

Janusz Girczys
Oddział Samiejskowy "CUPRUM"
w Bytomiu

Janusz Laskowski
Zakład Przeróbki Kopalin
Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

USPRAWNIANIE PRZEMYSŁOWEGO PROCESU FLOTACJI BLENDY CYNKOWEJ NA PODSTAWIE FIZYKOCHEMICZNYCH BADAŃ W SKALI LABORATORYJNEJ

1. Wstęp

Działalność technologów praktyków może być skuteczna w sposób nieprzypadkowy w wyniku ściśszego podbudowania jej wiedzą o procesie technologicznym. Wiedza praktyczna o procesie ulega stałemu pogłębianiu w ciągu wieloletniego stosowania danej technologii, co stwarza dla praktyka nowe możliwości doskonalenia technologii. Rozwój wiedzy o procesie technologicznym wyłącznie w wyniku prób technologicznych i obserwacji przemysłowych byłby jednak niebezpiecznym ograniczeniem obszaru poznawczego, prowadzącym do powstania rozbieżności między tą wiedzą, a zrozumieniem podstaw danej technologii. Tak pojmowane "badania" stworzyłyby zamknięty zbiór praktycznych informacji które nie mogą służyć ani dalszemu rozwojowi technologii ani tworzeniu nowych procesów w oparciu o poznane zjawiska. Te ogólne uwagi odnoszą się również do procesu flotacji kopalin, dla którego od wielu lat prowadzone są badania o charakterze podstawowym, służące lepszemu zrozumieniu fizykochemicznych podstaw tego procesu. Poznanie i zrozumienie mechanizmu procesu może być punktem wyjścia dla poszerzenia wiedzy o procesie i stanowić podstawę celowego działania dla doskonalenia praktyki flotacyjnej lub stworzenia nowej technologii; nie stanowi jednak integralnej części praktyki technologicznej.

Wiele zjawisk obserwowanych w procesie flotacji uzasadnia potrzebę badań fizykochemicznych prowadzonych na wyizolowanych układach, a z kolei wyniki tych badań na zasadzie sprzężenia zwrotnego sugerują nowe możliwości rozwiązań praktycznych. Możliwości takie po sprawdzeniu w próbach w skali laboratoryjnej i półtechnicznej mogą być przeniesione do skali przemysłowej.

W tej pracy ograniczono się w zasadzie tylko do omówienia możliwości usprawniania procesu flotacji blendy cynkowej w oparciu o radiometryczne badania adsorpcji odczynników flotacyjnych na sfalerycie, uzupełniając go pewnymi obserwacjami poczynionymi w większej skali.

Odtworzenie przemysłowego procesu flotacji w skali laboratoryjnej zostało pomyślnie rozwiązane [1] i sprawdzone dla flotacji krajowych rud cynkowo-ołowiowych [2].

2. Znaczenie badań adsorpcji odczynników flotacyjnych

Powszechnie wiadomo, że flotacja sfalerytu przebiega pomyślnie przy zastosowaniu odczynników - aktywatora, kolektora, spieniacza i regulatora pH. Ilość i sposób dozowania tych odczynników w procesie flotacji ustala się w doświadczeniach laboratoryjnych, a następnie koryguje już w warunkach przemysłowych. Taki praktyczny dobór reżimu odczynnikowego jest jednoznaczny dla ściśle sprecyzowanych warunków, które w przemysłowej flotacji nie mogą być zachowane, w wyniku czego obserwuje się dalekie od optymalnych wskaźniki wzbogacania i nadmierne zużycie odczynników. Popełniane w praktyce błędy mogą być wyeliminowane przez wyjaśnienie mechanizmów oddziaływania odczynników i właściwe wykorzystanie tych mechanizmów w zmienionych warunkach flotacji.

