrolitycznie lub przez barbotaż.

7. Selektywność flotacji poszczególnych minerałów siarczkowych w obecności $CuSO_4$ opiera się na różnicach kinetycznych w procesie hydrofobizacji tych minerałów. Ma to określone skutki technologiczne pozwalające na oszczędność odczynników i energii.

8. W optymalnych dla flotacji blendy warunkach ksantogenian i miedź adsorbują się na powierzchni blendy w stosunku molowym 1:1. Dlatego ustalając optymalne zużycie odczynników w danym zakładzie przemysłowym należy określić adsorpcję miedzi na materiale płonnym.



9. Flotacja blendy wykazuje najmniejszą tolerancję na odchylenia od optimum ilości dozowanej miedzi. Dozowanie aktywatora w przeciwieństwie do pozostałych odczynników nie powinno opierać się na zwykłej stabilizacji.

10. Mimo że warunkiem aktywacji sfalerytu w środowisku alkalicznym jest wytrącenie osadu $Cu(OH)_2$, miedź występuje na powierzchni w postaci związanej z siarką. Dlatego najlepszym depresorem dla rozdziału i czyszczenia koncentratów kolektywnych okazuje się cyjanek.

11. Zdesorbowane z koncentratu surowego blendy (przez alkalizowanie) produkty reakcji ksantogenianu z powierzchnią minerałów siarczkowych są zawracane do flotacji surowej. Badania roli, jaką spełniają te zdesorbowane produkty i możliwości korzystnego ukierunkowania ich działania stanowią poważny i mało zbadany problem technologiczny.

12. Badania zależności zużycia odczynników flotacyjnych od pH zostały wykorzystane do regulacji dozowania siarczanu miedzi na podstawie pomiaru pH zawiesiny flotacyjnej. Uzyskane efekty ekonomiczne wskazują na potrzebę wdrażania tego układu w następnych zakładach przemysłowych.

13. Wyniki pomiarów Eh w obszarze optymalnego zużycia aktywatora i zbieracza wymagają weryfikacji w próbach przemysłowych. Następnie pomiar potencjału redox zawiesiny może być wykorzystany do sterowania procesem dozowania aktywatora. Wydaje się, że sprzężenie dozownika siarczanu miedzi z miernikiem Eh jest korzystniejsze od wcześniej zaproponowanego sprzężenia z pehametrem.

14. Stosując utlenienie 10% ksantogenianu etylowego do dwuksantogenu osiągano poprawę własności zbierających tak przygotowanego odczynnika. Natomiast efektywność aktywatora wzrasta, gdy zastosuje się wprowadzenie miedzi przez anodowe roztwarzanie.
Korzyści wynikające z tak przygotowanych odczynników są znaczne. Wdrożenie wymaga jeszcze rozwiązań technicznych elektrolizerów do roztwarzania miedzi i utleniania ksantogenianu.

15. Podstawowym warunkiem, który powinien być spełniony w procesie flotacji, jest uśrednienie wsadu i precyzyjne utrzymywanie parametrów technologicznych. Warunek ten jest konsekwencją chemicznego charakteru procesów prowadzących do flotacyjnego rozdziału minerałów od skały płonnej.

