

Władysław JANUSZ

Marta SZYMULA

Jerzy SZCZYPA

Zakład Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów

Instytut Chemii UMCS w Lublinie

FLOTACJA OBOJETNEGO WĘGLANU CYNKU PRZY UŻYCIU ETYLOKSANTOGENIANU POTASU

Wstęp

Polskie złoża cynkonośne zawierają, obok siarczków cynku, stosunkowo znaczne ilości utlenionych minerałów tego metalu jak np. smitsonit czy hydrocynkit. Ponieważ utlenione minerały cynku nie są flotowalne łącznie z jego formami siarczkowymi, zostają one wraz ze skałą płonna kierowane do odpadów.

Źródłem otrzymywania cynku mogą być także tzw. galmany tj. głównie węglany cynku w mieszaninie z innymi minerałami. Zawarte w galmanach utlenione minerały cynku znajdują się w znacznym rozproszeniu¹⁾, co narzuca konieczność głębokiego przemiału takiej rudy, celem oswobodzenia ziaren minerału użytecznego²⁾. Omawiane minerały, występujące zarówno w odpadach po flotacji form siarczkowych jak i w galmanach stanowić powinny źródło pozyskiwania tego metalu. Mając na uwadze znaczne ilości utlenionych form cynku zawartych w polskich złożach, problem pozyskiwania z nich metalu powinien stanowić przedmiot głównego zainteresowania badaczy zajmujących się technologią wzbogacania. Wzbogacanie utlenionych minerałów cynku na drodze flotacji może odbywać się przy użyciu kwasów tłuszczowych²⁻⁵⁾, amin⁶⁻¹⁴⁾, odczynników chelatujących^{5, 15-16)}, jak również ksantogenianów¹⁶⁻²¹⁾, po uprzedniej modyfikacji powierzchni tych form mineralnych.

Dla złóż bogatych stosuje się często metody flotacji kolektywnej lub selektywnej²²⁾. Według metody pierwszej prowadzi się łączną flotację siarczkowych i utlenionych form cynku, po ich uprzednim siarczkowaniu za pomocą ksantogenianów. W metodzie selektywnej flotacji podlegają najpierw siarczkowe minerały cynku, a następnie jego formy utlenione przy zastosowaniu amin²²⁾. Dla polskich złóż cynkonośnych metodą racjonalną wydaje się flotacja kolektywna siarczkowych i utlenionych mineralnych form cynku przy zastosowaniu kolektorów tilowych. Dla realiza-

cji tej idei należy jednak odpowiednio zmodyfikować węglanowe minerały cynku poprzez ich miedziowanie i siarczowanie. Problem selektywności flotacji tego typu minerałów wiąże się również z jego głęboką dyspersją co, jak wcześniej wspomniano jest skutkiem także głębokiego ich przemiału, przed wzbogacaniem. Stąd problem flotacji tego typu form mineralnych ma bezpośredni związek z selektywnością rozdziału minerałów utlenionych od innych form węglanowych skały piennej, z drugiej zaś z selektywnością flotacji ziaren drobnych²³⁻²⁵).

W niniejszej pracy przedstawiono próby flotacji drobnych ziaren węglanu cynku w aspekcie kolektywnej flotacji z formami siarczkowymi. Dla realizacji tego zadania przeprowadzono testy flotacyjne węglanów cynku aktywowanych jonami S^{-2} i Cu^{+2} . W wyniku takiego procesu powierzchnia ciała stałego winna upodobnić się do powierzchni siarczkowych. W pracy przedstawiono jednocześnie badania adsorpcyjne oraz zwrócono uwagę na problem trwałości warstw powierzchniowych, jakie wytwarzają się na węglanach cynku, w wyniku ich aktywacji. Należy podkreślić, że prezentowana w niniejszej pracy idea była przedmiotem szeregu opracowań¹⁶⁻²¹), lecz w dalszym ciągu nie jest stosowana w praktyce przemysłowej w szczególności do złóż, z których węglany cynku występują w formach kryptokrystalicznych.