Nawet powierzchowna obserwacja flotacji sfalerytu pozwala na wyciągnięcie wniosków o istnieniu zależności między uzyskiem minerału, a adsorpcją aktywatora i zbieracza, która z kolei pozostaje w ścisłym związku z warunkami adsorpcji. Stwarzając najkorzystniejsze warunki adsorpcji optymalizujemy więc przebieg procesu flotacyjnego ale tylko w tym przypadku, gdy utworzony z powierzchnią minerału związek zbieracza jest tą formą, która nadaje powierzchni minerału własności hydrofobowe. Stąd zagadnienie adsorpcji zbieracza z roztworu w formie jonowej lub cząsteczkowej oraz problem czy hydrofobizacji sprzyja forma utleniona dwuksantogenu, czy ksantogenu metalu jest zagadnieniem teoretycznym o ogromnym znaczeniu praktycznym.

3. Radiometryczne badania adsorpcji odczynników flotacyjnych

Pomiary adsorpcji wykonano metodą radiometryczną posługując się siarczanem miedzi znaczącym Cu^{64} i ksantogenu etylowym i amylowym znaczącymi S^{35} . Minerały do badań wyodrębniono przez selekcję ręczną z okazów mineralogicznych po rozkruszeniu poniżej 10 mm. Dokładny opis metodyki podano we wcześniejszych opracowaniach [3].

3.1. Badania adsorpcji miedzi na sfalerycie

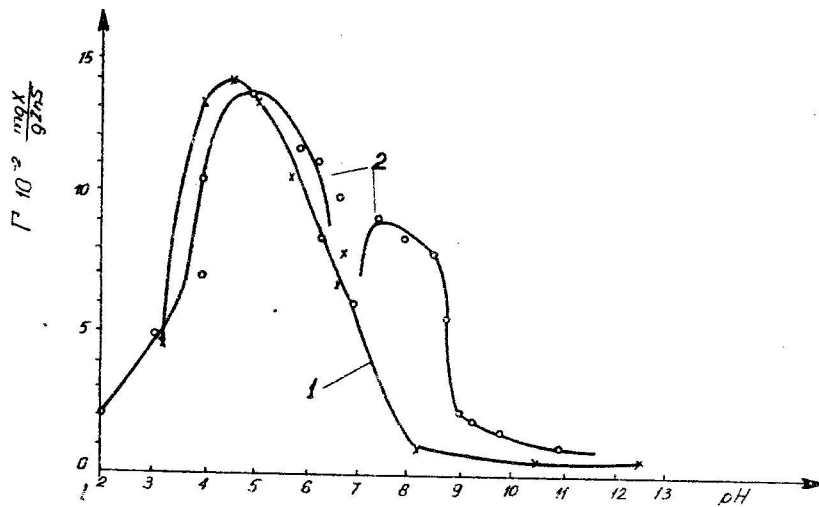
Blenda cynkowa wymaga w czasie flotacji specjalnego postępowania polegającego na aktywacji siarczanem miedzi. Poznanie mechanizmu tej aktywacji może mieć istotne znaczenie dla stworzenia najkorzystniejszych warunków flotacji sfalerytu. Mimo licznych prac na temat aktywacji sfalerytu siarczanem miedzi na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych, których przegląd podali Joy i Robinson [4], problem sposobu oddziaływania jonów miedziowych z powierzchnią minerałów i form występowania miedzi na tej powierzchni nie został ostatecznie rozstrzygnięty [5, 6, 7]. W badaniach własnych skoncentrowano się nad zależnością adsorpcji miedzi na powierzchni sfalerytu w zależności od pH i stężenia aktywatora. Przy zachowaniu stałych warunków adsorpcji stwierdzono, że zmiana pH od 6,0 do 11 powoduje dwukrotne zmniejszenie ilości zaadsorbowanej miedzi.

Ogólnie przyjęty mechanizm aktywacji polegający na wymianie jonów Cu^{2+} z jonami Zn^{2+} powierzchni sfalerytu potwierdzono w czasie pomiarów wyłącznie w zakresie kwaśnym. Dla technologii flotacji krajowych rud Zn-Pb posiadających wyraźnie zasadowy charakter najistotniejszy jest zakres alkaliczny. W środowisku alkalicznym, jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, intensywniejszej aktywacji sfalerytu można spodziewać się przy zwiększeniu ilości stosowanego aktywatora lub obniżeniu pH mętów flotacyjnych.