LITERATURA


1. Abramow A.A.: Tiermodinamiczeskij analiz wzaimodieistwija ksantogenata i diksantogenata s powierchnostju galenita. Trudy Inst. Mechan. Leningrad, s. 279-293, 1968.
2. Abramow A.A., Awdochin W.M.: Elektrochimiczeskaja obrabotka pulpy pri fłotacji. Cwiet. Mietałły Nr 8, s. 105-110, 1978.
3. Akimow A.G., Astafiew M.G., Rozgnifeld J.Ł.: Ob okislenii miednowo elektroda w niejtralnych i szczołocznych rastworach. Elektrochimija Nr 10, t. XIII, s. 1493-1497, 1977.
4. Andrejewa A.P.: Fłotacija okislennych rud cinka. Pat. SSSR 57961/30. 08, 1940.
5. Andrejewa A.P.: Fłotacija smitsonita. Cwiet. Miet. Nr 9, s.46-50,1940.
6. Antonioli R., Caproni G., Steri U.: Aktuelle Probl. Theor. und Prax. Flotat. Glansthal - Zeller - Feld, s. 123-129, 1972.
7. Banerji B.K.: A New Technique for the Activation of Sphalerite. Proc. Australas Inst. Min. Metall., Nr 245, s. 33-38, 1973.
8. Banerji B.K.: Episulphide-based reagent for zinc sulphide flotation without copper sulphate. Proc. Australas. Inst. Min. Metall. Nr 9, t. 251, s. 1-7, 1974.
9. Bazanowa N.M., Mitrofanow S.I.: K woprosu aktiwacji i dezaktiwacji cinkowoj obmanki. Sb. Trud. Gincwetmeta, Nr 19, s. 75-87, Moskwa 1962.
10. Błok L., de Bruyn P.L.: J. Colloid Interfac. Sci., 32.518,527,533,1970.
11. Bobrzyński W.: Badania nad problemami kontroli procesu technologicznego w zakładach przeróbczych rud Zn-Pb. Etap II. AGH, Kraków IX. 1974.
12. Boczarow W.A., Kopyłow W.M., Kuroczkina A.W., Martynowa E.J., Martynowa Ł.A.: Formirowanije jonnogo sostawa żidkoj fazy i flotirujemost sulfidnych minierałow w prisutstwii sierusodierżaszczich modifikatorow. Cwietnyje Mietałły Nr 9, s. 99-103; 1981.
13. Boczkariew G.R., Lebiediew W.F., Nogin H.M.: O niekotorych strukturnych osobiennostiach oksigidrata żeleza, połuczennogo elektrochimiczeskim putiom. Fizyko-techniczeskije problemy rozrabotki poleznych iskopajemych Nr 1, s. 43-47, 1977.
14. Bolewski A.: Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geolog., Warszawa 1965.
15. Bushell C.H.G.: Behaviour of Xanthates in Flotation.Trans. Can. I.M.M. t. 58, s. 65, 1958. (Can. Min. Mettall. Bull. Nr 3, s. 137, 1958).
16. Bushell C.H.G., Krauss C.J., Brown G.: Some reasons for selectivity in copper activacion of minerals. Can. Min. Metall. Bull, t. 54, Nr 587, s. 244, 1961.
17. Chadżiew P., Marchova K.: Das Drücken sulfidischer Minerale mit den bei der elektrochemischen Auflösung von Metallelektroden erhaltenen Produkten. Freiberger Forschungsh. A., s. 221-227, 1978.
18. Chadżiev P.G., Kniev S.G.: Metod za élektrolitična selektivna fłotacja na sulfidni minerali. Pat. Bułg. Nr 14782.
19. Chan G.A., Sorokier Ł.W., Kupiejewa R.D.: O wyborie paramietra optymalizacji processa desorbcji ksantogienata s powierchnosti minierałow kollektiwnogo koncentrata. Cwietnaja Mietałłurgija, Nr 6, s. 7-10, 1979.





20. Coleman R.E., Powell H.E., Cochran A.A.: Infrared Studies of Products of the Reaction between activated zinc sulfide and potassium ethyl xanthate. Trans. of the Soc. of Min. Engr., AIME, No 12, s.408,1967.
21. Czanturija V.A., Filinowa V.V., Łunin V.D., Goriencow N.Ł.,Boczkariew G.R.: Elektrochimiczeskij mietod wodopodgotowki pri fłotacji polimietalliczeskich rud słożnogo wieszczestwiennogo sostawa.XIII. Int. Min.Proc. Congr. vol. II, s. 5-25, Warszawa 1979.
22. Czanturija V.A., Szafiejew R.S.: Osobiennosti processa adsorbcii flotacionnych reagentow na połuprowodnikowych minierałach. Izv.VUZ Cwiet. Mietałłurgija,Nr 6, s. 8, 1969.
23. Cziżikow D.M., Zaprudskij N.N., Turygin S.M.: Koncentracija okislennych rud cwietnych mietałłow. Cw. Miet. 16 (8), s. 27-28, 1941.
24. Dąbrowski K.: Sprawozdania ZBiO KGH "Orzeł Biały" Nr 2/72/BW,Nr 1/73/BW - dla IMN Gliwice (nie publikowane).
25. Dąbrowski K., Stachurski J., Girczys J.: Sposób flotacji kolektywno-selektywnej rud cynkowo-ołowiowych. Zgłoszenie projektu KGH "Orzeł Biały" Nr 88/08/75.
26. Degoul P.J.C. i in.: Instrumentation et strategies de control dans l'industrie mineralurgique. Ind. Miner. Suppl. Mineralurgie, Nr 3-4, s. 7-87, 91-103, 1976.
27. Figielski T.: Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach. PWN, Warszawa 1980.
28. Finkelstein N.P., Lovell V.M.: Fundamental studies of flotation process, J.S. Afr. Inst. Mining and Met., t. 72, 1972, nr 12,s.328-341.
29. Fuerstenau M.C., Clifford K.L., Kuhn M.C.: The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation. International Journal of Mineral Processing, t. 1, s. 307-318, 1974.
30. Fuerstenau M.C., Huiatt J.L., Kuhn M.C.: Dithiophosphate vs. xanthate flotation of chalcocite and pyrite. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. t. 250, s. 227-231, 1971.
31. Fuerstenau M.C., Kuhn M.C., Elgillani D.A.: The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. Trans. Soc. of Min. Engrs. Nr 7 s. 148-156, 1968.
32. Gardner R.P., Ely Jr R.L.: Radioizotope Measurement Applications in Engineering. New York 1967.
33. Gardner J.R., Woods R.: An Electrochemical Investigation of the natural Flotability of Chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, vol. 6, Nr 1, s. 1-16, 1979.
34. Garrels R.M., Christ Ch.I.: Solutions Minerals and Equilibrai Haper Row, New York 1965.
35. Gaudin A.M.: Flotacja. Wyd. "Śląsk", Katowice 1963.
36. Gaudin A.M., de Bruyn P.L., Mellgren Olav: Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite. Trans. AIME No 1, s. 65-70, 1956.
37. Gaudin A.M., Carr J.S.: Analitical Procedures for Ethyl Xanthate Labeled with Radiosulfur. Analit. Chem. Nr 5, 24, s. 387, 1952.
38. Gaudin A.M., Fuerstenau D.W., Mao G.W.: Activation and Deactivation Studies with Copper on Sphalerite Mining Eng. t. 11, No 430, s. 431-436, 1959.
39. Girczys J.: Praca doktorska. Politechnika Śląska, Gliwice 1970.
40. Girczys J. i zespół: Aktywacja blendy w procesie flotacji przy pomocy miedzi metalicznej. Praca ZBiPM CUPRUM, Bytom 1978.
41. Girczys J., Horzela Z.: Pomiar stężenia roztworów wodnych ksantogenianu znaczonego. Rudy Metale 12, Nr 6, s. 310, 1967.
42. Girczys J., Kwiecień D.: Zgłoszenie patentowe P-223973 30.04.1980.