Część doświadczalna

Doświadczenia prowadzono na obojętnym węglanie cynku otrzymanym wg. wcześniej opracowanego przepisu^{2b}). Strukturę i skład osadu sprawdzono według zaleceń Feiknechta i Oswalda²⁷). Otrzymany osad rozsiano na siatach na frakcje: + 0,12; - 0,12 + 0,08; - 0,08 + 0,075; - 0,06 mm.

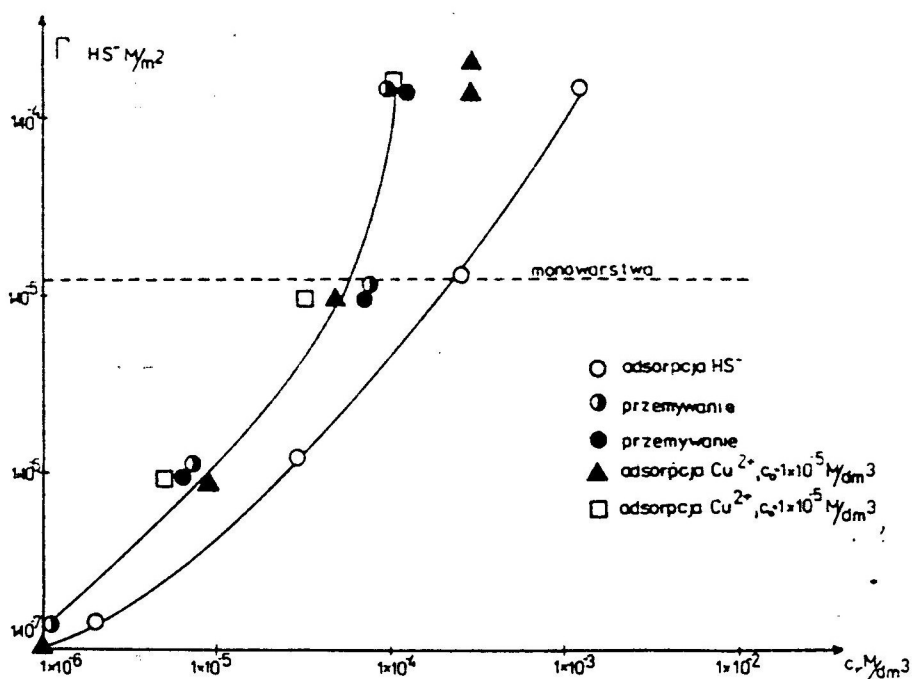
Próbki osadu o masie 2 g aktywowano 50 ml roztworu Na_2S o określonym stężeniu ($1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2} M/dm^3$) i przy pH = 7 przez 15 min. Po upływie tego czasu osad przemywano dwukrotnie 50 ml wody o pH = 7 i aktywowano 50 ml roztworu jonów $Cu^{(II)}$ o odpowiednim stężeniu ($1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-1} M/dm^3$) również przy pH = 7. Czas kontaktu próbki z jonami miedzi wynosił 30 min. Warunki aktywacji ustalono na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań nad adsorpcją jonów HS^{-} i Cu^{+2} na obojętnym węglanie cynku³²). Po oddzieleniu roztworu miedzi, próbkę osadu traktowano 200 ml roztworu EtX^{-1} o określonym stężeniu (od $1 \cdot 10^{-6} M/dm^3$ do $1 \cdot 10^{-3} M/dm^3$) przy określonej wartości pH. Następnie próbkę poddawano flotacji w maszynie flotacyjnej. Czas flotacji wynosił 10 min.