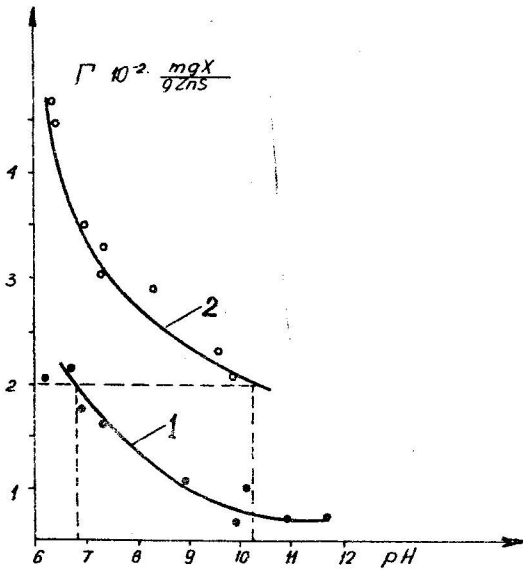
3.2. Adsorpcja ksantogenianu etylowego na sfalerycie

Adsorpcję ksantogenianu prowadzono na sfalerycie nieaktywowanym i aktywowanym roztworem siarczanu miedzi dodanym w ilości 0,2 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /g ZnS . Stężenie początkowe ksantogenianu 15 mg/dcm³ przy stosunku cieczy do minerału (c : s = 50 : 1). Czas adsorpcji 10 min., mieszanie strumieniem powietrza. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 1. W obszarze kwaśnym pH adsorpcja ksantogenianu nie zależy od aktywacji [8], natomiast w interesującym dla praktyki flotacyjnej środowisku alkalicznym warunkiem koniecznym dla zaadsorbowania ksantogenianu jest aktywacja siarczanem miedzi. Adsorpcję ksantogenianu na sfalerycie dla dwóch różnych poziomów aktywacji przedstawiono na rys. 2.

Badania wykazały, że osiągnięcie tego samego stopnia pokrycia sfalerytu zbieraczem wymaga zużycia w wyższym pH wielokrotnie większych ilości aktywatora. Wyniki pomiarów wskazują na możliwość uzyskania lepszego pokrycia zbieraczem powierzchni sfalerytu nawet przy zmniejszonej ilości odczynników aktywującego i zbieracza przez stosowanie możliwie niskiego pH aktywacji siarczanem i agitacji z ksantogenianem.



Rys. 1. Adsorpcja ksantogenu etylowego na sfalerycie: 1 - nieaktywowanym, 2 - aktywowanym



Rys. 2. Zależność adsorpcji ksantogenu od pH dla sfalerytu słabo i silnie aktywowanego. Adsorpcja z roztworu o stężeniu ksantogenu 20 mg/dcm³ (c:s=50:1), na sfalerycie aktywowanym w pH=10 przy (c:s=16:1), 1 -

sfaleryt aktywowany
 $A = 1,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mmol}_3 \text{Cu}}{\text{dcm}}$

2 - sfaleryt aktywowany
 $A = 5 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mmol}_3 \text{Cu}}{\text{dcm}}$

4. Laboratoryjne doświadczenie nad flotacją minerałów

W przedstawionym wycinku badań stwierdzono występowanie zależności między adsorpcją zbieracza na sfalerycie, a pH środowiska i stopniem pokrycia powierzchni minerału aktywatorem, przy czym stopień pokrycia powierzchni aktywatorem jest również zależny od pH. Mechanizm sorpcji aktywatora i zbieracza jest najprawdopodobniej jednorodny w całym alkalicznym zakresie pH. Można stąd wnioskować, że flotowalność minerału, będą wynikiem adsorpcji zbieracza jest funkcją ilości używanych odczynników i pH środowiska.

