

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129 740

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 04 30 /P: 223 973/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
M. 100. 100. 100. 100.

Int. Cl.³ B03D 1/02

Twórcy wynalazku: Janusz Girczys, Danuta Kwiecień, Henryk Niezgoda

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi, Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi "CUPRUM", Wrocław /Polska/

SPOSÓB PROWADZENIA FLOTACJI SIARCZKOWYCH RUD CYNKOWO-OŁOWIOWYCH

Wynalazek dotyczy sposobu prowadzenia flotacji siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych. Podstawowym aktem flotacji jest przyłączenie ziarna materiału flotowanego do pęcherzyka gazowego. Zrozumiałym zatem jest, że warunki flotacji poprawiają się wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa zderzenia pęcherzyka z ziarnem, a także wzrostem sił wiążących powierzchnię mineralną z pęcherzykiem gazowym. Wprowadzanie gazu może być realizowane na drodze chemicznej, elektrochemicznej, wydzielania pod ciśnieniem, gotowania lub przez mechaniczne doprowadzenie z zewnątrz. Nie zawsze zatem poprawa aeracji wiąże się ze wzrostem zawartości tlenu w zawieszynie flotacyjnej i podniesieniem potencjału redox tej zawiesziny. Działanie polegające na zwiększeniu ilości fazy gazowej w zawieszynie prowadzi do spełnienia warunku optymalnej ilości zderzeń ziarn minerału użytecznego z pęcherzykami gazu.

Dla innych minerałów wprowadzenie tlenu nie musi dawać pozytywnych efektów, a nawet może spowodować skutki ujemne. Na przykład wzrost potencjału redox zawiesziny rudy chromitowej, uzyskany przez dodatek utleniaczy, powoduje potrzebę znacznego zwiększenia ilości zbieracza. Działanie tlenu zatem nie jest oczywiste i jest przedmiotem ciągle aktualnych badań fizykochemików, zajmujących się problemami flotacji minerałów siarczkowych. Flotacja tlenków metali nie wymaga obecności tlenu. Rola utleniaczy w procesie nie tylko nie została jednoznacznie określona w badaniach podstawowych, ale jest bardzo różna podczas flotacji różnych minerałów.

Flotację blendy cynkowej aktualnie prowadzi się dodając do zawiesziny zmielonej rudy w wodzie odczynników, które działają aktywująco, pianotwórczo i zbierająco. Skuteczność działania tych odczynników zależy od szeregu warunków, wśród których jednym z najistotniejszych jest proces katalitycznego utleniania etyloksantogenianu sodowego na powierzchni sfalerytu. Proces ten może zachodzić dzięki obecności jonów miedzi, które dodawane są jako odczynnik i tlenu pochodzącego z aeracji zawiesziny flotacyjnej. Wadą obecnego stanu jest przypadkowe, zależne od rozwiązań konstrukcyjnych maszyn flotacyjnej napowietrzanie zawiesziny. Napowietrzanie to z punktu widzenia wysycenia tlenem zawiesziny jest zazwyczaj niedostateczne. Jak wykazano w badaniach własnych prowadzi to do nadmiernego zużycia siarczynu miedziowego. Szczególnie duży deficyt tlenu w zawieszynie flotacji blendy występuje w przypadkach, gdy

podczas wcześniej prowadzonego procesu flotacji galeny dodawany jest odczynnik siarczkujący - siarczek sodowy. Stwierdzono, że wzbogacenie zawiesiny w tlen przez barbotaż lub elektrochemiczne wydzielanie na anodzie podnosi efektywność działania aktywatora. Pozytywne rezultaty osiąga się również stosując jako utleniacz jod.

Sposób prowadzenia flotacji siarczkujących rud cynkowo-ołowiowych według wynalazku polega na wprowadzeniu do zawiesiny flotacyjnej, utleniacza, po odflotowaniu galeny, po czym zawiesina ta poddawana jest procesowi flotacji blendy cynkowej. Jako utleniacz stosuje się tlen, który wprowadza się albo poprzez elektrochemiczne wydzielanie na anodzie pozostającej w kontakcie z zawiesiną flotacyjną albo przez bezpośredni barbotaż zawiesiny flotacyjnej gazem zawierającym tlen, ewentualnie chlorowce, korzystnie jod.