Równolegle prowadzono próby oszacowania grubości otrzymanej warstwy aktywacyjnej, korzystając z badań adsorpcji jonów HS^{-} i Cu^{+2} wg. metody pomiarów ubytku aktywności roztworu. W tym celu próbki o masie

1 g traktowano roztworami aktywującymi znaczone izotopami S^{35} i Cu^{64} i postępowano analogicznie jak w przypadku przygotowania ich dla testów flotacyjnych. Analizę składu ziarnowego materiałów poddawanych flotacji oraz produktów pianowych prowadzono przy użyciu licznika ziaren LZ-2.

Dyskusja wyników

Wyniki pomiarów sorpcji jonów HS^- na próbce obojętnego węglanu cynku przedstawiona rys. 1 jako zależność gęstości adsorpcyjnej od stężenia, przy wartości $pH = 7$ roztworu aktywującego. Jak to wynika z rys. 1 ilości sorbowanych jonów wodorosiarczkowych nie pokrywają się z danymi



Rys. 1. Zależność gęstości adsorpcji jonów HS^- od stężenia tych jonów po adsorpcji, przemywaniu i adsorpcji jonów $Cu(II)$

uzyskiwanymi dla procesów desorpcyjnych. Ilości desorbowanych jonów śledzono podczas pierwszego i drugiego przemywania osadu wodą oraz kontaktowania go z roztworem jonów miedzi. Świadczy to, że proces aktywacji jonami HS^- w czasie 30 min. nie prowadzi do ustalenia się termodynamicznej równowagi sorpcyjnej. Różnica między tymi dwoma przedstawionymi na rys. 1 krzywymi jest szczególnie wyraźna w przypadku wysokich stężeń jonów HS^- . Przedstawione zależności można opisać izotermą Freundlicha,

(podobnie jak w przypadku aktywacji cerusytu i malachitu), o współczynnikach przedstawionych w tabeli 1. Inne modele adsorpcji, jak np. SGMA²⁸⁾ (The Stanford Generalized Model for Adsorption) mają tutaj ograniczone zastosowanie, gdyż jak wynika to z danych zamieszczonych na rysunku jest to proces prowadzący do powstania powłoki wielowarstwowej.

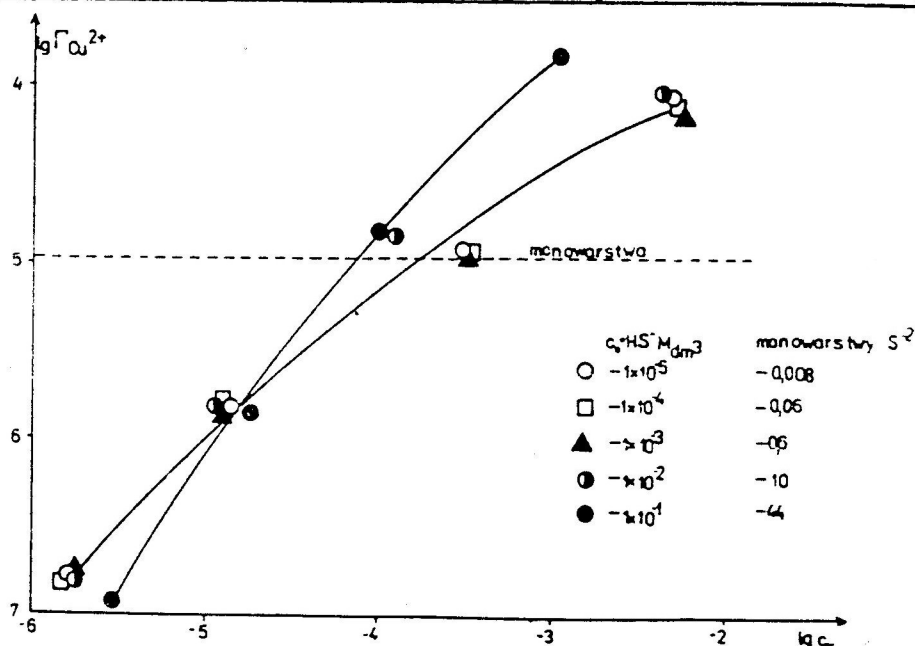
Tabela 1

Operacja	$\frac{1}{n}$	k
I adsorpcja	1,076	- 0,85
I przemycie	1,366	1,274
II przemycie	1,209	0,4577
p Cu = 5	1,2767	0,5613
p Cu = 4	1,1588	0,2398
p Cu = 3	0,8706	- 1,34
p Cu = 2	0,7735	- 1,89

