

ODCZYNNIKI STOSOWANE W KRAJU DO FLOTACJI RUD

Odkrycie nowych, bogatych złóż rud miedzi w rejonie lubińsko-głogowskim i nowych złóż rud cynkowo-ołowiowych w rejonie olkuskim oraz szybko rosnące ceny światowe metali nieżelaznych stwarzają dla Polski wyjątkową okazję wzrostu gospodarczego i uzyskania korzystnego bilansu handlu zagranicznego zarówno w stosunku do krajów zaprzyjaźnionych, stowarzyszonych w RWPG, jak i krajów zachodnich.

Stosunkowo niska zawartość cennych składników rud, w naszym przypadku miedzi, cynku i ołowiu oraz równoczesne występowanie w rudach kilku metali np. cynku, ołowiu i żelaza zmusza do stosowania procesów wzbogacania rud przed poddaniem ich dalszej piro- lub hydrometalurgicznej przeróbce.

Powszechnie stosowaną metodą wzbogacania krajowych rud metali nieżelaznych jest flotacja, przy czym część ołowiu, w postaci galeny, wydzielana jest wstępnie metodami grawitacyjnymi.

Proces flotacji należy do najbardziej złożonych procesów fizykochemicznych i do chwili obecnej brak jest jednolitej teorii tego procesu.

Stwarza to konieczność każdorazowego eksperymentalnego dobierania optymalnych warunków flotacji, jakkolwiek obecny stan wiedzy o tym procesie jest na tyle zaawansowany, że znane są jakościowe i nawet ilościowe zależności ułatwiające to zadanie.

W pierwszych latach bieżącego stulecia wprowadzenie gazów, a głównie powietrza jako czynnika wynoszącego ziarna wzbogacanych minerałów dało początek do dzisiaj powszechnie stosowanej flotacji pianowej. Jej rozkwit wiąże się ściśle z wynalazkami nowych odczynników flotacyjnych. Ważniejsze wynalazki z tej dziedziny przedstawia tablica 1.

Tablica 1

Ważniejsze wynalazki związane z flotacją

Data patentu	Wynalazcy	Przedmiot wynalazku
1905	Schwarz	Siarczek sodu jak aktywator utlenionych minerałów ołowiu i miedzi.
1909	Greenway, Sulman, Higgins	Odczynniki pianotwórcze typu oleju sosnowego.
1912	Lowry, Greenway	Dwuchromiany jako depresory galeny.
1913	Bradford	Dwutlenek siarki jako depresor sfalerytu.
1913	Bradford	Siarczan miedzi jako aktywator sfalerytu.
1917	Corliss	alfa-Naftyloamina jako pierwszy nie olejowy zbieracz.
1921	Perkins, Sayre	Zbieracze organiczne zawierające azot trójwartościowy i siarkę dwuwartościową np. tiokarbanilid.
1922	Sheridan, Griswold	Cyjanki jako depresory sfalerytu i pirytu.
1924	Sulman, Edser	Mydła kwasów tłuszczowych jako zbieracze minerałów niesiarczkowych.
1925	Keller	Ksantogeniany jako selektywne zbieracze siarczków metali.
1926	Whitworth	Organiczne dwutiofosforany /aerofloty/ jako zbieracze siarczków.
1934		Siarczany alkilowe jako zbieracze minerałów niesiarczkowych.
1935		Zbieracze kationowe /aminy/ minerałów niesiarczkowych.
1952	Tveter	Etery polipropylenoglikolu jako spieniacze łatwo rozpuszczalne w wodzie /Dowfroth 250/.

Tablica 1 zawiera oczywiście tylko najważniejsze wynalazki, gdyż co roku pojawiają się nowe patenty dotyczące odczynników flotacyjnych. Katalogi dużych firm zagranicznych produkujących odczynniki zawierają dziesiątki pozycji, przy czym większość odczynników określana jest tylko nazwą firmową i podane są ogólnikowe dane dotyczące właściwości odczynnika. Należy jednak podkreślić, że wszystkie firmy po dziś dzień oferują wymienione w tablicy 1 odczynniki i że odczynniki te stanowią większość pozycji katalogowych. Każda firma oferuje kilka rodzajów ksantogenianów o różnych rodnikach alkilowych, kilka lub kilkanaście dwutiofosforanów arylowych i alkilowych, kilkanaście odczynników kationowych, głównie wyższych amin alifatycznych i ich mieszanin, różne klasyczne już odczynniki pianotwórcze i pełny asortyment nieorganicznych odczynników modyfikujących. Bardzo często odczynniki tego samego typu produkowane przez różne firmy noszą tylko odmienne nazwy firmowe.

