



Politechnika Wroclawska

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii

Rozprawa doktorska

WPLYW KWAŚNEGO ŁUGOWANIA RUD SIARCZKOWYCH NA ICH FLOTACJĘ

mgr inż. Emilia Zarudzka

Promotor

dr hab. inż. Andrzej Łuszczkiewicz, prof. nadzw.

Wrocław 2010

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi

Panu prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Łuszczkiewiczowi

za cenne wskazówki i wsparcie naukowe w czasie realizacji pracy.

Wyrazy podziękowania kieruję również do

Pana dr. Antoniego Muszera za wykonanie analiz mineralogicznych

i Pana dr. inż. Tomasza Chmielewskiego za cenne wskazówki oraz
dyskusje podczas opracowania wyników.

Dziękuję również koleżankom i kolegom z Zakładu Przeróbki Kopaliny
i Odpadów za życzliwość i pomoc w czasie realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję również moim najbliższym za okazane wsparcie i cierpliwość.

Spis treści

I. WPROWADZENIE I CEL PRACY	5
II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	13
1. Wzbogacanie flotacyjne	13
1.1. Wstęp.....	13
1.2. Kinetyka procesu.....	15
1.3. Odczynniki flotacyjne	17
1.4. Flotacja stałych produktów przeróbki chemicznej.....	18
2. Fizykochemiczne właściwości minerałów siarczkowych	21
2.1. Wpływ pH na flotację minerałów siarczkowych.....	21
2.2. Wpływ potencjału redox na flotację minerałów siarczkowych.....	23
2.3. Wpływ procesów elektrochemicznych na flotację.....	31
3. Hydrofobowość minerałów	35
3.1. Hydrofobowość i flotowalność minerałów siarczkowych	37
4. Uwalnianie minerałów ze zrostów	39
5. Technologie hydrometalurgiczne przeróbki rud miedzi.....	42
6. Procesy ługowania w układach technologicznych flotacji.....	45
6.1. Przegląd technologii łączących flotację z operacjami ługowania	45
6.2. Technologia ługowania składników węglanowych z rud miedzi LGOM	57
6.3. Wpływ ługowania półproduktów flotacji na środowisko.....	61
7. Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna i technologiczna krajowych rud miedzi.....	62
8. Podsumowanie części literaturowej	69
III. CZĘŚĆ BADAWCZA	71
9. Materiały do badań.....	71
10. Metodyka badań	73
10.1. Eksperymenty flotacyjne.....	73
10.2. Analizy granulometryczne	77
10.3. Określenie zawartości minerałów węglanowych	79
10.4. Metodyka analiz chemicznych i mineralogicznych	80
11. Omówienie wyników	82
11.1. Badania kinetyki roztwarzania węglanów.....	82
11.2. Wpływ rodzaju gazu na potencjał redox i pH zawiesiny flotacyjnej.....	86
11.3. Eksperymenty flotacyjne z zastosowaniem chemicznej obróbki koncentratu z flotacji głównej (seria I eksperymentów).....	88
11.4. Eksperymenty flotacyjne z użyciem różnych gazów (seria II eksperymentów).....	91
11.5. Eksperymenty flotacyjne z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia (III seria eksperymentów).....	101
11.6. Eksperymenty flotacji półproduktu z I czyszczenia z użyciem argonu i ditlenku węgla (IV seria eksperymentów).....	120
11.7. Ocena wpływu potencjału redox na proces wzbogacania	125

IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	130
V. LITERATURA.....	135

I. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Złoża rud siarczkowych Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) są jednym z najważniejszych naturalnych bogactw naszego kraju. Rudy te są eksploatowane przez jedyne w Polsce producenta miedzi – KGHM Polska Miedź S.A. Przedsiębiorstwo to jest największym producentem miedzi ze źródeł pierwotnych w Europie, a siódmym na świecie oraz drugim światowym producentem srebra (KGHM 2010).

Popyt na miedź, poziom jej cen i metali jej towarzyszących, a także jednoznaczne prognozy wyczerpania się bogatych naturalnych zasobów, zmusza przemysł górniczy do sięgania po złoża coraz uboższe i trudniej wzbogacalne, których wcześniej nie eksploatowano z powodów ekonomicznych. Jednym z głównych czynników ekonomicznych decydujących o podjęciu eksploatacji ubogich złóż metali są koszty operacyjne wzbogacania rud, tym wyższe, im te rudy są uboższe i trudniej wzbogacalne. Stwarza to konieczność doskonalenia standardowych technologii przeróbki takich rud, lub poszukiwania nowych metod, często wymagających nowych kierunków badawczych spełniających inne kryteria przetwarzania surowców. Nowe kierunki badawcze powinny zmierzać do stworzenia warunków, które pozwolą zarówno na osiągnięcie najwyższego stopienia odzysku cennych składników, a także umożliwią kompleksowe wykorzystanie możliwie największej ilości innych, najlepiej wszystkich składników tych surowców. Celem poszukiwania nowych metod, obok minimalizacji strat metali w odpadach, jest zatem jak najszersze wykorzystanie składników rud, co w efekcie doprowadzi do zmniejszenia niekorzystnych skutków ekologicznych na wszystkich etapach przetwarzania surowca na produkty finalne oraz umożliwi racjonalne wykorzystanie nieodnawialnych zasobów naszej planety.

Ubożenie eksploatowanych złóż rud metali wiąże się często ze wzrostem niejednorodności przerabianego urobku. Zmienne parametry jakościowo-ilościowe wydobywanych, coraz uboższych kopalin wymagają opracowania „elastycznego” procesu technologicznego, co stymuluje wprowadzanie zaawansowanych technicznie i ekonomicznie metod prowadzenia oraz kontroli tych procesów (Batterham 2008). Według van Deventer i Lukey (2003), przy wprowadzaniu zaawansowanych technicznie rozwiązań pozyskiwania surowców, muszą być uwzględnione szeroko rozumiane i dalekosiężne skutki ekologiczne, zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju przy korzystaniu z zasobów przyrody.

Problemy wyczerpywania się bogatych złóż metali i konieczność pozyskiwania coraz trudniejszych technologicznie surowców, dotyczy także krajowych rud miedzi. Jedną z obiektywnych przyczyn problemów technologicznych przeróbki rud miedzi ze złóż LGOM jest ich

osadowy charakter i złożony skład litologiczny oraz mineralogiczny (Konieczny i in. 2009). Obecność trzech frakcji litologicznych w wydobywanej rudzie: piaskowcowej, węglanowej i łupkowej, znacznie różniących się składem chemicznym, charakterem mineralizacji i wzbogacalnością, zmusza do stosowania skomplikowanych układów wzbogacania oraz jest przyczyną wysokich kosztów przeróbki oraz trudności w utrzymaniu wskaźników flotacji na pożądanym ekonomicznie poziomie. Trudności z utrzymaniem wskaźników technologicznych tłumaczone są znaczącym i rosnącym udziałem najtrudniej wzbogacalnych frakcji łupkowo-ilastych oraz węglanowych w wydobywanych rudach. W obecnych rozwiązaniach technologii, powoduje to niekorzystne przeciążanie obiegów wzbogacania produktów pośrednich, co przy kłopotach z uwalnianiem z nich bardzo drobnych wtrąceń siarczków, ma znaczący udział w powstawaniu strat metali w odpadach. Straty te w przypadku miedzi szacowane są na około 55-60 tys. Mg rocznie, a w przypadku srebra rzędu 200 Mg/rok. Przy bardzo wysokich kosztach poniesionych na wydobycie na powierzchnię każdej tony metalu w rudzie (koszty te szacowane są na około 2/3 całkowitych kosztów wytwarzania tych metali), stan taki trudny jest do zaakceptowania i powinien stać jednym z ważniejszych problemów do rozwiązania w najbliższej przyszłości (Łuszczkiewicz i Wieniewski 2006).