Przykład: W skali laboratoryjnej przeprowadzono badania na rudzie cynkowo-ołowiowej z rejonu bytomskiego, wstępnie wzbogaconej w cieczy ciężkiej. Próbkę rudy pobrano z taśmy, pomiędzy kruszarką stożkową a zbiornikiem rudy do młynów, na jednym z zakładów przerobowych. Rudę suszono, a następnie kruszono do uziarnienia poniżej 5 mm, po czym uśredniono i metodą ówiartowania uzyskiwano próbki o wadze 500 g. Próbki te przechowywano do doświadczeń flotacyjnych w papierowych torebkach. Procentowa zawartość użytecznych metali w rudzie była następująca: $Zn_0 = 12,42\%$, $Zn_g = 10,60\%$, $ZnO = 1,82\%$, $Pb = 3,91\%$. Przygotowaną w opisany sposób rudę mielono w laboratoryjnym młynku kulowym.

Analiza ziarnowa zmielonej rudy kształtowała się następująco:

0,3 mm - 1,3% ; 0,3 - 0,2 mm - 2,5% ; 0,2 - 0,1 mm - 18,0% ; 0,1 - 0,071 mm - 30,5% ; 0,071 - 0,032 mm - 56,0%. Tak przygotowaną rudę flotowano w maszynie flotacyjnej typu pneumatycznego w komorze o pojemności 0,75 dm³ i przepływie powietrza 1,33 dm³/h.

Do procesu flotacji używane następujących odczynników:

a/ do flotacji galeny: siarczan cynkowy - roztwór 5% ; anyloksantogenian sodowy - roztwór 1% ; siarczek sodowy - roztwór 5% ; emulsja oleju sosnowego - roztwór 0,1% .

b/ do flotacji blendy cynkowej: siarczan miedziowy - roztwór 5% ; etyloksantogenian sodowy - roztwór 1% ; tlenek wapniowy - cz.d.a. ; emulsja ADTM - roztwór 0,1% . ADTM jest to alkohol dwuacetonowy o wzorze $CH_3-CO-CH_2-C(CH_3)_2-OH$ z dodatkiem 7-9% tlenku mezytylu, tj. nienasyconego ketonu o wzorze $CH_3-CO-OH = C/OH/2$. ADTM jest stosowany jako klasyczny spieniacz w skali przemysłowej. Tworzy on pianę trójfazową o bardzo dobrych właściwościach flotacyjnych.

Jako pierwszą wykonano selektywną flotację surowej galeny, dodając zbieracz i spieniacz w dwóch porcjach, natomiast depresor blendy $ZnSO_4$ i Na_2S w jednej porcji na początku flotacji. Po dodaniu pierwszej porcji odczynników agitowano zawiesinę w komorze przez 60 s i dopiero po tym czasie odbierano pierwszy koncentrat galenowy przez 300 s. Następnie dodawano drugą porcję odczynników, agitowano 60 s i odbierano drugi koncentrat galenowy również przez 300 s.

Warunki dozowania odczynników i warunki flotacji galeny dla wszystkich doświadczeń były jednakowe i wynosiły:

I koncentrat: pH naturalne - 7,8; Na_2S - 600 g/Mg ; $ZnSO_4$ - 2000 g/Mg ; $Am \times Na$ - 50 g/Mg ; emulsja oleju sosnowego - 15 g/Mg ; czas flotacji - 300 s.

II koncentrat: $Am \times Na$ - 50 g/Mg ; emulsja oleju sosnowego - 15 g/Mg ; czas flotacji - 300 s.

Czas pomiędzy końcem flotacji galeny a początkiem flotacji blendy cynkowej we wszystkich doświadczeniach był stały i wynosił 300 s. W tym czasie dodawano do zawiesiny flotacyjnej blendy cynkowej wapno w takiej ilości, aby pH wynosiło 9,5. Do tak przygotowanej zawiesiny dodawano aktywator w ilości od 100 do 800 g $CuSO_4$ /Mg rudy ze zmianą dodawanej ilości w kolejnej flotacji o 100 g/Mg.