W krajach wysoko rozwiniętych, posiadających i wzbogacających dużą różnorodność kopalin użytecznych, asortyment używanych w praktyce odczynników flotacyjnych nie przekracza setki pozycji. Przykładem mogą być Stany Zjednoczone, gdzie w 1965 roku stosowano około stu różnych odczynników flotacyjnych wszelkich typów. Do flotacji rud metali nieżelaznych, których w roku 1965 wzbogacono 180 milionów ton, użyto około 15 różnych odczynników zbierających, około 10 różnych odczynników pianotwórczych i tyleż odczynników modyfikujących. Wzbogacono przy tym rudy miedziowe, miedziowo-molibdenowe, miedziowo-cynkowo-pirytowe, miedziowo-ołowiowo-cynkowe, cynkowo-ołowiowe zawierające srebro i cynkowo-ołowiowe nie zawierające srebra.

Najczęściej stosowanymi zbieraczami były ksantogeniany /66% ogólnej masy zbieraczy/, najczęściej stosowanymi spieniaczami olej sosnowy, metyloizobutylokarbinol, Dowfroth 250 i odczynniki aerofroth.

Zarówno różnorodność stosowanych odczynników flotacyjnych, jak i ich zużycie jednostkowe zależą głównie od różnorodności wzbogacanych rud i ich specyficznych właściwości flotacyjnych.

Zarys historii stosowania odczynników flotacyjnych w Polsce

W okresie międzywojennym w granicach Polski znalazła się część złóż rud cynkowo-ołowiowych niecki bytomskiej z dwoma czyn-

nymi kopalniami Orzeł Biały w Brzezinach Śląskich i Nowa Helena w Piekarach Śl. Początkowo rudy Zn-Pb wzbogacano wyłącznie metodami grawitacyjnymi. W roku 1927 specjaliści amerykańscy koncernu Anaconda, do którego należała większość akcji kop. Orzeł Biały, przystąpili do budowy pierwszego w Polsce zakładu flotacji rud cynkowo-ołowiowych oraz prymitywnej wytwórni ksantogenianów. Dzięki bogatej i łatwo flotowanej rudzie wyniki wzbogacania były bardzo dobre. W 1937r z rudy zawierającej ok. 18% Zn i 2% Pb otrzymano koncentraty cynkowy o zawartości ok. 61% Zn i ołowiowy zawierający ok. 73% Pb przy uzysku odpowiednio 87% i 71%. Ponadto otrzymywano koncentrat markazytowy zawierający ok. 48% siarki. Do flotacji używano następujących odczynników: zbieracz etyloksantogenian potasu /częściowo importowany/ 307 g/t rudy, spieniacz olej sosnowy /import/ 71 g/t, aktywator sfalerytu siarczan miedzi 723 g/t i regulator pH wapno 4,1 kg/t.

Po wyzwoleniu w 1945r przejęto w stanie zdewastowanym przez okupanta, lecz zdolne do ruchu kop. Orzeł Biały, Nowa Helena i Nowy Dwór k. Bytomia. Wkrótce uruchomiono te zakłady i odbudowano zakład Nowy Orzeł Biały /obecnie Marchlewski/, a w kilka lat później uruchomiono zatopioną przez Niemców kopalnię rud miedzi Lena na Dolnym Śląsku k. Złotoryji, odbudowano znajdujący się przy niej zakład wzbogacania rud oraz zbudowano od nowa kopalnie miedzi Konrad i Lubichów k. Bolesławca, posiadające wspólny zakład wzbogacania rud.