Jednym z perspektywicznych kierunków w wykorzystaniu i przeróbce trudnych technologicznie surowców jest wprowadzenie do standardowych układów fizycznych procesów wzbogacania, obróbki chemicznej nadaw lub produktów i półproduktów powstających w trakcie tych procesów. Iwasaki (1976) oraz Iwasaki i Prasad (1989) dokonując szczegółowego przeglądu stosowanych w świecie metod przeróbki trudno wzbogacalnych rud metali, stwierdzają, że kombinowane procesy łączące standardowe metody przeróbcze z metodami metalurgii chemicznej, tj. obróbką lub przeróbką chemiczną, będą stosowane w nadchodzących latach w coraz szerszym zakresie, a w 2100 r. metody chemiczne zdominują przeróbkę surowców mineralnych. Jak dowodzi Cramer (2003), metody hydrometalurgiczne charakteryzują się znacznie niższymi kosztami produkcji metali, niż klasyczne metody przeróbczo-pirometalurgiczne, co ma szczególne odzwierciedlenie w sytuacjach bessy na rynkach metali. Niższe koszty przeróbki mają również istotne znaczenie w przypadku konieczności przetwarzania coraz trudniejszych w wykorzystywaniu surowców pierwotnych, a także produktów (surowców) odpadowych i wtórnych, pochodzących głównie z przemysłu górniczego i metalurgicznego. Ich wykorzystanie wymaga opracowania nowych i bardziej zaawansowanych technicznie metod przeróbki niż metody, którymi je wcześniej wytworzono. Nagromadzenia odpadów mineralnych, będących odpadami górnictwem, lub pochodzącymi z przemysłów przetwarzających surowce mineralne, coraz częściej zyskują status złóż antropogenicznych,

których kategoryzacja i wykorzystanie podlegają często podobnym, jak kopaliny pierwotne, przepisom prawa. Aktualne polskie *Prawo geologiczne i górnicze* nie przewiduje jednak pojęcia złóż antropogenicznych i wtórnych (Prawo geologiczne i górnicze, 1994, 2008). Obecnie w naszym kraju zagadnienia te podlegają przepisom o działalności gospodarczej i przepisom Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa (Uberman i Uberman 2007).

Jak dowodzą cytowani wcześniej Iwasaki i Prasad (1989), wprowadzanie do procesów o charakterze fizycznym, operacji przeróbki chemicznej, lub odwrotnie operacji fizycznych do procesów chemicznych prowadzi do uproszczenia technologii i musi skutkować obniżką szeroko rozumianych kosztów przeróbki. Dokonując podobnego przeglądu metod rud trudno wzbogacalnych, Tong i Jiayong (1991) przedstawili podstawowe kryteria wyboru kombinowanych technologii przeróbki coraz gorszych jakościowo surowców, po które współczesna cywilizacja jest i będzie zmuszona sięgać.

Najczęściej opisywane w literaturze są technologie flotacyjne, do których wprowadzono obróbkę chemiczną jako operację pomocniczą lub wspomagającą, polegającą na wylugowaniu części składników trudno wzbogacalnych, lub w ogóle niemożliwych do wzbogacenia metodami fizycznymi. Przykłady zastosowania obróbki chemicznej nadaw flotacyjnych, lub produktów pośrednich wewnątrz układów technologicznych flotacji rud metali żelaznych, są znane i opisywane od połowy ubiegłego wieku. W praktyce, metody te stosowane są dość często, jednak dotyczące ich szczegóły rzadko są ujawniane w dostępnych opracowaniach lub strzeżone patentami. W większości powszechnie znanych, klasycznych podręczników i monografiach traktujących o przeróbce kopaliny (np. Kelly i Spottiswood 1985, Fuerstenau i Han 2003, Sutherland i Wark 1955, Pryor 1965, Taggart 1956) i hydrometalurgii (Habashi 1998, Gupta 2003), trudno jednak znaleźć opisy takich technologii, a nawet nie ma o nich wzmianek. Brak także wzmianki na ten temat w szerokim opisie historii flotacji i jej „milowych kamieni” opublikowanej w monografii po ważnej konferencji podsumowującej 100-lecie flotacji (Fuerstenau 2007). Z podręczników monograficznych, jedynie Gaudin (1957), Glembockij i in. (1961) oraz Mitrofanov i in. (1984) podają przykłady takich technologii. Również jest wzmianka o takim rozwiązaniu, podana w podręczniku Willsa (2006). We wcześniejszym wydaniu tej książki autor szerzej omówił przykład takiej technologii (Wills 1988).

Przytoczone fakty wyraźnie wskazują, że ten kierunek rozwiązań technologicznych łączący procesy o charakterze fizycznym z typowo chemicznymi, jest mało znany wśród specjalistów z zakresu wykorzystania surowców mineralnych. Jak podkreślają Bergh i in. (2001), w trakcie dynamicznego rozwoju hydrometalurgii, wiele jej rozwiązań ulega w stosunkowo

krótkim czasie dynamicznym zmianom koncepcyjnym. Wiąże się to z szeregiem trudnych i często nie do końca rozwiązanych problemów materiałowych, techniczno-ruchowych, zwłaszcza instrumentalnych w zakresie kontroli procesu, którym często towarzyszą braki wiedzy operacyjnej w nowych technologiach, zarówno typowo hydrometalurgicznych oraz jak można przypuszczać, także flotacyjno-chemicznych.

Większość opisanych technologii chemiczno-flotacyjnych i patentów z nimi związanych, dotyczy wzbogacania częściowo utlenionych rud siarczkowych miedzi. Celem części „chemicznej” w tych technologiach jest wyługowanie kwasem siarkowym utlenionych nośników metali i odsłonięcie lub udostępnienie powierzchni minerałów siarczkowych dla typowych kolektorów tych minerałów i tym sposobem umożliwienie ich standardowej flotacji. Roztwory z operacji ługowania kierowane są do oddzielnego procesu odzysku metali. Zagadnienia te szerzej opisano w części literaturowej rozprawy.

Krajowe rudy metali nieżelaznych zarówno rudy miedzi jak i cynkowo-ołowiowe należą do rud charakteryzujących się drobnoziarnistą mineralizacją i mają jedną wspólną cechę – część skały płonnej stanowią minerały węglanowe przeważnie typu dolomitowego (Rajczyk 2000). W obu tych różnych rudach składniki węglanowe stwarzają różne problemy, jednak mające to samo źródło – trudności z uwalnianiem minerałów kruszczowych z matrycy płonnych minerałów węglanowych. W przeróbce rud cynkowo-ołowiowych trudnym problemem jest usunięcie resztek minerałów węglanowych zwłaszcza nośników magnezu z koncentratów sfalerytowych (Sanak-Rydlewska i Małysa 1996). W końcowych koncentratkach sfalerytowych pozostają one w postaci zrostów z minerałami kruszczowymi. W rudach miedzi natomiast, ze względu na złożone właściwości mineralogiczne części rud, zwłaszcza bardzo drobnoziarnistej mineralizacji miedziowej węglanowo-łupkowych odmian litologicznych rudy, technologia boryka się z problemem uwolnienia minerałów kruszczowych (Łuszczkiewicz 2000a i 2000b). Problemów tych w całej historii wykorzystania rud miedzi z LGOM praktycznie nie podejmowano, pomimo, że wiadomo od dawna, że większa część strat metali w odpadach flotacyjnych związana jest w najdrobniejszych klasach ziarnowych <0,04 mm i ogólnie ponad 50% kruszców w odpadach flotacyjnych zamknięta jest w zrostach, głównie (70-90%) o charakterze węglanowo-łupkowym (Łuszczkiewicz i in. 2006).