43. Girczys J., Kwiecień D., Niezgoda H.: Flotacja blendy cynkowej aktywowanej przez anodowe roztwarzanie miedzi. CUPRUM Nr 6, s. 19, 1980.

44. Girczys J., Laskowski J.: Usprawnianie przemysłowego procesu flotacji blendy cynkowej na podstawie laboratoryjnych badań fizykochemicznych. Fizykochem. Problemy Przeróbki Kopalin, Nr 9, s. 81-91, Wrocław 1975.

45. Girczys J., Laskowski J.: Mechanism of flotation of unactivated sphalerite with xanthates. Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C., t. 81, s.18-19, 1972.

46. Girczys J., Laskowski J.: Badania niektórych podstawowych zależności we flotacji sfalerytu z niecki bytomskiej. Rudy i Metale Nieżelazne Nr 3, s. 100-103, 1972.

47. Girczys J., Laskowski J., Lekki J.: Copper activation studies with sphalerite. Canadian Metallurgical Quarterly, t. II, Nr 4, 5, s. 553-558, 1972.

48. Girczys J., Niezgoda H.: Wpływ częściowego utlenienia ksantogenianu etylowego na wyniki flotacji blendy. Rudy Metale Nr 12, R 23, s. 625-627, 1978.

49. Girczys J., Niezgoda H., Skowronek J.: Badania znacznikowe obiegu cieczy zawiesinowej w procesie wstępnego wzbogacania rud Zn-Pb. Cuprum, Nr 6, s. 39-42, 1975.

50. Glasstone S.: Podstawy elektrochemii. PWN, Warszawa 1956.

51. Glembockij W.A.: Fizykochimija flotacionnych processow. Nedra,Moskwa 1972, s. 276.

52. Glebow Ju.M., Sjasin Ju.A., Czeriednikow A.A.: Primienienije elektroliticzeskich gazow ułuczszajet pokazatieli cinkowoj fłotacii.Cwietnyje Mietałły Nr 12, s. 73-74, 1980.

53. Golikow A.A.: Wzaimodiejstwije sobiratielej tipa ksantogienatow na powierchnosti sulfidnych minierałow. Cwietnyje Mietałły, Nr 11, s. 19, 1961.

54. Golikow A.A.: O chimizmie wzaimodiejstwija sulfgidrilnych sobiratielej na powierchnosti sulfidnych minierałow. Cwietnyje Mietałły, Nr 5, s. 16, 1964.

55. Golikow A.A.: Issledowanije podawliajuszczego diejstwija szczełoczi pri fłotacii sulfidnych minierałow. Sb. Naucz. Tr. BNII Cwietmet.-Ust'-Kamenogorsk Nr 14, s. 38-59, 1970.

56. Golikow A.A., Nagirnjak F.I.: Kataliticzeskoje okislenije ksantogenata w wodnom raztworie w prisutstwii sulfidnych minierałow.Cwietnyje Mietałły Nr 4, s.9, 1961.