Do roku 1947 stosowano do flotacji rud metali nieżelaznych odczynniki pozostawione przez okupanta i uzupełniano je krajowymi odczynnikami produkowanymi w prymitywnych warunkach, o niskiej, a przy tym zmiennej jakości. Odczynnikami tymi były etyloksantogenian i amyloksantogenian sodu wytwarzane w postaci roztworów wodnych, różnego pochodzenia i gatunku oleje sosnowe, oleje węglowodorne, krezole, wapno i importowany cyjanek sodu.

W okresie od 1948r do 1954r podstawowymi zbieraczami rud metali nieżelaznych były wspomniane ksantogeniany produkowane jako roztwory wodne w wytwórni przy kop. Orzeł Biały. Ksantogeniany te zawierały około 50% substancji stałych z czego ok. 1/3 stanowiły zanieczyszczenia głównie trójtlenek węgla i siarczek sodu. Znacznie groź-

niejszym zanieczyszczeniem był nieprzereagowany surowiec dwusiarczek węgla będący substancją silnie toksyczną, bardzo łatwo palną i wybuchową.

Poważną wadą tych, tak zwanych, ciekłych ksantogenianów była mała trwałość. Po dziesięciu dniach od chwili wyprodukowania nie nadawały się one do użytku. Wada ta wystąpiła szczególnie ostro po uruchomieniu dolnośląskich kopalń rud miedzi. Szybki rozkład ksantogenianów uniemożliwiał ich transport koleją i musiały być one codziennie dowożone samochodami. Regularność dowozu ksantogenianów decydowała o utrzymaniu ciągłości produkcji koncentratów miedzi.

Wobec pilnej potrzeby poprawy zaopatrzenia przemysłu metali nieżelaznych w dobrej jakości odczynniki flotacyjne, podjęto w 1949 roku w ówczesnym Instytucie Metalurgii w Gliwicach pierwsze w kraju kompleksowe badania nad syntezą i doбором odczynników do flotacji rud cynkowo-ołowiowych i rud miedzi. Z chwilą utworzenia w 1952 roku Instytutu Metali Nieżelaznych dalsze badania w tej dziedzinie kontynuowano w IMN.

Pierwszym poważnym osiągnięciem było opracowanie w latach 1951 - 1953 oryginalnej i bardzo prostej metody syntezy krystalicznych ksantogenianów od etylowego do amylowego.

Już w sierpniu 1954 uruchomiono pierwszy doświadczalny reaktor w nowo wybudowanej Wytwórni Krystalicznych Ksantogenianów przy ZG Marchlewski w Bytomiu. Do 1959 roku wytwórnia dzięki rozbudowie i udoskonaleniom technologii osiągnęła roczną zdolność produkcyjną około 1000 t w przeliczeniu na etyloksantogenian sodu.

Produkcja ta pokrywała całkowicie zapotrzebowanie przemysłu metali nieżelaznych zwłaszcza, że zużycie jednostkowe ksantogenianów krystalicznych zmalało w porównaniu z ksantogenianami ciekłymi o ok. 50%. Nowe ksantogeniany można było bez przeszkód przewozić koleją, a ich zwiększona do co najmniej 6 tygodni trwałość pozwalała na tworzenie pewnych rezerw.

W 1959 roku czynne były cztery zakłady wzbogacające rudy cynkowo-ołowiowe, ZGH Orzeł Biały, ZG Marchlewski i ZGH Waryński w niecce bytomskiej oraz ZGH Bolesław w niecce olkuskiej, a ponadto dwa zakłady wzbogacające rudy miedzi z tak zwanego starego zło-
ża, ZG Lena i ZG Konrad.

Zużycie jednostkowe odczynników i ich asortyment był w poszczególnych zakładach zróżnicowany, zależał od potrzeb i poziomu technicznego urządzeń w tym też dozowników odczynników flotacyjnych. Przykładowo zużycie jednostkowe etyloksantogenianu sodu wahało się od 400-600 g/t dla rud miedzi i od 170 do 320 g/t dla rud Zn-Pb, w tym przypadku łącznie etylo- i amyloksantogenianu. Zużycie jednostkowe oleju sosnowego wynosiło odpowiednio 160-300 g/t i 30-60 g/t. Zużycie siarczaniu miedzi, aktywatora blendy cynkowej, nie przekraczało 700 g/t.