W Polsce, w latach 90. ubiegłego wieku prowadzono szerokie badania nad wprowadzeniem obróbki kwasem siarkowym koncentratów sfalerytowych w układzie flotacyjnym w zakładach przeróbki rud cynkowo ołowiowych w Zakładach Górniczych Trzebieńka w Trzebini i Zakładach Górniczych Bolesław w Bukowni koło Olkusza (Borkowski i in. 1992, Małysa i Sanak-Rydlewska 1993, Sanak-Rydlewska i Małysa 1996). Badany proces

ługowania miał na celu zmniejszenie drogą chemiczno-flotacyjną zawartości magnezu, który jest składnikiem niepożądanym w koncentratkach sfalerytowych. Pozytywne wyniki tych badań zostały wdrożone w skali przemysłowej z dużym sukcesem technologicznym i ekonomicznym (Cichy i in. 2007).

Nowym rozwiązaniem w krajowym przemyśle miedziowym było zastosowanie w 2005 r. procesu ługowania kwasem siarkowym węglanowych produktów pośrednich w układach flotacji rud miedzi w KGHM Polska Miedź S.A., w Zakładzie Wzbogacania Rud (ZWR) Polkowice. Proces ługowania składników węglanowych w układach flotacji jest ukierunkowany głównie na zwiększenie stopnia uwolnienia minerałów siarczkowych miedzi w trudno wzbogacalnych półproduktach krążących w układach technologicznych. Jest to podstawowa cecha tego rozwiązania. Badana od połowy lat 90. koncepcja technologii wzbogacania, obejmująca obróbkę chemiczną i flotację produktów wzbogacania rud miedzi w zakładach przerobczych KGHM Polska Miedź S.A. (Łuszczkiewicz i in. 1998, 2000), została wdrożona eksperymentalnie w skali przemysłowej. Zastosowane rozwiązanie, będące nowatorskim i unikalnym w skali światowego przemysłu surowcowego, pozwoliło na znaczne podwyższenie uzysku miedzi i srebra w końcowych koncentratkach flotacyjnych. Dodatkowym elementem tego procesu jest znaczące ekonomiczne rozwiązanie uciążliwego problemu utylizacji kwasu siarkowego produkowanego przez huty miedzi, na który często praktycznie nie ma zbytu (Śmieszek i in. 2002). Wprowadzenie opisanego rozwiązania spowodowało jednak szereg nowych problemów technicznych w przebiegu procesów flotacji, których nie przewidziano w trakcie wcześniejszych badań. Badania, na podstawie których stworzono podstawy tego procesu, z założenia miały głównie charakter technologiczny i nie obejmowały w ogóle badań o charakterze podstawowym. Materiałem do badań były wyłącznie naturalne zawiesiny wybranych produktów wzbogacania, pobierane z pracujących układów technologicznych. Wyniki eksperymentów z tymi produktami były bezpośrednio wykorzystane do projektowania układu przemysłowego. Po uruchomieniu technologii w skali przemysłowej stwierdzono szereg nowych zjawisk, jak pojawienie się silnego pienienia zawiesin po ługowaniu, zmiennej selektywności operacji flotacji, obecność nowych faz w obiegach flotacji – gipsu i ditlenku węgla, oraz zmiany w składzie jonowym zawiesin flotacyjnych. Wymienione tu czynniki, wpływające na przebieg procesów w całym układzie technologicznym, mają niewątpliwie swoje podłoże w słabo dotychczas zbadanych zjawiskach podstawowych.

Brak badań o charakterze podstawowym w zakresie zjawisk flotacji w warunkach istotnych zmian właściwości nadawy do procesu, jako skutek chemicznego rozkładu minerałów węglanowych, skłoniły autorkę tej rozprawy do podjęcia badań eksperymentalnych w kierunku

ku określenia wpływu wybranych czynników związanych z wprowadzeniem kwasu siarkowego do środowiska flotacji rud miedzi.

Celem rozprawy jest ocena wpływu ługowania kwasem siarkowym części składników płonnych zawartych w rudzie miedzi, na zjawiska związane z procesem flotacji, a w szczególności określenie warunków utleniająco-redukcyjnych oraz pH, towarzyszących chemicznemu uwalnianiu i następnie wzbogacaniu minerałów miedzionośnych. Ważnym celem rozprawy było określenie wzbogacalności produktów wzbogacania rudy miedzi poddanych obróbce chemicznej kwasem siarkowym w warunkach niestechiometrycznego rozkładu składników węglanowych rudy, jako procesu uwalniania minerałów kruszcowych. Podjęto także próbę prześledzenia zachowania się głównych minerałów kruszcowych w procesie ługowania a następnie flotacji.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej wyłącznie z użyciem próbek rudy miedzi pobieranych z bieżącej produkcji, z wybranego rejonu wydobywania. Operacje ługowania i flotacji wykonywano w ściśle zdefiniowanych warunkach, dla wybranych produktów procesu, które wobec charakteru wcześniejszych badań, można określić jako modelowe. Dotychczas bowiem, nikt nie wykonywał badań procesów chemiczno-flotacyjnych (kwaśnego ługowania) dla nadawy od początku przygotowanej w laboratorium, w zdefiniowanych warunkach. Wszystkie wcześniejsze badania laboratoryjne, które doprowadziły do powstania założeń technologicznych, prowadzono z użyciem zawieszin technologicznych pobieranych z pracujących obiegów technologicznych, z natury charakteryzujących się niezdefiniowanymi i zmiennymi właściwościami fizykochemicznymi i zmiennym składem mineralogicznym.

Prezentowane w rozprawie badania, ściśle wiążą się z opisaną tu w zarysie, koncepcją technologii wzbogacania obejmującą obróbkę chemiczną i flotację produktów wzbogacania rud miedzi krajowych w zakładach przerobczych należących do KGHM Polska Miedź S.A.

Jak wcześniej wspomniano, zagadnienia związane z technologią chemiczno-flotacyjną są mało znane wśród specjalistów z zakresu przeróbki kopalin. Należy tu także podkreślić, że o ile wiele aspektów „standardowej” flotacji naturalnych substancji mineralnych jest przedmiotem bardzo szeroko opisywanych i niezwykle dogłębnych badań podstawowych z zakresu fizykochemii, to praktycznie nie istnieje literatura o charakterze podstawowym dotycząca fizykochemii flotacji tych substancji, jako stałej pozostałości po procesach ługowania, np. najczęściej stosowanymi w hydrometalurgii czynnikami ługującymi, jakimi są kwasy nieorganiczne.

Praca składa się z 11 rozdziałów. W pierwszych ośmiu rozdziałach dokonano przeglądu literatury związanej z tematem rozprawy. W następnych trzech rozdziałach opisano wyniki części badawczej rozprawy.

W rozdziale 1. omówiono ważniejsze zagadnienia związane z podstawami procesu flotacji. Omówiono kinetykę procesu, zastosowanie odczynników flotacyjnych oraz zagadnienia związane z procesami flotacji stałych produktów (pozostałości) po operacjach hydrometalurgicznych.

W rozdziale 2. omówiono wpływ potencjału utleniająco-redukcyjnego oraz pH na flotację minerałów siarczkowych.

W rozdziale 3. opisano zagadnienia związane z hydrofobowością minerałów siarczkowych.

W rozdziale 4. dokonano przeglądu metod uwalniania kruszców ze skały płonnej, ze szczególnym podkreśleniem niekonwencjonalnych metod uwalniania chemicznego.

Rozdział 5. przeznaczono na krótkie scharakteryzowanie głównych trendów w technologiach hydrometalurgicznych związanych, przede wszystkim z przeróbką rud miedzi.

Rozdział 6. został poświęcony przeglądowi literatury dotyczącej wykorzystania procesów ługowania w układach technologicznych flotacji. W rozdziale tym szeroko omówiono typowe technologie chemiczno-flotacyjne, opisane w dostępnej literaturze. Rozdział ten traktować można jako historyczny przegląd zastosowania metod chemiczno-flotacyjnych.

W rozdziale 7. przedstawiono charakterystykę krajowych rud miedzi, głównie z punktu widzenia ich właściwości mineralogiczno-petrograficznych i technologicznych.