Odpowiednie doświadczenia flotacyjne prowadzono w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda. Badając zależność zużycia zbieracza od pH flotacji używano ksantogenu amylowego jako najefektywniejszego dla blendy cynkowej spośród przebadanych zbieraczy tiolowych tj. ksantogenu amylowego:

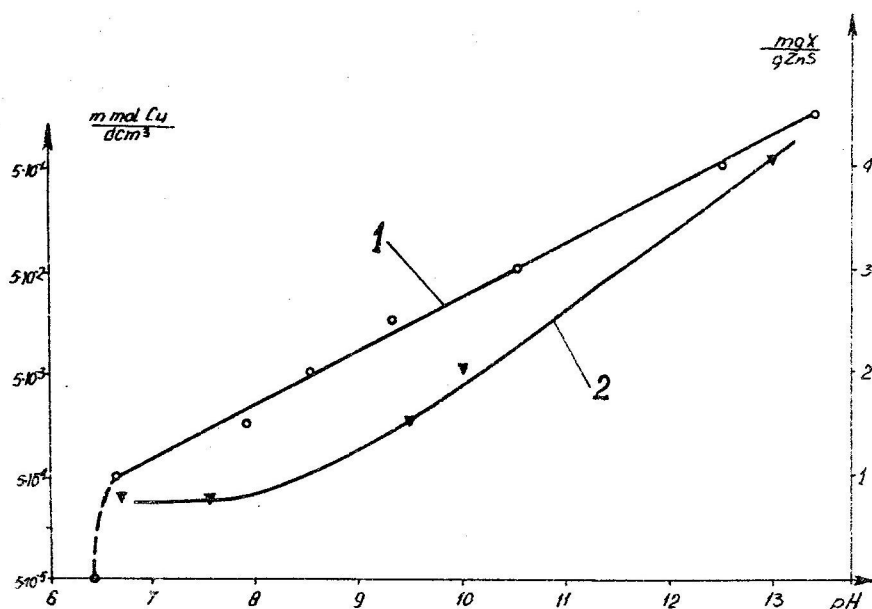
tolueno - tiolu,

butanotiolu,

ksantogenu etylowego.

Sfaleryt aktywowano siarczanem miedzi o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ w ciągu 30 min. Stosunek wagowy roztworu do minerału c : s = 16 : 1. Po aktywacji roztwór zlewano z nad minerału, poczym sfaleryt mieszano z roztworem wodnym zawierającym kolektor i 1 mg terpineolu. Czas mieszania 5 min. Flotację prowadzono w czasie 1 min. Pomiar pH następował po zakończeniu flotacji. Flotacje prowadzono kilkakrotnie w ustalonym pH, zmieniając ilość kolektora tak długo, aż można było określić najmniejszą ilość zbieracza przy dodaniu której osiąga się jeszcze wyniesienie równe 100%. Wyniki tych doświadczeń przedstawiono na rys. 3 - krzywa 2.

Wyznaczając ilość aktywatora potrzebną w zależności od pH do 100% wyniesienia, przygotowano próby aktywując je w pH = 10 w czasie 30 min. przy zachowaniu c : s = 16 : 1. Jako zbieracza używano ksantogenu etylowego w ilości 1 mg/g ZnS, a spieniacz terpineolu 1 mg/g ZnS. Stosując stały poziom aktywacji zmieniono pH flotacji w kolejnych próbach tak długo aż można było wyznaczyć najwyższe pH przy którym dla danego poziomu aktywacji osiąga się 100% wyniesienia. Wyniki tych badań przedstawia rys. 3 - krzywa 1. Przedstawione zależności wskazują na konieczność znacznego zawyżenia zużycia aktywatora i zbieracza w przypadku prowadzenia flotacji w wysokim pH. Uzasadnieniem praktyków dla prowadzenia procesu flotacji blendy w wysokim pH - rzędu 11 jest konieczność rozdzielenia sfalerytu od marksytu, który osiąga się rzekomo wyłącznie w warunkach silnie alkalicznych. Kontrolne flotacje