57. Graczyk J., Iller E.: Matematyczne modele przepływu płynów w izotopowych badaniach reaktorów chemicznych. Ośrodek informacji o energii jądrowej. Warszawa 1974.

58. Granville A., Finkelstein N.P., Allison S.A.: Review of reactions in the flotation system galena-xanthate-oxygen, Trans. Inst. Min.Metall., t. 81C, 1972, s. 1-30.

59. Le Guen F.: The Control of Flotation. CJM Bulletin, No 756,s.113-128, April 1975.

60. Harris P.J., Finkelstein N.P. Interactions between sulphide minerals and xanthates. The formation of monothiocarbonate. Proc. XI-th Int.Miner. Process. Congress, Cagliari, 1975, s. 35-57.

61. Hepel T.: Hydrometalurgiczna destrakcja miedzi i minerałów siarczkowych ze szczególnym uwzględnieniem równowag elektrochemicznych towarzyszących temu procesowi. Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1973.

62. Heyes G.W., Traher W.J.: Oxidation - reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. Int. J. Miner. Process. No 6, s. 229-252, 1979.



63. Iskra J., Laskowski J.: Copper ions in the flotation process: effect of $CuSO_4$ on flotation of methylated quartz. Trans. IMM, Section C., 78, s. 113, 1969.

64. Joy A.S., Robinson A.J.: Flotation, Recent Progress in Surface Science, Academic Press, New York-London, t. 2, s. 169, 1964.

65. Kakowskij I.A.: Izuczenije fizyko-chimiczeskich swojstw niekotorych organiczeskich flotacjonnych reagientow i ich solej s jonami tiażołych cwietnych mietałłow. Trudy Instytuta Gornogo Dieła AN SSSR|Moskwa, t. 3, s. 255-289, 1956.

66. Kakowskij I.A.: K woprosu o kinetikie okislenija smiesiej sulfidnych minierałow kisłorodom w wodnych rastworach. Obogaszczenie rud, Nr 3, s. 15-18, 1980.

67. Kakowskij I.A., Maksimow A.W., Saburowa L.W.: O charaktierie gidrofobizacji powierchnosti sulfidow miedi i aktiwirowannogo sfalerita w prisutswii pirita. Obogaszczenie rud, Nr 6, s. 26-29, 1980.

68. Kirbitowa N.W., Elisejew N.I., Szarapowa N.D.: Izmienienije form ksantogenata pri fłotacji w prisutstwii gidroksilnych jonow. Izd. Wysz. Ucz. Zaw. Gornyj Żurnał, No 12, s. 114-118, 1981.

69. Kłassen W.I., Krochin S.I.: O koncentrirowanii ksantogenata wdol triechfaznogo kontakta pri fłotacii. Dokł. AN SSSR, t. 13b,Nr 4,1961.

70. Kłassen W.I., Krochin S.I., Tichonow S.A.: Wlijanije okamlenija apolarnym reagentom płoszczadi kontakta puzyrka s czasticiej minierała na procznost ich slipanija pri fłotacii. Cwietnyje Mietałły Nr 4, s. 9, 1962.

71. Komosa A., Solecki J., Szczypa J.: Preparation of Synthetic Sphalerites with Various Iron Contents, J. Appl. Chem. Biotechnol. 1978, 28, s. 844-846.

72. Kowal A., Marczewski W., Pomianowski A.: Elektrochemia układów flotacyjnych. II. Chronopotencjometryczna i woltamperometryczna charakterystyka elektrody chalkozynowej. Roczniki Chem. t. 47, s. 1301-1311, 1973.

73. Kowal A., Pomianowski A.: Cyclic voltametry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide. J. Elektroanal. and Interf. Elektrochem. t. 46, s. 411-420, 1973.

74. Laskowski J.: Zjawiska towarzyszące flotacji w świetle teorii półprzewodników. Rudy i Metale Nr 11, s. 588, 1964.

75. Lekki J.: Fizykochemiczne uzasadnienie zakresu flotowalności minerałów siarczkowych. Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin, Seminarium Wrocław, Nr 10, s. 99-109, 1976.

76. Lekki J.: Fizykochemiczne podstawy flotowalności minerałów siarczkowych. Wyd. Pol. Wrocławskiej, seria Monografie, Wrocław 1979.

77. Lekki J., Laskowski J.: On the chalcocite solution interface at alkaline pH. 22nd Meeting Int. Soc. Elektrochem. Dubrownik, s. 120-122, 1971.

78. Leonow S.B., Baranow A.N., Woronczichin G.A., Biczewina N.G., Tumakow G.F.: Wniedrienije elektrochimiczeskogo okislenija ksantogenatow na swincowo-cinkowoj fabrikie. Cwietnyje Mietałły, Nr 4, s. 75-76, 1974.