W rozdziale 8. krótko podsumowano zagadnienia opisane w części literaturowej rozprawy.

Część doświadczalna rozprawy rozpoczyna się kolejnym, 9. rozdziałem, w którym omówiono sposób pobierania próbek rudy oraz przygotowania materiału do badań.

W rozdziale 10. szczegółowo opisano metodykę badań dla poszczególnych eksperymentów.

Najważniejszym rozdziałem rozprawy jest rozdział 11. przedstawiający wyniki badań oraz ich interpretację.

W ostatnim rozdziale pracy przedstawiono wnioski wynikające z przeprowadzonych eksperymentów.

Przyjęta koncepcja części badawczej rozprawy obejmowała badania operacji chemiczno-flotacyjnych dwóch rodzajów produktów flotacyjnych. Pierwszy z nich reprezentował frakcję

łatwo wzbogacaną wydzieloną z rudy, drugi przedstawiał frakcję trudno wzbogacaną. Obie te frakcje mają swoje odpowiedniki w rzeczywistym procesie technologicznym.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego promotorskiego nr 1731 T02 2007 32 oraz Projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej jako element Europejskiego Funduszu Społecznego „GRANT – WSPARCIE PRAC BADAWCZYCH POPRZEZ STYPENDIA NAUKOWE DLA DOKTORANTÓW” nr DG-G 2067 09

II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Wzbogacanie flotacyjne

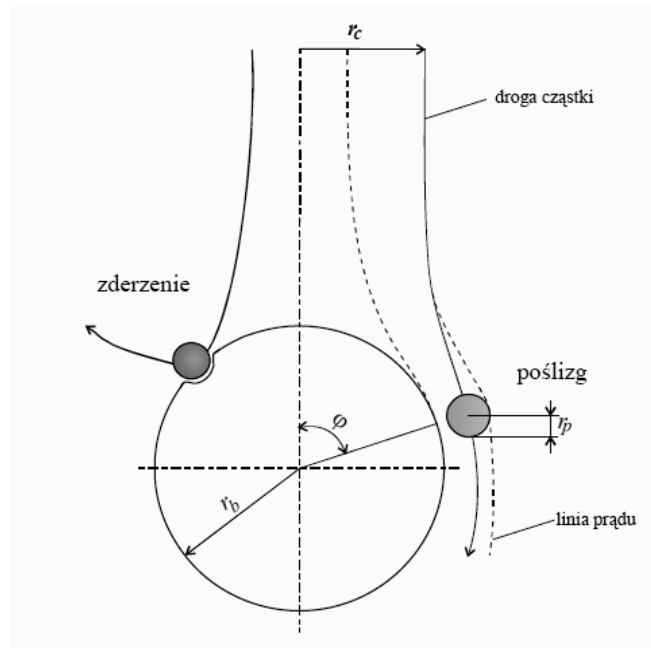
1.1. Wstęp

Wzbogacanie flotacyjne jest jedną z fizykochemicznych metod rozdziału drobno uziarnionych minerałów. Podstawowym warunkiem rozdziału każdą metodą jest „wyswobodzenie” rozdzielanych minerałów ze skał w postaci wolnych, uwolnionych z masy skalnej ziarn. Jak każda metoda rozdziału, flotacja może mieć zastosowanie jedynie w określonych granicach wielkości ziarn. Granice te, w zależności od właściwości fizycznych i fizykochemicznych ziarn, szacowane są w przedziale od dziesiątych części milimetra do pojedynczych mikrometrów. Na proces flotacji składa się wiele fizycznych, hydrodynamicznych i fizykochemicznych mikroprocesów, zachodzących jednocześnie w czasie i przestrzeni (Schulze 1992, 1993). Podstawową właściwością minerałów, pozwalającą na ich rozdział flotacyjny, są różnice w zwilżalności ich powierzchni. Minerale hydrofobowe, stanowiące fazę stałą w zawieszynie wodnej, łatwo przyłączają się do pęcherzyka gazu i w postaci agregatu ziarno-pęcherzyk wynoszone są na powierzchnię zawiesziny, tworząc warstwę piany, która zbierana jest jako pianowy koncentrat flotacyjny. Do ziarn hydrofilowych, doskonale zwilżających się wodą, pęcherzyki gazu nie mogą się przyłączyć i ziarna te toną opadając na dno komory. We flotacji, podobnie jak w innych procesach wzbogacania, otrzymuje się najczęściej dwa produkty: koncentrat, do którego trafiają w przewadze minerały użyteczne oraz odpad, zawierający w przewadze składniki płonne. Koncentrat flotacyjny stanowi nadawę do dalszej przeróbki np. metalurgicznej w przypadku rud metali. Odpad natomiast deponowany jest na składowisku odpadów flotacyjnych, lub w rozwiązaniach bardziej zaawansowanych, jest przedmiotem dalszej przeróbki i wykorzystania, lub składowany jest w nieczynnych wyrobiskach górniczych, z których wcześniej wydobyto rudę. Wraz z minerałami skały płonnej do odpadów przechodzą w pewnej ilości minerały użyteczne, które z różnych powodów nie wyflotowały do koncentratu. Główne „naturalne” przyczyny strat minerałów użytecznych w odpadach, najczęściej związane są z niedokładnym ich uwolnieniem ze skały płonnej, lub z niesprzyjającymi flotacji zmianami właściwości powierzchniowych powstałych w czasie przebywania w zawieszynie flotacyjnej. O skuteczności procesów flotacji decydują także konstrukcja i obsługa urządzeń, w których dokonuje się wzbogacanie (Wills 2006, Fuerstenau i Han 2003).

Drzymała (2001) analizując różne modele flotacji rozwijane przez Schulzego (1984, 1992, 1993), Nguyena i in. (1997), Mao i Yoona (1997), Varbanova i in. (1993) oraz Rubinsteina i Samygina (1998), wyróżnił trzy wspólne cechy opisów tego procesu:

1. Założenie istnienia trzech podstawowych podprocesów flotacji:
 - a) zderzenie się pęcherzyka powietrza z ziarnem mineralnym (kolizja),
 - b) utworzenie pomiędzy pęcherzykiem powietrza a ziarnem mineralnym cienkiego filmu, jego zerwanie po osiągnięciu grubości krytycznej (h_{kryt}), a następnie połączenie się ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza i utworzenie kąta zwilżania (adhezja),
 - c) utworzenie stabilnego agregatu ziarno mineralne–pęcherzyk powietrza.
2. Powiązanie prawdopodobieństwa z kinetyką procesu. W modelach tych zakłada się, że jest to proces spełniający kryteria dla równań kinetycznych pierwszego rzędu.
3. Powiązanie prawdopodobieństw wymienionych trzech podprocesów z różnymi parametrami flotacji.

Przyczepienie się ziarna mineralnego do pęcherzyka gazu, tj. adhezja, może nastąpić w wyniku zderzenia oraz w wyniku ocierania się ziarna o pęcherzyk. Prawdopodobieństwo takiego połączenia zależy od rodzaju zderzenia, tzn. należy brać pod uwagę dwie możliwości, prawdopodobieństwo adhezji przez zderzenie (P_{ac}) lub prawdopodobieństwo przez poślizg (P_{asl}). Czynniki, które decydują o formie kolizji nie zostały do końca wyjaśnione. Schulze (1992, 1993) stwierdza, że w zderzeniu powodującym deformację pęcherzyka biorą udział duże i ciężkie ziarna poruszające się prostopadle do powierzchni pęcherzyka, natomiast w kontakcie przez poślizg uczestniczą małe i lekkie ziarna poruszające się z małą prędkością. Drogę poruszania się ziarna mineralnego w wyniku zderzenia lub poślizgu przedstawiono na rys. 1.1.1.