Czas agitacji we wszystkich kolejnych flotacjach wynosi 60 s. Po upływie tego czasu dodawano w trzech porcjach pozostałe odczynniki flotacyjne tzn. zbieracz i spieniacz. Warunki dozowania odczynników dla poszczególnych frakcji koncentratu ilustrują następujące schematy:

I koncentrat: CaO - 1 kg/Mg/stały/ ; CuSO_4 - 100 do 800 g/Mg ; Et X Na - 50 g/Mg ; emulsja ADTM - 5 g/Mg ; czas flotacji - 300 s.

II koncentrat: Et X Na - 50 g/Mg ; emulsja ADTM - 10 g/Mg ; czas flotacji - 300 s.

III koncentrat: Et X Na - 50 g/Mg ; emulsja ADTM - 5 g/Mg ; czas flotacji - 300 s.

Koncentraty odbierano do emaliowanych kuwet, dekantowane, suszono, ważono, ucierano i dawano do analizy chemicznej. Z odpadami postępowano tak samo.

Uzyskano następujące zależności pomiędzy uzyskiem / ϵ %/ koncentratu blendy cynkowej a zużyciem aktywatora w procesie jej flotacji:

/ ϵ %/	4,8	5,5	11,2	79,5	80,0	80,5	80,7	80,8
CuSO_4 /g/Mg/	100	200	300	400	500	600	700	800
Cu /g/Mg/	40	80	120	160	200	240	280	320

Jakość / β %/ koncentratu blendowego ma podobny przebieg:

/ β %/	6,1	10,8	18,2	43,5	44,2	43,8	46,2	45,7
CuSO_4 /g/Mg/	100	200	300	400	500	600	700	800

Z przedstawionych powyżej danych wynika, że działanie aktywatora jest efektywne dopiero po dodaniu do zawiesiny flotacyjnej blendy cynkowej minimum 400 g CuSO_4 /Mg rudy. Opisane powyżej doświadczenia stanowią odwzorowanie procesu przemysłowego w skali laboratoryjnej. Odzwierciedlenie jest pełne zarówno w zakresie warunków fizyko-chemicznych w zawieszynie flotacyjnej jak i uzyskanych wyników. W skali przemysłowej proces flotacji dla badanej rudy zachodzi pomyślnie w przypadku zużycia siarczanu miedziowego powyżej 500 g/Mg i przy zachowaniu warunków uziarnienia rudy, zawartości metalu użytecznego, zużycia odczynników i gęstości zawiesiny czyli takich samych jak w przeprowadzonych doświadczeniach.

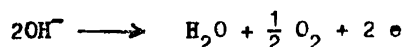
Opracowany model laboratoryjny procesu przemysłowego pozwala na prześledzenie wpływu zmiennych czynników na rezultaty wzbogacania blendy cynkowej. Jednym z podstawowych czynników, które badano, była zawartość tlenu w zawieszynie flotacyjnej. Schemat flotacji rudy cynkowo-ołowiowej pozostaje bez zmian aż do momentu regulacji pH zawiesiny blendy cynkowej przy pomocy wapna.

W proponowanej metodzie prowadzono równoległe doświadczenia z aktywatorem w postaci 5% roztw. siarczanu miedziowego i w postaci jonów miedzi, pochodzących z anodowego roztwarzania płytki miedziowej w ilości miedzi odpowiadających podanym wyżej porcjom siarczanu miedziowego.

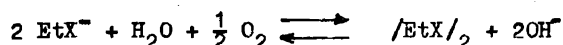
Do zawiesiny blendy po odebraniu koncentratu galenowego wprowadza się płytkę miedziową, spełniającą rolę anody. Katodę stanowiły stalowe ścianki komory flotacyjnej. Na elektrody podawano stałe napięcie, którego wysokość /2-24 V/ zmieniano w zależności od tego, jaka ilość miedzi anodowej miała ulec roztworzeniu w zawieszynie flotacyjnej. Czas roztwarzania anody miedziowej wynosił 300 s. Stosowano gęstość prądu w zakresie od 0,33 do $2,62 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$. Ilość miedzi przechodzącej do zawiesiny flotacyjnej blendy cynkowej w postaci jonów Cu^{2+} obliczano z ubytku masy anody i wynosiła ona w kolejnych doświadczeniach 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280 i 320 g Cu/Mg rudy.