79. Leonow S.B., Baranow A.N., Zapow W.Z.: Elektrokataliticzeskoje okislenije ksantogenata pri fłotacii polimetaliczeskich rud.Cwietnyje Mietałły, Nr 8, s. 85, 1976.

80. Majima H.: How oxidation affects selective flotation of complex sulphide ores. Canadian Mettallurgical Quarterty, t. 8, nr 3, s.269-273, 1969.

81. Manojlović-Gifing M., Milinkowic R.: Einflus des pH Wartes auf die Oberflächen von Bleiglanz, Zinkblende und Schwefelkies in Wasser, Erzmetall Bd. 28, H. 10, s. 455-457, 1975.

82. Masevskij G.N.: Pat. ZSRR Nr 638376.

83. Mitrofanow S.I.: Solution of some problems concerning the theory and practice of selective flotation in the USSR. Progress in Mineral Dressing, Procedings of the International Mineral Dressing Congress, Stokholm, Almgvist a Wiksell, s. 441, 1958.

84. Morozow Ju.P.: Zakonomiernosti processa aeracii flotacionnoj pulpy elektroliznymi gazami. Gornyj Żurnał, Nr 5, s. 151-156, 1978.

85. Mular A.L.: Effect of impurities on the flotation behaviour of zinc oxide. Trans. Soc. Mining. Engrs. AIME, Nr 3, 232, s. 204-211, 1965.

86. Nalimow W.W., Czernowa N.A.: Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych. WNT, Warszawa 1967.

87. Ney P.: Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. Springer Verlag, Wien, New York, 1973.

88. Nowak P., Krauss E., Pomianowski A.: Eksperymentalne badania korozji minerałów w krótkozawartych modelowych ogniwach lokalnych.Zeszyty Fizykochemiczne, 13, s. 3-15, 1981.

89. Oktawiec M.T.: Odczynniki stosowane w kraju do flotacji rud. Fizykochem. Problemy Przeróbki Kopalin. Zesz. 8, s. 135-148, Wrocław 1974.

90. Pokusajewa Ł.I., Popow R.Ł., Czernyj Ł.G., Statajew I.Sz.: Promyszlennyje ispitanija elektrochimiczeskogo okislenija rastworow ksantogenata. Cwietnyje Mietałły, Nr 10, s. 73-74, 1973.

91. Peters E., Warren I.H., Veltman H.: Extractive met-hydromet; Theory and practice. Tutorial symposium, Sect. V, Hepworth M.T.(Editor),University of Denver, 1972.

92. Płaksin I.N., Bessonow S.W., Rol gazow wo fłotacjonnych reakcijach. Płaksin I.N. Izbrannyje trudy, "Nauka", Moskwa 1970.

93. Płaksin I.N., Dżakipow T.D., Szafiejew R.S.: K woprosu okislenija ksantogenata w diksantogenid na powierchnosti galenita i sfalerita. Sb. Nowyje processy i fłotoreagenty pri obogaszczenii rud. AN Kazachskoj SSR, Ałma-Ata 1968, s. 18.

94. Płaksin I.N., Szafiejew R.S., Czanturija W.A.: Wzaimoswiaz mieżdu energeticzeskim strojenijem kristałłow minierałow i ich fłotacjonnymi swojstwami. VIII Mieżd. Kong. Po obogaszcz. Pol. Iskop. Izd. Inst.Mechanobr, Leningrad 1969, t. 2, s. 235.

95. Pomianowski A., Leja J.: Sphectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions. Canad. J. of Chem. Nr 9, t. 41, s. 2219-2230, 1963.

96. Pomianowski A., Kowal A.: Elektrochemia układów flotacyjnych.I.Chronopotencjometryczna charakterystyka elektrod: rtęciowej,platynowej i miedzianej w wodnych roztworach etyloksantogenianu potasu. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego. Prace Chemiczne, 18,s.249-257,1973.

97. Pomianowski A., Szczypa J., Janusz W.: Adsorption on Sphalerite Using Radioactive Copper and Xanthate Species. XIIth Int.Mineral.Processing Congress (Sao Paulo 1977), Meeting 7 - Paper 4.

98. Potasznikow Ju.M., Kakowskij I.A.: O miechanizmie rastworienija wysszego sulfida miedi w cjanistych rastworach. Izw. Wuzow. Cw.Mietałłurgija, Nr 6, t. 5, s. 62-65, 1962.

99. Pourbaix M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Oxford 1966.

100. Prasad M.S., Rao S.R.: Studies on mixed collectors with special reference to xanthogenate-dixanthogen system. 9th Intern. Mineral. Proc. Congress Praha, s. 157, 1970.