Rys. 1.1.1. Tor poruszania się ziarna mineralnego w procesie flotacji w wyniku zderzenia i poślizgu, r_c – promień kolizji, r_b – promień pęcherzyka, r_p – promień ziarna mineralnego, φ - kąt zderzenia (Schulze 1992, 1993)

Prawdopodobieństwo adhezji w wyniku poślizgu zależy od wielu czynników:

- charakteru przepływu pęcherzyków gazu, czy jest to przepływ turbulentny czy laminarny,
- jednorodności powierzchni pęcherzyka,
- krytycznej grubości filmu wodnego,
- rozmiarów ziarna, np. mniejsze ziarna mają większą wartość prawdopodobieństwa poślizgu.

Przyczepienie się ziarna mineralnego do pęcherzyka gazu stanowi najważniejsze zdarzenie w zjawisku flotacji. Przyczepienie to określa selektywną separację pomiędzy hydrofobowymi i hydrofilowymi ziarnami mineralnymi (Nguyen i Schulze 1997).

1.2. Kinetyka procesu

Istnieją różne równania kinetyczne opisujące proces flotacji. We wspomnianych przez Drzymałę (2001) modelach przyjęto równanie kinetyki pierwszego rzędu w postaci

$$\frac{dN_p}{dt} = -kN_p \quad (1.1.1)$$

w której:

N_p – stężenie ziarn flotacyjnych w jednostce objętości

k – stała szybkości flotacji

t – czas flotacji.

Stałą szybkości flotacji można wyznaczyć ze wzorów podanych przez autorów wcześniej wymienionych modeli lub wyznaczyć eksperymentalnie ze zmiany uzysku ziarn w czasie według równania

$$s(t) = 1 - e^{-kt} \quad (1.1.2)$$

Gaudin (1963) określił właściwą prędkość flotacji jako

$$Q = \frac{r}{c \cdot V} \quad (1.1.3)$$

gdzie:

c – stężenie dowolnego składnika w zawiesinie wyrażone w g/dm³ wody

V – objętość wody w komorze flotacyjnej

r – prędkość wyflotowanie użytecznego składnika w gram na jednostkę czasu.

Z podanego wzoru (1.1.3) wynika, że fizyczne wymiary właściwej prędkości flotacji są odwrotnie proporcjonalne do czasu (t^{-1}). Jeśli prędkość wyflotowanego składnika użytecznego wyrażona jest w gramach na minutę, to właściwa prędkość flotacji wyrażona jest w min^{-1} . Dzięki właściwej prędkości flotacji możemy porównać zachowanie się, jak również i właściwości składników pod względem zdolności flotowania. W podanym przez Gaudina (1963) przykładzie właściwa prędkość flotacji minerałów siarczkowych jest około 150 razy większa niż kwarcu.

W ocenie opisu kinetyki flotacji uwzględnia się również współczynnik mineralizacji M , opisany wzorem:

$$M = \frac{C_{piana}}{C_{zawiesina}} \quad (1.1.4)$$

Współczynnik ten określa stężenie wyflotowanego składnika w odpowietrzonym i nie odwodnionym koncentracie (C_{piana}) do stężenia tego samego składnika w zawiesinie ($C_{zawiesina}$), z której pochodzi koncentrat. Jeśli współczynnik mineralizacji jest równy jedności wówczas składnik zachowuje się jak woda. Dla $M > 1$ części stałe w koncentracie są w przewadze w stosunku do wody, a dla $M < 1$ części stałe przechodzą w mniejszej ilości do koncentratu niż woda.

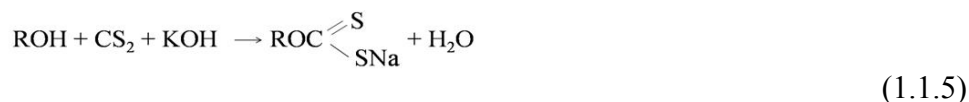
Na wskaźniki kinetyki, poza wielkością, kształtem i charakterem powierzchni ziarn mineralnych, mają również wpływ odczynnik flotacyjny. Zwiększenie ilości odczynnika pia-

notwórczego ma mały wpływ na współczynnik mineralizacji, ale zwiększa właściwą prędkość flotacji, poprzez wpływ odczynnika na wielkość pęcherzyków gazu. Zwiększenie ilości kolektora podnosi wartość mineralizacji oraz zwiększa uzysk i właściwą prędkość flotacji (Fuerstenau i Han 2003).

1.3. Odczynniki flotacyjne

Odczynniki flotacyjne spełniają ważną rolę w procesie flotacji. Niektóre z nich hydrofobizują powierzchnię minerałów, a inne tworzą stabilną pianę. Pierwsze z nich, to kolektory flotacyjne (odczynniki zbierające), a drugie, to odczynniki pianotwórcze. Dzięki odczynnikom flotacyjnym możliwe jest selektywne wydzielenie (wyflotowanie) z zawiesiny określonych minerałów np. metalonośnych. We flotacji pozbawionej odczynników zbierających (flotacja bezkolektorowa) wyflotowane zostaną jedynie minerały charakteryzujące się naturalną hydrofobowością. Odczynniki zbierające, adsorbując się na powierzchni minerału zwiększają stopień ich hydrofobizacji, dzięki temu umożliwiają naturalnie słabo hydrofobowym ziarnom przyczepienie się do pęcherzyków gazu. Im bardziej hydrofobowa jest powierzchnia wzbogacanego minerału, tym łatwiejsza i silniejsza nastąpi adhezja, czyli przytwierdzenie pęcherzyka do ziarna.

W technologii flotacji stosuje się wiele różnych substancji chemicznych spełniających rolę kolektorów; wybór zależy głównie od rodzaju minerałów, które chcemy rozdzielać. Najważniejszymi zbieraczami minerałów siarczkowych są ksantogeniany i aerofloaty, zaliczane do grupy kolektorów anionowych. Ksantogeniany są solami kwasów ksantogenowych, które otrzymuje się w wyniku reakcji disiarczku węgla z alkoholami nasyconymi, zawierającymi jedną grupę wodorotlenową np. alkohol etylowy, butylowy i amyłowy. Ksantogeniany otrzymuje się w wyniku reakcji:



gdzie R oznacza grupę węglowodorową.

Aerofloaty są techniczną nazwą estrów kwasu ditiofosforowego. Ksantogeniany i aerofloaty wraz z minerałami siarczkowymi i metalami rodzimymi tworzą wyjątkowy, w pewnym sensie prosty „układ flotacyjny”, charakteryzujący się unikalną selektywnością w stosunku do jednego typu minerałów. Oprócz naturalnie silnie hydrofobowych minerałów, wszystkie inne minerały spotykane w przyrodzie wymagają przeważnie złożonych reżimów wieloodczynni-

kowych, gdyż jeden i ten sam odczynnik zbierający może być, i często jest, zbieraczem dla dwóch lub wielu rozdzielanych minerałów. Odczynniki typu ksantogenianów w zawieszinie flotacyjnej selektywnie adsorbują się tylko i wyłącznie na powierzchni minerałów siarczkowych, a wszystkie inne minerały, tworzące skałę płonną we wzbogacanej rudzie, zachowują swoją powierzchnię w stanie naturalnie hydrofilowym. W przypadku, gdy dany odczynnik zbierający może spełniać rolę kolektora dla dwóch lub więcej obecnych w zawieszinie minerałów, konieczne jest zastosowanie odpowiednich odczynników regulujących. Ich podstawowym przeznaczeniem jest stworzenie odpowiednich warunków do selektywnego działania kolektora na jeden wybrany minerał (Laskowski i Łuszczkiewicz 1989).

Na podstawie wielu badań technologicznych, w układach flotacyjnych zakładów wzbogacania rud miedzi LGOM stosuje się mieszaninę ksantogenianów sodowo-etylowego ($C_2H_5OS_2Na$) i sodowo-izobutyloвого ($C_4H_9OS_2Na$), czasami w połączeniu z innymi kolektorami, np. ditiofosforanami.