Lata 1950-1967 charakteryzowały się intensywnymi poszukiwaniami nowych odczynników zbierających dla rud cynkowo-ołowiowych, szczególnie dla galeny oraz odczynników, głównie pianotwórczych, dla rud miedzi. Te kierunki badań podyktowane były nie tylko dążeniem do poprawy wskaźników technicznych i ekonomicznych procesu flotacji lecz również koniecznością zapobieżenia rosnącemu deficytowi amyloksantogenianu sodu i, przede wszystkim, oleju sosnowego.

Badania nad syntezą odczynników pianotwórczych podjęty w tym okresie dwa nowe ośrodki, Centralne Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych i Katedra Technologii Przemysłu Organicznego Politechniki Wrocławskiej. Instytut Metali Nieżelaznych badał przydatność syntezowanych w tych placówkach spieniaczy oraz prowadził dalsze badania nad syntezą, analizą i doбором odczynników zbierających.

Spośród kilkudziesięciu przebadanych odczynników około dziesięć zakwalifikowano do prób w skali półtechnicznej i przemysłowej. Półtechniczne próby flotacji rud miedzi przeprowadzano w Zakładzie Doświadczalnym KGHM Lubin.

Większość wytypowanych odczynników stanowiły odczynniki pianotwórcze. Były wśród nich syntetyczne odczynniki terpenowe otrzymywane z odpadowej terpentyny siarczanowej; synpinol i odczynniki serii terflot AT-20, AT-30 i AT-80, wyższe alkohole alifatyczne radziecki IM-68 i krajowy Alifal S, cykloheksanol i alkohol dwuacetonowy. Z odczynników zbierających wytypowano mieszaninę merkaptobenzotiazolu z dwufenyloguanidyną nazywaną odczynnikiem MBT+DFG oraz mieszaninę ksantogenianów otrzymywaną z alifalu S i noszącą nazwę aliksantu.

Z odczynników tych wdrożono w latach 1964 - 1967 aliksant i alifal S do flotacji rud Zn-Pb oraz odczynnik IM-68 w ZG Lena. Wytypowano również odczynnik pianotwórczy AT-60 do wdrożenia w ZG Lubin.

Pozostałe odczynniki nie wykazały lepszych własności flotacyjnych od odczynników dotąd stosowanych lub były od nich droższe i poprawa wskaźników nie rekompensowała wzrostu kosztów eksploatacji.

Z chwilą rozpoczęcia eksploatacji nowych złóż miedzi w Lubinsko-Głogowskim Okręgu Miedziowym w 1968 roku rozpoczął się nowy, trwający do chwili obecnej, okres szybkiego wzrostu ilości wydobywanych i wzbogacanych rud miedzi i rosnących wymagań co do jakości produkowanych koncentratów i wysokości uzysku miedzi. Wzrosły również wymagania w stosunku do wskaźników procesu wzbogacania rud cynkowo-ołowiowych.

Pomimo trwających bez przerwy intensywnych badań nie znaleziono dotychczas bardziej ekonomicznego zbieracza dla rud miedzi i sfalerytu do etyloksantogenu sodu. W 1968 roku zastosowano do flotacji galeny tak zwany aliksant amyłowy, zastępujący część amyloksantogenu sodu i produkowany z taniego odpadowego surowca posiaroczynowych alkoholi fuzlowych.

Deficyt oleju sosnowego, którego roczna produkcja z braku surowca ograniczona jest do około 400 t, spowodował zastosowanie w latach 1968-1969 w ZG Lubin syntetycznego spieniacza terpenowego terflot AT-60 jako głównego odczynnika pianotwórczego. W 1970 roku, wobec zaprzestania, również z powodu braku surowca, produkcji odczynnika AT-60, zastosowano w ZG Lubin, a następnie w ZG Polkowice, początkowo eksperymentalnie, a od 1971r na stałe nowy spieniacz alkohole ciężkie AC.