Rys. 3. Najmniejsze zużycie odczynnika potrzebne dla uzyskania 100% wyniesienia w zależności od pH; 1 - zużycie siarczanu miedzi, ilość ksantogenianu stała, 2 - zużycie ksantogenianu amyłowego, ilość CuSO_4 stała

czystego markasytu nie potwierdziły jego dobrej flotowalności w warunkach słabej alkaliczności [9], pH krytyczne flotacji markasytu aktywowanego roztworem CuSO_4 o stężeniu $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ wynosi 9. Dla tego poziomu pH sfaleryt flotuje dobrze już przy trzykrotnie niższym dodatku CuSO_4 . Dopiero przy znacznie zwiększonym zużyciu CuSO_4 (przekraczającym trzykrotnie największe badane zużycie dla sfalerytu) pH krytyczne flotacji markasytu podniosło się do ok. 10,5.

Otrzymane wyniki badań adsorpcyjnych i flotacji czystych minerałów nie potwierdziły obaw przed prowadzeniem flotacji w warunkach słabo alkalicznych a wskazywały raczej na to, że w praktyce stosuje się zbyt uproszczony sposób flotacji z przedozowaniem wszystkich odczynników. Taki wniosek musiał być jednak sprawdzony w doświadczeniach laboratoryjnych nad flotacją rudy cynkowej.

5. Badania technologiczne

Kierunek badań flotacyjnych rudy blendowej z niecki bytomskiej ustalono na podstawie wniosków z badań fizykochemicznych adsorpcji i flotacji "czystych" minerałów.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń flotacyjnych potwierdziły możliwość prowadzenia procesu surowej flotacji blendy w obniżonym pH i ze zmniejszonym zużyciem siarczanu miedzi [10]. Dalsze badania flotacyjne prowadzone przez K. Dąbrowskiego [11] w tzw. cyklu zamkniętym stanowią potwierdzenie możliwości prowadzenia flotacji głównej i czyszczącej dla rudy zailonej w pH naturalnym ze znacznym zmniejszeniem zużycia CuSO_4 (w stosunku do zużycia przy pH 10-11). Doświadczenia te pozwalają na wysunięcie już bezpośrednich wniosków technologicznych z pominięciem fazy kosztownych prób ćwierćtechnicznych i półtechnicznych. Problem przejścia od prób laboratoryjnych flotacji w cyklu zamkniętym do skali przemysłowej omówiono w jednym z referatów niniejszego Seminarium [11].

Wnioski technologiczne z badań, zmierzające do usprawnienia procesu flotacji, można ująć następująco:

1. Zużycie siarczanu miedzi i poziom pH mętów, stosowane w praktyce podczas selektywnej flotacji blendy z rudy zawierającej markasyt, wymagają istotnej korekty. Podnoszenie pH mętów nie poprawia selektywności procesu i prowadzi do nadmiernego zużycia odczynników; możliwość zmniejszania zużycia zbieracza powinna być jeszcze sprawdzona w uzupełniających badaniach.

2. Flotacja blendy prowadzona przy pH = 8,5 i zużyciu siarczanu miedzi 400-500 g/t pozwala na podniesienie uzysku, jakości koncentratu i kinetyki flotacji w stosunku do flotacji prowadzonej w pH bardziej alkalicznym.

3. Niezależnie od poprawy jakości koncentratu i uzysku prowadząc flotację przy obniżonym pH mętów osiąga się oszczędność siarczanu miedzi przekraczającą 30% aktualnego zużycia.

4. Stosowanie wapna jako regulatora pH może być całkowicie zaniechane lub znacznie obniżone, gdyż zarówno flotacja selektywna jak i kolektywna mogą być prowadzone przy pH naturalnym (8,3-8,5).

6. Przedsięwzięcie w skali technicznej

6.1. Zakwaszanie zawiesiny flotacyjnej kolektywnej flotacji blendy

Określenie optymalnych warunków pH i dozowania odczynników wymaga żmudnych badań laboratoryjnych prowadzonych w cyklu zamkniętym.