101. Rey M.: Niekotoryje prakticzeskije i tieorieticzeskije problemy flotujemosti porod. VIII Mieżdunarodnyj Kongres Pierierabotki Minierałow, t. 1, s. 373-385, Leningrad 1968.



102. du Rietz C.: Chemisorption of collectors In surface chemistry. (Copenhagen: Munksgaard) s. 21-27, 1965.

103. du Rietz C.: Chemisorption of collectors in flotation.Proc.XIth Int. Mineral Processing Congress, Instituto di Arte Mineraria, s.375-403, Cagliari 1975.

104. Salamy S.G., Nixon J.C.: The application of electrochemical methods to flotation research. Recent Developments in Mineral Dressing.Inst. Min. Met., s. 503-514, London 1953.

105. Sato M.: Oxidation of sulphide ore bodies. II. Oxidation mechanism of sulphide minerals at 25°C. Economic Geology, t. 55, s. 1202-1243, 1960.

106. Solecki J., Komosa A., Szczypa J.: Copper ion activation of synthetic sphalerites with various iron contents, Int. J. Miner. Process. 1979, 6, 221-228.

107. Rate Processes of Extractive Metallurgy. Sohn MY, Wadsworth ME (Editors), New York 1979.

108. Steininger J.: The depression of sphalerite and pyrite by basic copper and sulf-hydryl flotation collectors. Trans. AIME, 241, s. 34, 1968.

109. Steininger J.: Collector ionization in sphalerite flotation with sulfhydryl compounds. Soc. of Min. Engrs. Trans. AIME, No 9, t. 238, s. 251-257, 1967.

110. Stiepanow B.A., Kakowskij I.A., Serebriakowa N.W.: Okislitielno wosstanovitielnyje potiencjały ksantogenatow. Naucz. Dokł. Wys. Szkoły, Chimija i Chim. Techn. Nr 2, s. 277-279, 1959.

111. Sutherland K.L., Wark W.I.: Principles of Flotation. Melbourne, Austral. Inst. Min. Met. Inc. Chapter XI, 1955.

112. Szafiejew R.Sz., Sturua R.I., Czanturija W.A., Salnikow M.A.: Wzaimoswiaz koncentracii nositielej elektriczeskogo zariada s fłotacjonnymi swojstwami sulfidnych minierałow. Izw. W.U.Z., Cwietnaja Mietałłurgija, Nr 6, s. 3-8, 1970.

113. Szczypa J., Solecki J., Komosa A.: Effect of surface oxidation and iron contents on xanthate ions adsorption of synthetic sphalerites, Int. J. Miner. Process., 1980, 7, 151-157.

114. Szupow Ł.P.: Prikładnyje matiematiczeskije mietody w obogaszczenii poleznych iskopajemych. Nedra, Moskwa 1972.

115. Tipman R.N., Leja J.: Reactivity of Xanthate and Dixanthogen in Aqueous Solutions of Different pH-Colloid. Polym. Sci. 235, s. 4-10, 1975.

116. Tolun R., Kitchener J.A.: Electrochemical Study of the galena-xanthate-oxygen flotation system. Trans. Inst. Min. a Met., 73, s. 313, London 1964.

117. Venkatachalam S., Mallikrjuhan R.: Electrode potencjals and anodic polarization of sulphides, Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C., t.79C, s. 181-188, 1970.

118. Woodcock J.T., Jones M.H.: Chemical environment in Australian lead zinc flotation plant pulps. Proc. Austral. Inst. Mining and Met. Nr 235, s. 61, 1970.

119. Woods R.: The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation. J. Phys. Chem. No 3, t. 75, s. 354-362, 1971.

120. Wottgen E., Luft D.: Untersuchungen zur Sammler-Wirkung der Xanthogenate. Freiberger Forschungsheft, Nr 437, A, s. 23-29, 1968.

121. Yonezawa T.: Eksperimental Study of Adsorption and Desorption of Xanthate by Sphalerite. Bull. Inst. Min. a Metall., Trans.of I.M.M., No 652, s. 329, 1961.

122. Zabłotny Wł.: Zastosowania metod atomów znaczonych do badań w gospodarce wodno-ściekowej. Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej. Warszawa 1974.