Wszystkie pozostałe warunki fizykochemiczne /pH zawiesiny, temperatura, szybkość mieszania, stężenie odczynników, czas agitacji i flotacji/ były identyczne, jak w metodzie opisanej wcześniej. Stwierdzono analitycznie, że podczas roztwarzania anodowego miedzi w tych warunkach, obok przechodzenia miedzi do roztworu następuje na elektrodzie wydzielanie tlenu.

W uproszczeniu zachodzące reakcje anodowe można zapisać:



Wydaźność prądowa pierwszej reakcji wynosiła w warunkach doświadczenia 80%, drugiej natomiast około 20%. Wynika stąd, że rozтворzeniu 0,625 mola miedzi /40 g Cu/ towarzyszy wydzielanie około 0,06 mola O_2 . Jest to wystarczająca ilość do utlenienia około 20% ksantogenu podawanego we flotacji blendy cynkowej /150 g/Mg/ do dwuksantogenu w reakcji:

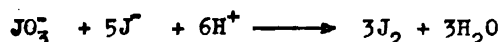


Aktywną rolę tlenu potwierdzono również w doświadczeniach, w których zawieszinę /po odflotowaniu galeny a przed flotacją blendy cynkowej/ barbotowano tlenem w ciągu 900 s. Dalej postępowano wg wcześniej opisanego schematu flotacji blendy cynkowej /warunki standardowe/. Uzyskano następujące wyniki:

Uzysk koncentratu blendy cynkowej %	Roztworzenie elektrochemiczne miedzi	40,5	70,2	78,4	80,5	80,8	81,8	0,9	81,0
	barbotaż tlenem	65,0	79,4	80,2	80,5	80,6	80,9	81,0	80,8
	warunki standardowe	4,8	5,5	11,2	79,5	80,0	80,5	80,7	80,8
Ilość podawanej miedzi do zawiesiny flotacyjnej g Cu/Mg rudy		40	80	120	160	200	240	280	320

Uzyskane wyniki świadczą o aktywnej roli tlenu jako odczynnika flotacyjnego. Można przypuszczać, że rola ta polega na utlenieniu ksantogenu do dwuksantogenu we wcześniej podanej reakcji. Na tej podstawie przeprowadzono doświadczenia flotacyjne, w których zachowano warunki standardowe. Podawany do flotacji etyloksantogenian sodowy był w tych doświadczeniach poddawany częściowemu utlenieniu.

Utlenienie przeprowadzono chemicznie przy pomocy J_2 . Jod podawano do wodnego roztworu etyloksantogenianu sodowego o stężeniu 1%. Jod otrzymano w znanej reakcji:



Zakładano, że w tych warunkach reakcja utlenienia ksantogenu do dwuksantogenu przy pomocy J_2 zachodzi z wydajnością 100%. Stwierdzono, że najlepsze uzyski koncentratu blendy cynkowej osiąga się, gdy 10% etyloksantogenianu sodowego ulega utlenieniu. Wyższy i niższy stopień utlenienia zbieracza prowadził do spadku uzysku blendy cynkowej.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1% Sposób prowadzenia flotacji siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych z zastosowaniem znanych zbieraczy, spieniaczy i aktywatora, z n a m i e n n y t y m, że po odflotowaniu galeny wprowadza się do zawiesiny flotacyjnej utleniacz, po czym zawieszinę tę podaje się procesowi flotacji blendy cynkowej.

2% Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako utleniacz stosuje się tlen, który wprowadza się przez elektrochemiczne wzdzielanie na anodzie, pozostającej w kontakcie z zawiesziną flotacyjną.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako utleniacz stosuje się tlen, który wprowadza się przez bezpośredni barbotaż zawiesiny flotacyjnej gazem zawierającym tlen.

4% Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako utleniacz stosuje się chlorowce, najkorzystniej jod.