W 1971 roku rozpoczęto w ówczesnej Katedrze Przeróbki Mechanicznej Kopalni Politechniki Śląskiej i w IMN badania nad współdziałaniem odczynników pianotwórczych i zbierających różnych typów. Badania te wykazały między innymi możliwość obniżenia zużycia ksantogenu do flotacji rud miedzi.

W 1973 roku w wyniku wieloletnich badań IMN wdrożono w zakładach flotujących rudy miedzi nowy skuteczny odczynnik pianotwórczy ADTM /alkohol dwuacetonowy + tlenek mezytylu/.

Doświadczenie pracowników inżynieryjnych zakładów wzbogacania rud miedzi wykazało, że najlepsze wyniki flotacji rud miedzi osiąga się stosując w różnych stadiach procesu różne odczynniki pianotwórcze. Dlatego też we wszystkich zakładach używa się po dwa lub trzy spieniacze.

Własności i sposoby produkcji podstawowych odczynników flotacyjnych stosowanych do flotacji rud metali nieżelaznych w Polsce

W chwili obecnej do flotacji rud miedzi i rud cynkowo-ołowionych używa się następujących odczynników:

1. odczynniki zbierające
 - etyloksantogenian sodu
 - amyloksantogenian sodu
 - aliksant amyłowy
2. odczynniki pianotwórcze
 - olej sosnowy
 - odczynnik ADTM
 - odczynnik AC

Odczynniki zbierające.

Wszystkie odczynniki zbierające stosowane w kraju należą do grupy ksantogenianów pochodnych alkoholi alifatycznych. Własności etylo- i amyloksantogenianu sodu określa Polska Norma PN-70/C-83019 "Ksantogeniany do celów flotacji". Przedmiotem normy są ksantogeniany sodowe otrzymywane w wyniku reakcji chemicznej mieszaniny sproszkowanego wodorotlenku sodu i odpowiedniego alkoholu z dwusiarczkiem węgla.

Etyloksantogenian sodowy powinien mieć postać krystalicznego proszku o barwie jasnożółtej, a amyloksantogenian może mieć konsystencję ciastowatą o barwie żółtej lub żółtobrazowej. Wymagania chemiczne podaje tablica 2. Ksantogeniany krystaliczne przechowywane w szczelnych bębnach ocynkowanych w temperaturze średniej dobowej do 20°C powinny odpowiadać powyższym wymaganiom w ciągu 6 tygodni od daty produkcji.

Tablica 2

Wymagania chemiczne dotyczące składu krystalicznych ksantogenianów

	Etyloksantogenian sodu	Amyloksantogenian sodu
a/ Zawartość ksantogenianu, %, co najmniej	75,0	75,0
b/ Wolnego dwusiarczku węgla, %, najwyżej	0,08	1,0
c/ Siarczku sodowego, %, najwyżej	1,5	1,5
d/ Trójtłowęglanu sodowego, %, najwyżej	2,0	2,0
e/ Wolnego wodorotlenku sodowego, %, najwyżej	1,5	2,5
f/ Tiosiarczku sodowego, %, najwyżej	3,0	2,0

Podstawowym warunkiem wyprodukowania ksantogenianów odpowiadających wymaganiom normy jest ściśle zachowanie odpowiednich parametrów w czasie ich syntezy.

Syntezę ksantogenianów i aliksantu przeprowadza się w poziomych reaktorach-mieszalnikach. Zasada działania reaktora polega na połączeniu efektów mieszania i rozcierania substratów i produktów reakcji przy zapewnieniu skutecznego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej.

Obliczoną ilość odpowiedniego alkoholu lub mieszaniny alkoholu w przypadku produkcji aliksantu przelewa się z mierników do reaktora, uruchamia mieszadło i dodaje stopniowo odważony płatkowany lub sproszkowany ług sodowy. Po dokładnym wymieszaniu i schłodzeniu składników do otrzymanego alkoholanu dodaje się powoli dokładnie odmierzoną ilość dwusiarczku węgla w takim tempie, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 35°C. Po dodaniu całej ilości dwusiarczku węgla, co trwa od 3,5 do 6 godzin, w zależności od rodzaju ksantogenianu, kontynuuje się mieszanie dla całkowitego przereagowania CS₂, po czym nie przerywając mieszania włącza się skutecznie działający wentylator usuwający resztki

nieprzereagowanego dwusiarczku i alkoholu. Gotowy produkt w postaci proszku lub masy o własnościach podanych w normie odważa się do ocynkowanych bębnow o pojemności 150 kg.