RÓWNANIA I SYMBOLE

(1) $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$

$$E_I = 1,229 + 0,0148 \log Po_2 - 0,059\ pH$$

(2) $ZnS + 2X - 2e = Zn X_2 + S$

$$E_{II} = 0,02 - 0,059 \log [X^-]$$

(3) $ZnS + \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2X = Zn X_2 + S + H_2O$

(4) $2X^- - 2e = X_2$

$$E_{IV} = - 0,07 - 0,059 \log [X^-]$$

(5) $ZnS + 2 H_2O - 2e = Zn (OH)_2 + S + 2H^+$

$$E_V = 0,628 - 0,059\ pH$$

(6) $Cu(OH)_2 + S + 2e = CuS + 2OH^-$

(7) $2FeS_2 + 5H_2O - 8e = FeS_2O_3 + Fe(OH)_2 + 2S + 8H^+$

(8) $FeS_2 + H_2O - 2e = Fe(OH)_2 + 2S + 2H^+$

(9) $CuS + 2H_2O - 2e = Cu(OH)_2 + S + 2H^+$

$$E_{IX} = 0,862 - 0,059\ pH$$

(10) $pH = \log [X^-] + 15,8$

(11) $CuS + X^- - e = CuX + S$

$$E_x = - 0,110 - 0,059 \log [X^-]$$

(12) $pH = \log [X^-] + 16,48$

(13) $K_o = \frac{J}{J(\alpha)}$

(14) $J = \sqrt{\frac{\varepsilon \beta 100}{\beta_t}}$

(15) $Y = a_o + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2$

(16) $Y = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 +$

$+ b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$

(17) $\Gamma Cu = 24,83 + 4,37\ Zn‰$

(18) $\varepsilon Kzn = 83,58 + Eh \cdot 0,0297$

(19) $D = \frac{3955 \cdot Zn‰}{24,83 + 4,37\ Zn‰}$

E - potencjał reakcji połówkowej V

I,II... - indeks rzymski określający numer równania reakcji dla której podano E

$Po_2$ - aktywność ciśnieniowa tlenu

$X^-$ - jon ksantogenowy, $[X^-]$ - stężenie $M/dm^3$

$X_2$ - dwuksantogen

$K_o$ - wskaźnik oceny procesu dla wzbogacania próbek o zmiennej zawartości metalu

J - jakość wzbogacania koncentratu

$J(\alpha)$ - przeciętna jakość wzbogacania koncentratu w funkcji $\alpha$

$\varepsilon$ - uzysk metalu %

$\alpha$ - % zawartości metalu w nadawie

$\beta$ - jakość koncentratu, % zawartości metalu w koncentracie

$\beta_t$ - zawartość % metalu w czystym minerale

y - parametr optymalizowany (jakość, uzysk, stosunek Zn/Fe itp.)

$a_o, a_1, a_2$ - współczynniki równania drugiego stopnia

$a_{12}$... - o dwóch zmiennych

$b_o, b_1, b_2$... - współczynniki równania drugiego stopnia o trzech zmiennych

$x_1$ - ilość zużywanego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g/Mg

$x_2$ - ilość zużywanego ksantogenianu g/Mg

$x_3$ - zawartość cynku w rudzie flotowanej % Zn

$\varepsilon Kzn$ - uzysk cynku w kocentracie blendowym

$\Gamma Cu$ - adsorbcja miedzi % z ilości zużytej

Zn‰ - zawartość ‰ cynku



Eh - potencjał redox zawiesiny flotacyjnej mV

D - optymalne zużycie $CuSO_4\ 5H_2O$ g/Mg

C:S - stosunek cieczy do ciała stałego w zawiesinie

Wp - wydajność prądowa reakcji roztwarzania anodowego miedzi.

## BADANIA WARUNKÓW OPTYMALNEGO DZIAŁANIA AKTYWATORA I ZBIERACZA W PROCESIE FLOTACJI BLENDY CYNKOWEJ


### S t r e s z c z e n i e

Przedstawiona praca stanowi próbę praktycznego wykorzystania wyników badań fizykochemicznych w procesie optymalizacji dozowania odczynników do flotacji blendy. Badaniami objęto warunki flotacji sfalerytu nieaktywowanego i aktywowanego z zawiesin o różnym pH. Wykazano, że w środowisku alkalicznym nieodzownym warunkiem aktywacji jest przekroczenie stężenia rozpuszczalności wodorotlenku miedzi. Ilość miedzi stosowana do aktywacji sfalerytu może być obniżona przez prowadzenie procesu w niezbyt wysokim pH = 8 do 9. Selektywny rozdział sfalerytu i markazytu warunkowany jest odpowiednim czasem flotacji i doborem właściwych ilości aktywatora do poziomu pH zawiesiny; istnieje możliwość automatycznego sprzężenia ilości dozowanego $CuSO_4$ z pH mętów. Wyniki badań były weryfikowane w skali przemysłowej. W pracy omówiono również związki, jakie obserwuje się w przemysłowym procesie flotacji między zużyciem wapna, ksantogenianu i siarczanu miedzi. Przedstawiono wyniki świadczące o tym, że selektywność rozdziału blendy od markazytu opiera się na różnicach w kinetykach reakcji hydrofobizujących powierzchnie tych minerałów.