$$\Gamma = k c^{\frac{1}{n}}$$

Z przeprowadzonych wcześniej badań widać, że przy wysokich stężeniach jonów HS^- , rzędu $1 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$, kinetyka adsorpcji ulega zahamowaniu. Jest to prawdopodobnie związane z dyfuzją jonów CO_3^{2-} i HS^- poprzez warstwę zasorbowanego siarczku. Podobne efekty obserwował również Mitrofanow²⁹⁾ przy aktywacji utlenionych minerałów miedzi i ołowiu.

Osiarczowane i przemyte próbki osadów były poddane procesowi aktywacji jonami Cu^{+2} . Jak widać z rys. 1, izotermy desorpcji siarczku z powierzchni osadu, podczas przemycania i miedziowania różnią się niewiele. Można to tłumaczyć przesunięciem równowagi adsorpcyjnej w kierunku powierzchni ciała stałego ($\text{pH} = 7$). Izotermy adsorpcji jonów miedzi II na osadzie osiarczowanym przedstawiono na rys. 2. Również i tę zależność można opisać izotermą Freundlicha, której stałe podano w tabeli 2. Jak widać z przedstawionych danych, dla powierzchni osadu, o pokryciu od 0,01-10 formalnych monowarstw substancji aktywującej, stałe w izotermie Freundlicha mają podobne wartości. Jedynie dla warstwy o grubości 40 monowarstw, obserwuje się zwiększoną aktywność adsorpcyjną jonów aktywujących. Powodem tej różnicy szczególnie widocznej przy wysokich stężeniach Cu(II) jest różna grubość warstwy osiarczowanego ZnCO_3 , która dla stężenia HS^- $1 \cdot 10^{-1} \text{ M/dm}^3$ jest porównywalna z ilością zasorbowanej Cu(II) . Dla niższego stężenia HS^- przy wysokich stężeniach Cu^{II} następuje, adsorpcji tych jonów w warstwie zaadsorbowanej siarczku, adsorpcja w warstwie węglanowej.



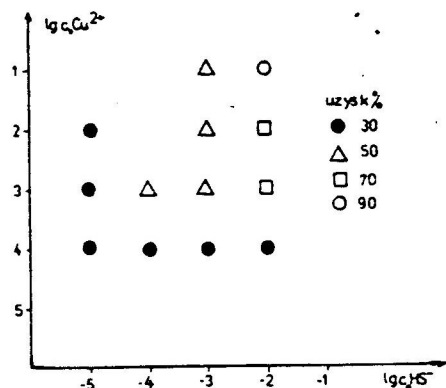
Rys. 2. Zależność gęstości adsorpcji jonów Cu(II) od stężeń tych jonów dla różnego pokrycia jonami siarczkowymi

Tabela 2

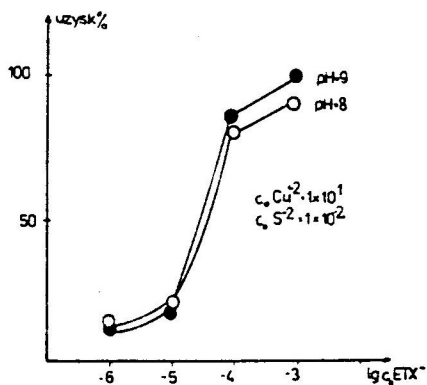
$p S^{-2}$	$\frac{1}{n}$	k
5	0,796	- 2,102
4	0,791	- 2,214
3	0,750	- 2,378
2	0,792	- 1,985
1	1,207	- 1,619