Sole sodowe kwasów ksantogenowych otrzymuje się w postaci suchych praktycznie produktów, dlatego że każda drobina ksantogenu jest w stanie związać dwie drobiny wody krystalicznej. Dzięki temu, zarówno woda powstająca w czasie reakcji, jak i wprowadzona z surowcami, głównie z alkoholem, nie występuje w postaci wolnej, jako wilgoć.

Jeżeli w czasie produkcji ksantogenianów, lub w czasie ich magazynowania, temperatura przekroczy 35°C zachodzą różne reakcje uboczne prowadzące do powstania zanieczyszczeń głównie siarczku i trójtlenku sodu, które utleniając się tlenem powietrza przechodzą w tiosiarczan, siarczyn i siarczan sodu. Równocześnie powstaje pewna ilość węglanu sodu.

W ostatnich latach opracowana została wspólnie przez IMN i Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, nowa technologia dostarczająca etyloksantogenian sodu znacznie lepszej jakości. Produkt ten zawiera ponad 95% ksantogenianu, niewielkie ilości tiosiarczanu sodu i do 2% wody. W najbliższych latach zostanie uruchomiona nowa wytwórnia produkująca wspomniany bezwodny ksantogenian o jakości odpowiadającej standardom światowym.

Jak wykazały badania Instytutu Medycyny Pracy w przemyśle węglowym i hutniczym ksantogeniany zaliczają się do substancji mało toksycznych. Należy jednak unikać wdychiwania ich pyłów, przedstawiania się do przewodu pokarmowego i długotrwałego kontaktu ze skórą ludzką. Bardzo ważne jest zapobieganie zetknięciu się ksantogenianów z kwasami, gdyż ulegają wtedy szybkiemu rozkładowi z wydzielaniem silnie toksycznego i bardzo łatwopalnego dwusiarczku węgla.

Ze względu na ochronę środowiska wodnego należy unikać przedstawiania się ksantogenianów do zbiorników wód otwartych i rzek.

Odczynniki pianotwórcze.

Olej sosnowy.

Olej sosnowy należy do najdawniej stosowanych odczynników pianotwórczych. Surowcem wyjściowym są pniaki i korzenie sosen,

noszące nazwę karpiny. Rozdrobnioną karpinę poddaje się ekstrakcji benzyną ekstrakcyjną, a następnie poddaje destylacji frakcjonowanej. Najpierw oddestylowuje rozpuszczalnik, potem terpentyna, a na koniec olej sosnowy, pozostałością po destylacji jest kalafonia. Pod względem chemicznym olej sosnowy stanowi mieszaninę węglowodorów terpenowych głównie alfa pinenu i 3-karenu oraz alkoholi terpenowych głównie alfa terpineolu. Alkohole terpenowe są właściwym czynnikiem pianotwórczym i jakość oleju sosnowego zależy od ich zawartości.

Polska Norma PN 53/C-97514 obowiązująca od 1958r, w zasadzie do chwili obecnej, przewidywała oprócz ekstrakcyjnego oleju sosnowego "E" również olej sosnowy "H", otrzymywany w wyniku suchej, rozkładowej destylacji karpiny i drewna sosnowego. Wymagania dotyczące podstawowego wskaźnika jakim jest zawartość alkoholi terpenowych w przeliczeniu na terpineol nie były zbyt wysokie. Olej "E" powinien być zawierać co najmniej 44%, olej "H" co najmniej 35% alkoholi terpenowych. W latach 1958-1967 nawet te wymagania nie zawsze były dotrzymywane, głównie z powodu niskiej ceny oleju sosnowego, nie zapewniającej opłacalności jego produkcji. W 1968 roku, podniesiono z inicjatywy użytkownika, przemysłu metali nieżelaznych, cenę oleju sosnowego o ponad 100% przy równoczesnym zaostrożeniu wymagań dotyczących zawartości alkoholi terpenowych do co najmniej 60%, zachowując poprzednią cenę dla oleju o niższej zawartości alkoholi. Dzięki stworzeniu korzystnych warunków opłacalności produkcji, jakość dostarczanego oleju szybko wzrosła i w chwili obecnej często otrzymuje się partie zawierające ok. 70% alkoholi terpenowych.