Ksantogeniany są silnymi elektrolitami, produktem ich utlenienia są diksantogeniany (diksantogeny). W utlenianiu ksantogenianu do diksantogenu istotne znaczenie ma powierzchnia minerałów siarczkowych i niektóre jony w roztworze (Laskowski 1969). Powołując się na prace Leji (1963), Laskowski (1969) uznał, że współadsorbujący się diksantogen powoduje podwyższenie hydrofobowości minerałów siarczkowych, co wiąże się ze wzrostem kąta zwilżania z 60° do 80° .

Do niezbędnego we flotacji zdyspergowania powietrza, lub innego gazu wprowadzanego do układu flotacyjnego i następnie wytworzenia piany, stosuje się odczynniki pianotwórcze (spieniacze). Spieniacze zmniejszają wielkość pęcherzyków gazu, co jest związane ze zmniejszeniem napięcia powierzchniowego roztworu (Drzymała 2001). Cząsteczki spieniacza adsorbują się na granicy faz woda-gaz i oddziałują z cząsteczkami zbieracza adsorbowanymi na powierzchni minerału przy zderzeniu ziarn mineralnych z pęcherzykami. Piana powstaje wówczas, kiedy wokół pęcherzyków gazu tworzy się film stabilizujący takie pęcherzyki. Piana natomiast nie powstanie w czystych cieczach, ponieważ nie ma stabilności błonek cieczy pomiędzy pęcherzykami gazu (Laskowski 2005). Spieniacze, które skutecznie zmniejszają wielkość pęcherzyków wytwarzają również stabilną pianę.

1.4. Flotacja stałych produktów przeróbki chemicznej

Produktami operacji hydrometalurgicznych są roztwory, najczęściej zawierające wylugowany składnik użyteczny, oraz stałą pozostałość po ługowaniu, zwykle stanowiącą odpad

końcowy. W wielu przypadkach, w wyniku procesu chemicznego powstaje nowa faza stała jako produkt zachodzących w tym procesie reakcji chemicznych. Często ma też miejsce sytuacja, gdy część składników ługowanego materiału pozostaje w pierwotnej postaci. W obu przypadkach stałe pozostałości po ługowaniu mogą być nośnikami innych składników użytecznych, które korzystnie jest wydzielić metodami fizycznymi. Ze względu na drobnoziarnisty charakter stałych produktów, w większości procesów hydrometalurgicznych, najczęściej tą metodą wzbogacania może być flotacja. Stałe produkty procesów przeróbki chemicznej surowców mineralnych, np. kwaśnego ługowania, prawdopodobnie będą się istotnie różniły właściwościami powierzchniowymi od naturalnych, nie poddawanych intensywnej obróbce chemicznej składników przerabianego materiału. Takim właśnie przypadkiem jest proces ługowania, będący przedmiotem tej rozprawy.

Można przypuszczać, że opis podstaw procesów flotacyjnych, przedstawiony w poprzednich rozdziałach jest także aktualny w stosunku do procesów flotacji stałych produktów operacji hydrometalurgicznych, jednak zagadnienia te nie znalazły jednoznacznego potwierdzenia w publikowanej literaturze. Jak wspomniano we wprowadzeniu do tej rozprawy, temat fizykochemicznych podstaw flotacji stałych pozostałości po procesach ługowania jest bardzo rzadko podejmowany przez badaczy. Dokonując tego przeglądu literatury, autorka natknęła się na kilka tylko prac z tego zakresu. Prace te, dotyczą głównie flotacji produktów hydrometalurgii cynku (siarczanu ołowiu – anglezytu i gipsu) oraz flotacji siarki elementarnej powstającej po ługowaniu chalkopirytu.

Rashchi i in. (2005) porównywali w warunkach mikroflotacji flotowalność naturalnego anglezytu z flotowalnością pozostałości po ługowaniu koncentratu sfalerytowego kwasem siarkowym, zawierającą głównie siarczan ołowiu. Stosując różne odczynniki z grupy ksantogenianów i aerofloatów stwierdzili, że najkorzystniejsze warunki flotacji stałej pozostałości po ługowaniu, są przy zastosowaniu siarczowania materiału przed flotacją. Zużycie siarczku sodu było jednak trzykrotnie wyższe, niż w przypadku anglezytu pochodzenia naturalnego. W warunkach procesu w maszynie laboratoryjnej, korzystne było odmycie nadawy wodą oraz jej odmulenie przed flotacją.

Inny kierunek badań flotacyjnych opisali Rao i Finch (2006). Badali dwa rodzaje stałych pozostałości po ługowaniu: pozostałość po ługowaniu wodą produktu spiekania siarczku ołowiu, zawierającego około 22% Pb w postaci $PbSO_4$, oraz gipsu stanowiącego pozostałość po neutralizacji w procesie odsiarczania wapniem. Pierwszy z nich flotowano z myślą o wzbogaceniu do poziomu zawartości $> 44\%$, wymaganej w procesie metalurgii ołowiu, drugi we flotacji odwrotnej w celu usunięcia zanieczyszczeń metalicz-

nych z gipsu i spełnienia wymagań wsadu przy produkcji nawozów mineralnych. Oba materiały dodatkowo ługowano kwasem siarkowym dla usunięcia rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Flotację $PbSO_4$ prowadzono z użyciem kolektorów kationowych i nie udało się znacząco podnieść zawartości Pb w badanym materiale. Flotację odwrotną zanieczyszczeń żelazistych gipsu prowadzono z użyciem kwasów tłuszczowych oraz sulfonianów. Stosując odczynnik typu sulfonianu, osiągnięto wymaganą jakość produktu komorowego $<2\%$ Fe z uzyskiem $CaSO_4$ rzędu 75%.

W trakcie wielu procesów hydrometalurgicznych wytrąca się siarka elementarna, jako nowa faza, która traktowana jako składnik użyteczny, może być selektywnie separowana w postaci koncentratu flotacyjnego. Lin (2003) opisuje problemy związane z pozyskiwaniem takiej pozostałości po ługowaniu chlorkowym koncentratu chalkopirytowego. Wytrącająca się w procesie siarka elementarna o uziarnieniu 5-10 μm , w procesie chlorkowym stanowić może ponad 50% masy stałej pozostałości po ługowaniu i ma tendencję do aglomerowania się oraz okludowania pozostałych w zawieszynie ziarn, w tym ziarn chalkopiryty. Cytowany autor proponuje flotację zdyspergowanej szkłem wodnym zawiesziny z niewielką ilością nafty (10-20 g/Mg) jako zbieracza gwarantującego otrzymanie koncentratu zawierającego 90% S, przy uzysku siarki ponad 90%. Odpad flotacyjny zawierający resztkowe nieprzereagowane ziarna chalkopiryty poddaje się flotacji ksantogenianem, skąd produkt pianowy zawracany jest do operacji ługowania chlorkowego. Otrzymane koncentraty siarki wymagają usunięcia obecnych w nich selenu i telluru, co proponuje się dokonać drogą ekstrakcji w rozpuszczalnikach organicznych. Pomimo niskiej ceny rynkowej siarki elementarnej, pochodzącej głównie z procesów odsiarczania ropy naftowej i gazu ziemnego, problem utylizacji siarki elementarnej ze stałej pozostałości po procesach hydrometalurgicznych, staje się ważny z powodu wzrostu udziału metod hydrometalurgicznych w światowej produkcji metali nieżelaznych.