Próbki węglanu cynku 0,075 mm poddawano aktywacji różnymi dawkami odczynników, a następnie flotowano po adsorpcji EtXk o początkowym stężeniu $1 \cdot 10^{-1} \text{ M/dm}^3$ i pH roztworu = 7. Wyniki tych testów przedstawiono na rys. 3. Jak widać z przedstawionych zależności na rysunku, jedynie przy stężeniach początkowych $1 \cdot 10^{-2} \text{ M/dm}^3 \text{ HS}^-$ i $1 \cdot 10^{-1} \text{ M/dm}^3 \text{ Cu}^{+2}$, można uzyskać niemal pełne wyniesienie flotacyjne. Takie stężenia początkowe zapewniają pokrycie powierzchni flotowanego osadu kilkudziesięcioma umownymi monowarstwami.

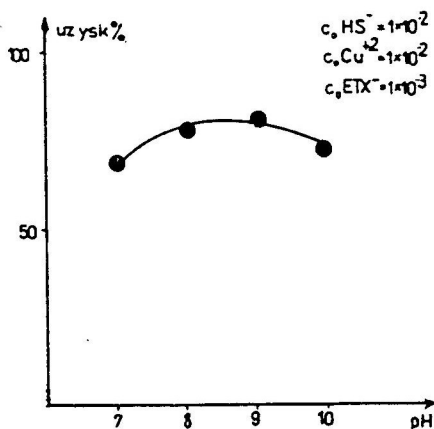
Zależność wyniesienia flotacyjnego ZnCO_3 frakcji - 0,075 mm od stężenia początkowego $\text{EtX}^{-1} \text{ M/dm}^3$ przedstawiono na rys. 4. Z rysunku wynika, że aktywowany węgiel cynku flotuje jedynie przy odpowiednio wyso-



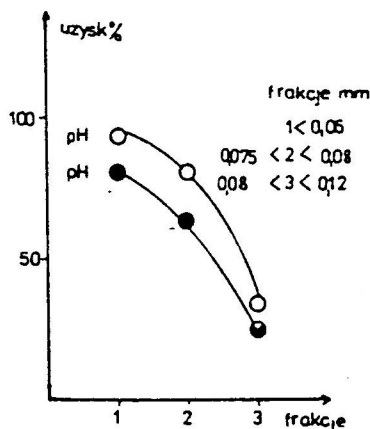
rys. 3. Zależność wyniesienia flotacyjnego od początkowego stężenia jonów aktywujących HS^- i Cu(II)



Rys. 4. Zależność wyniesienia flotacyjnego od stężenia początkowego etyloksantogenianu potasu



Rys. 5. Zależność wyniesienia flotacyjnego od pH flotacji



Rys. 6. Zależność wyniesienia flotacyjnego od wielkości ziarn obojętnego węglanu cynku

kich stężeniach ksantogenianów.

Rysunek 5 przedstawia zależność wyniesienia flotacyjnego w funkcji pH dla przedstawionych wyżej parametrów flotacyjnych. Maksymalne wyniesienie flotacyjne osiąga się przy pH 8-9.

Przeprowadzono także badania flotacyjne dla poszczególnych frakcji ziarnowych obojętnego węglanu cynku. Zależność wyniesienia dla różnych frakcji przedstawiono na rys. 6. Warunki aktywacji były następujące; HS^- i Cu^{2+} o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ M/dm³, stężenie kolektora $1 \cdot 10^{-3}$ M/dm³. Jak to