Badania w skali przemysłowej przy niewyregulowanym i niestabilnie pracującym układzie nie mogą doprowadzić do wyznaczenia najkorzystniejszych warunków stosowania odczynników flotacyjnych. Można natomiast przeprowadzić doświadczenie ze zmianą jednego parametru i analizę wpływu tej zmiany na wskaźniki procesu. Doświadczenia takie przeprowadzono dla flotacji kolektywnej w Zakładzie Marchlewski. Flotację tą prowadzono w środowisku alkalicznym od CaO dozowanego do surowej flotacji blendy. Alkaliczność mętów flotacji kolektywnej była znacznie niższa niż we flotacji surowej w wyniku operacji zagęszczania, klasyfikacji i domielania, którym poddawana jest nadawa do flotacji kolektywnej. Pojawiająca się stąd przypadkowa alkaliczność mętów nie może być optymalna dla maksymalizacji uzysku.

Doświadczenie polegało na porównaniu uzysku cynku i zawartości cynku w odpadach po flotacji kolektywnej dla dwóch momentów w odstępach kilkunastu minut, przy czym w pierwszym momencie nie dodawano do maszyny kwasu siarkowego, a w drugim dodawano stężony H_2SO_4 w ilości 90 ml/min. W tablicy 1 przedstawiono wyniki doświadczenia. Ocena statystyczna tych wyników według testu t wskazuje, że w zakresie niższych pH następuje poprawa uzysku.

T a b l i c a 1

Nr	bez H_2SO_4 uzysk % Zn	z H_2SO_4 uzysk % Zn	% wzrostu uzysku Zn	% spadek Zn w odpadach
1	45,1	53,1	+ 8,0	0,2
2	52,7	64,0	+11,3	0,3
3	67,0	72,0	+ 5,0	0,3
4	65,9	61,9	- 4,0	0,2
5	71,5	82,0	+10,5	0,1
6	71,8	71,8	0,0	0,1
7	48,8	61,1	+12,3	0,1
8	61,3	61,9	+ 0,6	0,1
9	65,33	66,15	+ 0,8	0,2
10	83,37	89,65	+ 6,3	0,0

Ilość pomiarów podwójnych $n = 10$

Suma przyrostu uzysku $X_1 = 50,8$

Średni przyrost $= \frac{X_1}{n} = 5,08$

Obliczenie wariancji $S^2(x)$ i $S^2(\bar{x})$.

$$\begin{aligned}(X_i - \bar{X})^2 &= 276,856 \\ S^2(X) &= 30,7618 \\ S^2(\bar{X}) &= 3,076 \\ S(\bar{X}) &= \underline{1,754}\end{aligned}$$

Wartość wzrostu uzysku oceniona przy pomocy testu t na poziomie ufności 95% (μ) wynosi:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{S(\bar{X})} = 1,87\%$$

Z przytoczonych danych wynika, że zakwaszanie mętów flotacji kolektywnej przynosi wzrost uzysku, który oceniony na poziomie ufności 95% wynosił blisko 2% w stosunku do całkowitej ilości Zn zawartej w nadawie na flotację kolektywną. Obecnie flotacja kolektywna w Zakładzie Marchlewski prowadzona jest w pH naturalnym i wynikająca z tego zmiana wskaźników będzie dopiero przedmiotem analizy.

Przedstawione w tej części pracy wyniki obserwacji w zakładzie przemysłowym potwierdzają wnioski z doświadczeń laboratoryjnych opisanych w pierwszej części pracy.