Badania warunków podniesienia efektywności działania aktywatora i zbieracza we flotacji blendy cynkowej objęły:

- zastosowanie dwuksantogenu jako zbieracza pomocniczego,
- zastosowanie miedzi roztwarzanej elektrolitycznie,
- dobór optymalnych dla uzysku Zn ilości aktywatora i zbieracza,
- desorpcję produktów reakcji ksantogenianu i miedzi z powierzchni blendy za pomocą wybranych odczynników,
- adsorpcję aktywatora i zbieracza na składnikach zawiesiny flotacyjnej w obszarze optymalnego zużycia odczynników,
- zmiany potencjału redox w obszarze optymalnego zużycia aktywatora i zbieracza.

Uzyskane rezultaty stwarzają możliwości usprawniania procesu flotacji blendy i wprowadzania elementów automatyzacji dozowania aktywatora i zbieracza.


## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОПТИМАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ АКТИВАТОРА И СОБИРАТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ФЛОТАЦИИ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ


### Р е з ю м е

Представленная работа является попыткой практического использования результатов физикохимических исследований в процессе оптимизации дозирования флотационных реагентов обманки. Исследования касались условий флотации неактивированного и активированного сфалерита из пульпы с разным pH. Показано что в щёлочной среде необходимым условием активации является превышение концентрации растворимости гидроокиси меди. Количество меди, употребляемое в активации сфалерита может быть понижено, путём ведения процесса при невысоком pH = 8 до 9. Селективный раздел сфалерита от марказита, обусловлен соответственным временем флотации и подбором нужной величины активатора, согласно уровню pH пульпы. Является возможным автоматическое сопряжение количества дозированного $CuSO_4$ с pH пульпы. Результаты исследований были проверены в промышленном масштабе.

В работе оговорены также связи, какие наблюдаются в промышленном процессе флотации между потреблением извести, ксантогената и сульфата меди. Представленные результаты утверждают в том, что селективность раздела обманки от марказита основывается на разницах в кинетике реакций гидрофобизирующих поверхностей этих минералов.

Исследования условий эффективности действия активатора и собирателя при флотации цинковой обманки затронули:

- применение двуксантогена в качестве подсобного собирателя,
- применение меди, растворяемой электролитическим путём,
- подбор оптимального количества активатора и собирателя,
- десорбцию продуктов реакции ксантогената и меди с поверхности обманки при помощи выбранных реагентов,
- адсорбцию активатора и собирателя на компонентах флотационной пульпы в диапазоне оптимального потребления реагентов,
- изменения потенциала редокса в диапазоне оптимального потребления активатора и собирателя.

Полученные результаты дают возможность усовершенствования процесса флотации обманки и введения элементов автоматизации дозировки активатора и собирателя.

INVESTIGATIONS ON THE OPTIMAL CONDITIONS OF THE WORK OF ACTIVATORS AND COLLECTORS IN THE FLOTATION OF SPHALERITE


S u m m a r y

The paper deals with an attempt of utilizing the results of physico-chemical investigations practically for the purpose of optimizing the batching of reagents in the flotation of sphalerite. The tests concerned the flotation conditions of both active and inactive sphalerite from suspensions with varying pH values. It has been shown that in an alkaline medium the activation is indispensably conditioned by an excess of the solubility of copper hydrixide. The amount of copper applied for the activation of sphalerite may be reduced by carrying out this process at a rather low pH of 8 to 9. The selective seperation of sphalerite and marcasite is conditioned by a proper time of flotation and by the choice of the right amounts of the activating agent up to the pH level of the suspension. In is possible to couple automatically the amount of batched $CuSO_4$ with the pH of the flotation pulp. The results of these investigations have been verified in the industrial scale. The paper discusses also the relations between the consumption of lime, xanthate and copper sulphate that is to be observed in the process of industrial flotation. The presented results prove that the selectivity in the separation of sphalerite from marcasite depends on the kinetic differences in the reactions which make the surfaces of both these minerals water-repellent.

The investigations of the conditions of raising the efficiency of the activating and collecting agents in the flotation of sphalerite comprised:

- the application of dixanthate as an auxiliary collector;
- the application of electrolytically solved copper;
- the choice of optimal amounts of both activator and collector to attain the maximum yield of Zn;
- the desorption of the reaction products of xanthate and copper; from the sphalerite surface by means of adequate reagents;
- the adsorption of the activating and collecting agent on the constituents of the flotation suspension within the range of an optimal consumption of reagents;
- changes of the redox potential in the range of an optimal consumption of activator and collector.

The obtained results make it possible to improve the flotation of sphalerite and to automatize to some extent the batching of activating and collecting agents.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3351/83/127

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.