Bardzo ważnym i trudnym problemem jest odzysk niektórych metali towarzyszących rudom metali nieżelaznych, które pozyskuje się metodami hydrometalurgicznymi. Na przykład towarzyszące miedzi srebro, strukturalnie związane z minerałami miedzi, w wyniku ługowania kwasem siarkowym pozostaje w stałych produktach ługowania w postaci nowo wytworzonej fazy stałej. Opracowując technologię kwaśnego ługowania koncentratów miedziowych z rud LGOM, z takim problemem spotkali się Łętowski i in. (1979). W opatentowanym wynalazku, Łętowski i in. (1982) proponują flotować kwaśną zawieszinę stałej pozostałości po ługowaniu, w wyniku czego do produktu pianowego przechodzą nośniki takich metali jak: srebro, miedź, wanad, nikiel, a w produkcie komorowym pozostaje siarczek ołowiu. Produkt

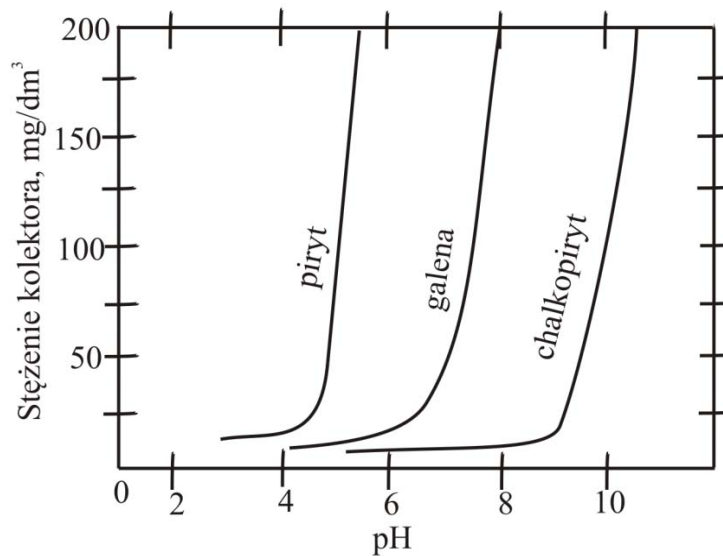
pianowy poddaje się spalaniu w nadmiarze tlenu, a następnie odzyskuje się srebro, miedź i wanad, jak podano w patencie, znanymi sposobami.

2. Fizykochemiczne właściwości minerałów siarczkowych

2.1. Wpływ pH na flotację minerałów siarczkowych

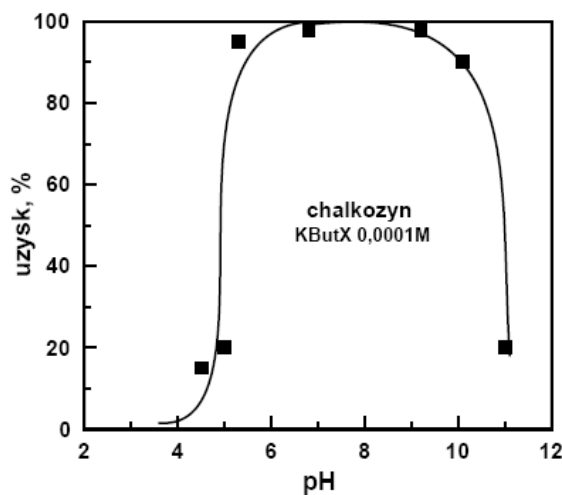
Jednym z decydujących czynników wpływających na przebieg procesów flotacji jest pH środowiska. Jony H^+ i OH^- aktywnie oddziałują z powierzchnią wielu minerałów, zarówno w obecności jak i braku kolektorów flotacyjnych oraz decydują o możliwości sorpcji kolektorów na tej powierzchni. W procesach łączących metody chemiczne z flotacją, zwłaszcza wykorzystujące operacje ługowania nieutleniającego rud siarczkowych kwasem siarkowym, regulacja i kontrola pH zawiesiny flotacyjnej jest szczególnym problemem. Rejestracja pH jest praktycznie jedynym parametrem umożliwiającym kontrolę zarówno bezpiecznego przebiegu ługowania, jak i selektywności flotacji minerałów siarczkowych.

Odczyn pH zawiesiny flotacyjnej reguluje się odpowiednimi odczynnikami chemicznymi. W celu zwiększenia wartości pH najczęściej stosuje się wodorotlenek wapnia i inne wodorotlenki oraz rozpuszczalne węglany, natomiast dla zmniejszenia pH wykorzystywany jest najczęściej kwas siarkowy. Regulowanie wartości pH jest istotne nie tylko do przeprowadzenia flotacji, ale także dla selektywnej flotacji minerałów mających podobne właściwości powierzchniowe. Na rys. 2.1.1 pokazano związek pomiędzy krytycznym stężeniem dietylodiotiofosforanu sodowego jako kolektorem a krytyczną wartością pH dla pirytu, galeny i chalkopirytu. Teoretycznie, jako przykład można podać zastosowanie kolektora o stężeniu 50 mg/dm^3 , który przy wartościach pH 8,5 umożliwia wyflotowanie chalkopirytu. Zmniejszając natomiast pH do 6,0, może zostać wydzielony piryt z zawiesiny zawierającej galenę (Wark i Cox 1934) przez flotację galeny.



Rys. 2.1.1. Krzywa krytycznego pH dla flotacji wybranych minerałów siarczkowych w obecności ditiofosforanu jako kolektora (Wark i Cox 1934)

Z badań przeprowadzonych przez Ekmekci i Demirela (1997) w mikroflotowniku Hallimonda wynika, że uzysk pirytu maleje wraz ze wzrostem pH, najmniejszy uzysk tego minerału zaobserwowano pomiędzy wartościami pH 9,2 a 11,0. W przeciwieństwie do pirytu, chalkopiryt wykazuje silną kolektorową flotację w szerokim zakresie pH.



Rys. 2.1.2. Wpływ pH na flotację chalkozynu w obecności ksantogenianu butylowego (Drzymała 2001)

Na wzbogacalność minerałów siarczkowych ma wpływ pH poprzez zmianę wartości kąta zwilżania. Jony hydroniowe (H^+) i hydroksylowe (OH^-), które regulują kwasowość i zasadowość zawiesiny flotacyjnej, mogą spełniać rolę najprostszych depresorów. Jony te konkurują z jonami kolektora o miejsce na powierzchni minerału (Drzymała 2001). Na rys. 2.1.2 pokazano wykres opisujący wpływ pH na flotację chalkozynu w obecności ksantogenianu butylowego, podany przez Drzymałę (2001). Z rysunku tego wynika, że minerał ten flotuje

tylko w określonym zakresie pH (od 5 do 11). Przy niskich wartościach pH, czyli dużym stężeniu jonów hydroniowych (poniżej 4) i zbyt wysokim stężeniu jonów hydroksylowych (powyżej 11) następuje zanik flotacji chalkozynu.

2.2. Wpływ potencjału redox na flotację minerałów siarczkowych

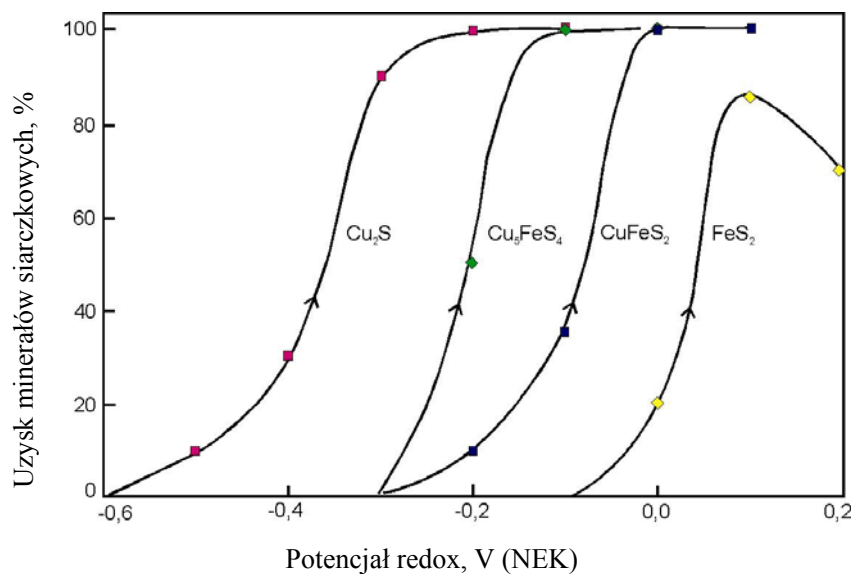
Potencjał redox zawiesiny jest kluczowym parametrem we flotacji minerałów siarczkowych. Wynika to z półprzewodnikowego charakteru kruszców i elektrochemicznego mechanizmu wiązania kolektorów z powierzchnią minerałów siarczkowych. Wiązanie to, a więc i flotowalność, obserwowane są powyżej określonej wartości potencjału.