wynika z analizy danych zamieszczonych na tym rysunku, wyniesienie flotacyjne wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren osadu. Zależność ta jest odwrotna niż ma to miejsce dla flotacji rud siarczko-^{25,30)}wych, dla których zmniejszenie się uziarnienia powoduje spadek wyniesienia. Wyniki analizy ziarnowej przeprowadzonej przy użyciu licznika ziaren LZ-2, materiału wyflotowanego i niewyflotowanego, w porównaniu z wilkością ziaren w czystej suspensji $ZnCO_3$ oraz po kolejnych operacjach przemylwania i aktywacji przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Operacje	F r a k c j e %		
	1,97-4,86	5,35-11,52	11,52
Suspensja $ZnCO_3$	75	23,7	1
Siarczowanie	76	22	2,1
Przemylwanie I	76,4	22,7	2,7
Przemylwanie II	74,5	23,8	0,8
Miedziowanie	76,9	20	1,5
ETX	75,5	23,7	2,4
Wyniesienie	83,7	17	0,24
Pozostałość	79,6	18,7	2,2

Z danych zawartych w tabeli 3, wynika że podczas flotacji frakcji podsitowej $ZnCO_3$ (0,06 mm) następuje wzbogacenia zarówno wyflotowanego materiału jak niewyflotowanego we frakcję ziarnową 1,97-4,86 μm przy równoczesnym spadku udziału frakcji +5,35 -11,52 μm . Udział natomiast tych frakcji podczas operacji aktywacji i przemylwania prawie się nie zmienił. Świadczy to, że w przypadku flotacji większych ziarn obojętnego węglanu cynku następuje odmywanie warstewki aktywującej minerał szczególnie podczas transportu przez bęcherzyk powietrza do piany (rys. 6). Zjawisko to może być tłumaczone odmienną strukturą krystaliczną warstwy aktywującej od struktury $ZnCO_3$. Obserwację tą starano się potwierdzić drogą badań rentgenograficznych. Badania te jednak nie wykazały istnienia na powierzchni węglanu cynku nowej fazy związanej z obecnością warstewki aktywującej. Nie wykluczone jest wobec tego, że warstewka ma strukturę amorficzną, podobnie jak to ma miejsce w przypadku tenorytu³¹⁾. W przypadku obojętnego węglanu cynku rozrywanie aktywowanych ziarn zachodzi prawdopodobnie głębiej niż na granicy warstewka aktywująca - ziarno mineralne, co uwiadcza się w podziale cząstek tego minerału, a w konsekwencji wzroście udziału frakcji drobnych.

Flotacja próbek $ZnCO_3$ frakcji 0,075-0,12 mm prowadzi do wyniesie-

nia cząstek wielkości od 1,97-4,86 μm w 99 %, natomiast powyżej 4,86 μm jedynie w 1 %. Świadczy to również o rozrywaniu się warstwy aktywującej podczas transportu cząstki z suspensji do piany.

Podsumowanie

Prowadzone wyżej wymienione badania wskazują na możliwość flotacji drobnych ziarn obojętnego węglanu cynku przy użyciu ksantogenianu jako kolektora. Wzbogacanie takie wymaga rozdrobnienia minerałów do frakcji -0,075 mm, stosowania znacznych dawek aktywujących jonów HS^- i Cu^{+2} oraz odpowiednio dużej dawki kolektora - co najmniej kilku kilogramów na tonę.

Ponadto jak wynika z przedstawionych wyżej badań, grubość warstwy Cu^{+2} i HS^- dla flotacji ZnCO_3 musi osiągnąć wartość odpowiadającą około 40 monowarstwowemu pokryciu.