W 1974r opracowano projekt nowej normy, która ma zastąpić PN 53/C-97514. W normie tej przewiduje się tylko jeden rodzaj i jeden gatunek oleju sosnowego ekstrakcyjnego zawierającego co najmniej 60% alkoholi w przeliczeniu na terpineol.

Alkohole ciężkie, odczynnik AC.

Alkohole ciężkie są produktem ubocznym syntezy 2-etyloheksanolu z acetylenem jako surowca. Jest to mieszanina alkoholi alifatycznych o parzystej liczbie atomów węgla w drobinie od 8 do 16, estrów

tych alkoholi i aldehydów zawierających również 8 do 16 atomów węgla. Alkohole te uszlachetniane są przez zmydlenie ługiem sodowym, uwodornianie i destylację. Gotowy odczynnik jest cieczą bezbarwną lub słabo żółtawą o charakterystycznej lekko drażniącej woni. W granicach temperatur 170 do 280°C destyluje się co najmniej 95% mieszaniny. Próby dokładnego oznaczenia składu chemicznego odczynnika AC metodą chromatografii gazowej wykazały obecność ponad 30 składników, z których tylko 14 udało się zidentyfikować.

Alkohole ciężkie wprowadzane były eksperymentalnie do eksploatacji na przestrzeni roku 1970 w ZG Lubin i ZG Polkowice. Pełne wdrożenie ich nastąpiło w 1971 roku.

W porównaniu z spieniaczami terpenowymi odczynnik AC wykazuje większą selektywność, co ułatwia osiągnięcie większej zawartości miedzi w koncentracie. Piana uzyskiwana przy użyciu alkoholi ciężkich jest mniej obfita. Wobec małej rozpuszczalności odczynnika AC w wodzie korzystnym jest dozowanie go w postaci emulsji. Jak wykazała praktyka, celowym jest stosowanie do flotacji rud miedzi równocześnie dwu odczynników pianotwórczych np. oleju sosnowego i alkoholi ciężkich lub odczynnika ADTM i AC.

Zgodnie z opinią Instytutu Medycyny Pracy alkohole ciężkie AC są mało toksyczne w tym samym mniej więcej stopniu co spieniacze terpenowe typu oleju sosnowego. Podobnie też oddziałują na organizmy wodne.

Odczynnik ADTM, alkohol dwuacetonowy z tlenkiem mezytylu.

Odczynnik ADTM jest spieniaczem różniącym się znacznie właściwościami fizyko-chemicznymi od spieniaczy typu oleju sosnowego i alkoholi ciężkich.

Jest to mieszanina dwu produktów kondensacji acetonu, alkoholu dwuacetonowego i tlenku mezytylu, z niewielką domieszką nieprzereagowanego acetonu, stanowiącego szkodliwe zanieczyszczenie odczynnika. Odczynnik ADTM bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie w przeciwieństwie do trudnorozpuszczalnych alkoholi ciężkich i oleju sosnowego. Roztwory wodne ADTM o stężeniu odpowiednim dla flotacji wykazują niewielkie tylko obniżenie napięcia powierzchniowego i nie dają obfitej piany dwufazowej, czym różnią się od

większości spieniaczy. W obecności ziarn flotowanych minerałów ADTM tworzy pianę trójfazową o bardzo dobrych właściwościach flotacyjnych.