6.2. Wprowadzenie ciągłej kontroli pH zawiesiny flotacyjnej

Ogólnie przyjęty sposób prowadzenia flotacji blendy w wysokim pH i przy znacznym przedozowaniu odczynników opiera się głównie na wyczuciu flotatora i jego wiedzy praktycznej. W tym stanie oprzyrządowanie procesu w aparaturę kontrolno-pomiarową stanowi niepotrzebny zbytek, którego wystrzega się większość zakładów produkcyjnych. Przykładem może być fakt, że ani jeden oddział flotacji blendy cynkowej nie posiadał jeszcze do roku 1974 czynnego miernika pH. Doskonale procesy polegające na ścisłym przestrzeganiu reżimu odczynnikowego i właściwej kwasowości mętów, zaproponowane na podstawie wykonanych badań, można prowadzić w zakładach zaopatrzonych w sprawne mierniki pH i dozowniki odczynników. Warunki takie zaistniały ostatnio w zakładzie przeróbki KGH "Bolesław". Zakład ten posiada własne rozwiązania dozowników siarczanu miedzi i wapna. Pomiar pH rozwiązano wprowadzając - wobec braku na rynku krajowym przyrządu sprawnie działającego w warunkach flotacji blendy cynkowej - urządzenie prototypowe wykonane na podstawie patentu polskiego [12].

W trakcie prób potwierdzono zalety tego pehametru jako urządzenia przemysłowego i opracowano szczegółową instrukcję jego eksploatacji [13]. Obecnie działają dwa urządzenia prototypowe, z których każde umożliwia pomiar pH w sześciu punktach.

Obniżenie pH zawiesiny flotacji blendy w Zakładzie "Marchlewski" doprowadziło do znacznych oszczędności CuSO_4 i poprawy wskaźników wzbogacania. Drugi układ pomiarowy zainstalowany w KGH "Bolesław" pracuje w zakładzie umożliwiającym stabilizację reżimu odczynnikowego, który uściśla się już w warunkach przemysłowych.

Wdrożenie w pełni sprawnych mierników pH oraz dozowników odczynników pozwoli dopiero po odpowiednio długim okresie ich eksploatacji ocenić w warunkach procesu przemysłowego prawidłowość wniosków, które wyciągnięto w doświadczeniach laboratoryjnych.

LITERATURA

- 1 Mjaskowa T.M., O podsczete technologicieskich rezultatov obogasczenija pri provedenii laboratornych opytov po principu nepre-rivnogo processa., Trudy Inst. "Mechanobr", nr 131, Leningrad 1962, s. 260-272.
- 2 Opracowanie technologii flotacji rudy zailonej, Sprawozd. nr 1/75 WM ZBID KGH "Orzeł Biały", Kwiecień 1975 r.
- 3 Girczys J., Praca doktorska, Gliwice 1970.
- 4 Joy A.S., Robinson A.J., Flotation, Recent Progress in Surface Science, Academic Press, New-York - London, 1964, t.2, s. 169.
- 5 Steininger J., The depression of sphalerite and pyrite by basic copper and sulfhydryal flotation collectors, Trans. AIME, 241, 1968, s. 34.
- 6 Iskra J., Laskowski J., Copper ions in flotation process: effect of CuSO_4 on flotation of methytated quartz, Trans., IMN, Section C, 78, 1969, s. 113.
- 7 Girczys J., Laskowski J., Lekki J., Cooper activation studies with sphalerite. Canadian Metall. Quarterly, 11, 1972, 553.
- 8 Girczys J., Laskowski J., Mechanism of flotation of unactivated sphalerite with xanthates. Trans., IMN, Section C, 81, 1972, C 118.
- 9 Girczys J., Laskowski J., Sympozjum Komitetu Górnictwa PAN, Automatyzacja i kontrola procesów przeróbczych, Katowice 1971.
- 10 Girczys J., Dąbrowski K., Zależność zużycia siarczynu miedzi od pH we flotacji blendy cynkowej, Rudy i Metale, 1975, nr 6.

- 11 Dąbrowski K., Problemy odtworzenia przemysłowego procesu flotacji rud Zn-Pb w skali laboratoryjnej.
- 12 Pyras L., i inni, Patent PRL 59521.
- 13 Girczys J., Niezgoda H., Wprowadzenie ciągłej kontroli pH mętów w pierwszej flotacji blendy (Zakład Marchlewski), Sprawozdanie O/Z CUPRUM, Bytom, Listopad 1974.