LITERATURA

- [1] Surowce mineralne świata Ołów, Cynk, Kadm., Wydawnictwo Geolog. Warszawa 1978, 63-65.
- [2] Gaudin, Flotacja, Wyd. Śląsk, Katowice 1963.
- [3] J. Nagano, H. Tanaka, H. Saito, Japan, Kokai 7508, 717/C1 10MR12/ za CA83, 31384.
- [4] M. Rey, Bull. Ins. Mining Met. 574, 1954, 541-8.
- [5] Kiersznicki T., Majewski, Mzyk J., Int. J. Miner. Proc. 7, 1981, 311-318.
- [6] V.M. Arashleevich, M.N. Belov, Izv. Vyssh. Usheb. Zavedenii Gorn. Zh. 6 (13) 1963-1968.
- [7] V.M. Arshkevich, M.N. Belov, Izv. Vyssh. Usheb. Zavedenii Gorn. Zh. 7 (10) 1964, 179-84.
- [8] U.M. Arashkevich, M.N. Belov, ibid. 9, (9), 1966, 180-3.
- [9] M.N. Belov, Tr. Sveroll. Gorn. Inst. 55, 1968, 81-2.
- [10] M. Rey, G. Sitia, P. Raffinot, W. Formanek, Trans. AIME Mining Eng. 6, (4) 1954, 416-20.
- [11] P.G. Rudis, Godina XXIII, 1972, 1507-1513.
- [12] A.A. Abramov, Obogasch Rud 7 (1), 1962, 3-11.
- [13] G. Caproni, R. Cicon, M. Ghiani, J. Trudu, Proc. of oxidized and mixed oxide - sulphide lead-zinc ores - XIII IMPC, Warszawa 1979.
- [14] J.M. Cases, K. Trabelsi, J.J. Predali, D. Brion, ibid. 95-119.
- [15] T. Kiersznicki, J. Majewski, J. Mzyk, Rudy, Metale 26, (10), 1979,

- 498-501.
- [16] A.P. Andreeva, Flotacja okislennych rud cinka. Pat. ZSRR, 57961, 30.09.1940.
 - [17] A.P. Andreeva, Izvst. Met. No. 2, 1940, 46-50.
 - [18] A.A. Abramov, Izvet. Met. No 5, 1969, 7-13.
 - [19] M. Yanada, K. Shoji, T. Onoda, J. Shimoizaka, Japan, Kokoi 7623, 403 (Cl Bo 3B) 20, CA84, 182894.
 - [20] S. Yamazaki, N. Matsui, E. Ohtsubo, Japan, Kokoi 77150, 304 (Cl BO 3D1/021) ZA CA 89, 63078.
 - [21] J. Nagano, K. Saito, M. Tamaha, Japan, Kokoi 7494, 501 (Cl 9C 301) ZA CA 82, 114571.
 - [22] R. Ciccu, L. Curreli, M. Ghiari, ibid 123-146.
 - [23] Dukhin S.S., Derjagin B.W., Proceedings XIII Int. Min. Proc. Congr. Warszawa 1979.
 - [24] Fuerstenau D.W., Fine Particles Processing, Las Vegas 1980, 669-705.
 - [25] Trahal W.J., Warren L.J., Int. J. Min. Proc. 3, 1976, 103-131.
 - [26] J. Neczaj-Hruszewicz, W. Janusz, J. Szczypa, Gazz Chim. Italia 107, 1977, 461-466.
 - [27] W. Feitknecht, M.R. Oswald, Helv. Chem. Acta 49, (38) 1966, 334-344.
 - [28] J.A. Davis, J.O. Leckie, J. Coll. Inter. Sci. 57, (1) 1978, 90-107.
 - [29] S.J. Mitrofanow, B. Strigen, Kon. Zh. 17(3), 1955, 235-241.
 - [30] Trahan W.J., Int. J. Min. Proc. 3, 1976, 151-166.
 - [31] S. Castro, J. Goldfarb, J. Laskowski, Int. J. Min. Process 1, 1974, 141-149.
 - [32] Wł. Janusz, Praca doktorska, UMCS Lublin, 1980.

FLOTATION OF ZINC CARBONATE USING POTASSIUM XANTHATE

An attempt of flotation of fine grains of zinc carbonate using potassium ethylxanthate as the collector has been undertaken. Results of the flotation tests have been interpreted in terms of adsorption of activating agents (as measured by isotopic technique) and the grain size.