Odczynnik ADTM został wytypowany jako skuteczny speniacz dla flotacji rud miedzi w wyniku wielokrotnie powtarzanych badań w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i przemysłowej przy czym jako odczynniki porównawcze służyły olej sosnowy wysokiej jakości, syntetyczny speniacz terpenowy AT-50, alkohole ciężkie AC oraz wiele znanych spieniaczy zagranicznych jak Dowfroth 250, Flotanol G firmy Hoechst i wiele innych. We wszystkich przypadkach odczynnik ADTM wykazywał korzystniejsze właściwości flotacyjne, dzięki czemu od 1973 roku został wdrożony w zakładach podległych Kombinatowi Górniczo-Hutniczemu w Lubinie. Jak już wspomniano, praktyka wykazała celowość równoczesnego stosowania obok ADTM, drugiego spieniacza o odmiennych właściwościach np. alkoholi ciężkich. Ogólne zużycie jednostkowe spieniaczy jest wtedy mniejsze niż optymalne zużycie każdego z nich oddzielnie, a osiągnięte wskaźniki procesu flotacji lepsze.

Alkohol dwuacetonowy otrzymuje się przepuszczając pary acetonu przez odpowiedni katalizator. Katalizatorem takim mogą być wodorotlenki metali alkalicznych, sodu lub potasu, wapniowców, wapnia lub baru i wiele innych. Alkohol dwuacetonowy jest bezbarwną cieczą o charakterystycznej niezbyt silnej woni. Pod normalnym ciśnieniem wrze z rozkładem 169°C , pod zmniejszonym ciśnieniem destyluje bez rozkładu. Pod względem chemicznym alkohol dwuacetonowy jest ketoalkoholem o wzorze $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}/\text{CH}_3/2\text{OH}$.

Tlenek mezytylu jest nienasyconym ketonem o wzorze $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}/\text{OH}/_2$ i może być otrzymany z alkoholu dwuacetonowego w wyniku odszczepienia drobiny wody. Jest to bezbarwna ciecz o silniejszej i ostrzejszej woni niż alkohol dwuacetonowy wrząca bez rozkładu w 131°C .

Jak wykazały badania flotacyjne, najlepsze działanie spieniające wykazuje mieszanina alkoholu dwuacetonowego z dodatkiem tlenku mezytylu w ilości 7-9%. Zawartość szkodliwego dla flotacji acetonu nie powinna przekraczać 1-1,5%.

Badania toksykologiczne przeprowadzone przez Instytut Medycyny Pracy wykazały, że odczynnik ADTM jest najmniej toksyczny

ze wszystkich dotychczas stosowanych spieniaczy, nie wytłaczając oleju sosnowego. Jego oddziaływanie na organizmy wodne jest również 6 do 30 razy słabsze niż klasycznych spieniaczy.

Oprócz omówionych odczynników służących wyłącznie dla celów flotacji w zakładach wzbogacających rudy cynkowo-ołowiowe stosuje się modyfikatory nieorganiczne, siarczan miedzi jako aktywator sfalerytu, siarczek sodu jako aktywator częściowo utlenionej galeny, siarczan cynku dla depresji sfalerytu i szkło wodne jako dyspergator ziarn najdrobniejszych. Ponadto używane jest wapno hydratyzowane jako regulator pH. Są to produkty wytwarzane głównie dla innych niż flotacja celów i omówienie ich przekroczyłoby ramy niniejszego opracowania.

Ogółem, w chwili obecnej do flotacji rud miedzi i rud cynkowo-ołowiowych stosuje się 3 zbieracze, 3 spieniacze i 5 odczynników regulujących. Przyczyny tak skromnego zestawu odczynników tylko częściowo tłumaczy fakt wzbogacania w Polsce zaledwie dwu typów rud metali nieżelaznych.

Nie ustają poszukiwania nowych skutecznych i ekonomicznych odczynników flotacyjnych przy czym określenie ekonomiczny nie musi oznaczać tani. Jeśli użycie droższego odczynnika pozwoli na taką poprawę wskaźników procesu, że wzrost uzysku metali i wartości koncentratów przeważa wzrost kosztów odczynników to nowy odczynnik na pewno będzie odczynnikiem ekonomicznym.

Poszukiwania nowych odczynników, oprócz IMN prowadzone są głównie przez instytuty Politechnik Wrocławskiej i Poznańskiej. Badania przydatności tych odczynników prowadzą IMN i Zakład Doświadczalny "Cuprum" w Lubinie.