Potencjał redox (E_h) zawiesiny flotacyjnej zależy od obecności indywidualów chemicznych, utleniaczy lub reduktorów, zdolnych do wymiany elektronów. Adsorpcja zbieracza na powierzchni minerałów siarczkowych, które ulegają reakcjom redox, zachodzi przy odpowiednim potencjale elektrochemicznym, zatem wymagana jest obecność utleniacza lub reduktora. Tlen obecny w roztworach wodnych wpływa na wzrost E_h zawiesin flotacyjnych. Potencjał redox takiej zawiesiny, jeżeli zachodzi reakcja powiązana stechiometrycznie z jonami OH^- lub H^+ , rośnie wraz ze spadkiem pH i wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu. Po dodaniu odczynnika zbierającego do zawiesiny flotacyjnej potencjał maleje, co jest dowodem zachodzącego wiązania kolektora z powierzchnią minerału siarczkowego. Katodowej redukcji tlenu towarzyszy anodowe utworzenie warstewki hydrofobowej produktu ksantogenu metalu lub diksantogenu.

W procesie flotacji najczęściej używaną fazą gazową jest powietrze, w którym tlen decyduje o flotacji minerałów siarczkowych. Należy zwrócić uwagę, że tlen może powodować wysokie zużycie odczynników, ale jednocześnie spełnia ważną rolę w reakcji pomiędzy ksantogieniem a powierzchnią minerałów siarczkowych (Yuan i in. 1996). Na powierzchni minerałów miedzionośnych redukcja zaadsorbowanego tlenu zachodzi z różną szybkością. Tlen najszybciej adsorbuje się na pirycie i galenie, wolniej na chalkopirycie a najslabiej na kwarcu. Tlen jest najbardziej aktywnym gazem w porównaniu np. z azotem i ditlenkiem węgla, dlatego w dużym stopniu wpływa na właściwości minerałów (Yuan i in., 1996).

Na rys. 2.2.1 przedstawiono wpływ potencjału na flotowalność niektórych siarczków (Richardson i Walker 1985). Z badań cytowanych autorów prowadzonych w mikroflotowniku, wynika ścisła zależność pomiędzy uzyskiem różnych minerałów siarczkowych a potencjałem. Za pomocą przyłożonego potencjału elektrycznego, mającego kontakt z minerałami, można wpływać na flotację minerałów siarczkowych. Opisywane badania flotacyjne wykonano z użyciem ksantogenu etylu, o stężeniu $1,44 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, przy stałej

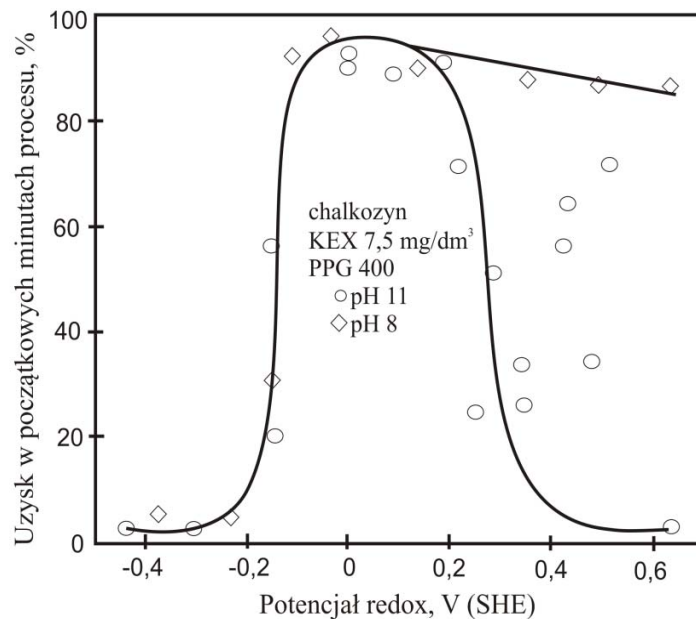
wartości pH 9,2, którą zapewniono przez boranowy bufor, w zakresie potencjału od -0,5 V do +0,2 V. Wartości potencjału mierzono za pomocą elektrody platynowej względem elektrody kalomelowej (NEK). W zakresie potencjału od -0,4 do +0,1 V, możliwe jest wyflotowanie chalkozynu, bornitu, chalkopiryty oraz pirytu. Ponadto z rysunku widać, że poszczególne minerały wykazują dobrą flotowalność w charakterystycznym zakresie potencjału. Przy potencjale poniżej -0,3 V możliwa jest flotacja tylko chalkozynu (Cu_2S). Prawdopodobnie, jeśli flotacja będzie prowadzona poniżej +0,1 V, możliwe jest oddzielenie pirytu (Fe_2S) z mieszaniny pozostałych minerałów. Cytowani autorzy wykazali, że tylko przy określonej wartości potencjału można wyflotować minerały siarczkowe.



Rys. 2.2.1. Zależność uzysku flotowanych osobno minerałów siarczkowych od wartości potencjału. Potencjał wyrażono względem elektrody kalomelowej (NEK) (Richardson i Walker 1985)

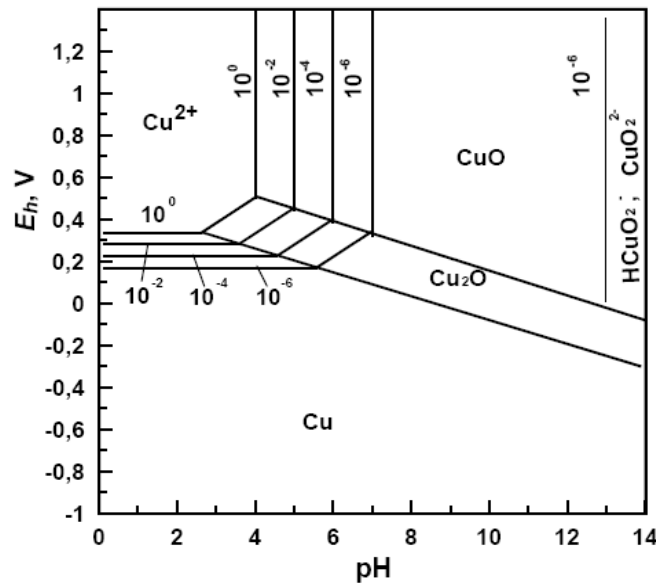
Guy i Trahar (1985) również wykazali, że flotacja minerałów siarczkowych zależy od potencjału redox, środowiska mielenia (zakresu pH) oraz od odczynników flotacyjnych. Potencjał redox regulowano za pomocą ditionianu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$), stosując go jako czynnik redukujący potencjał, natomiast wodę utlenioną i chloran sodu (NaClO_3) użyto do podwyższenia potencjału. Cytowani autorzy w swoich badaniach udowodnili, że minerały siarczkowe, a zwłaszcza chalkopiryt, przy pH od 8 do 11, flotują powyżej wartości potencjału +0,1 V (SHE – standardowa elektroda wodorowa). Poniżej wartości potencjału -0,1 V (SHE) minerały te nie flotują, a brak flotowalności można wytłumaczyć zbyt niskim potencjałem dla procesu sorpcji kolektora. Wpływ potencjału redox na flotację chalkozynu przy wartości pH 8–11 oraz stężenie kolektora w początkowym etapie procesu $4,6 \cdot 10^{-5}\text{M}$, przed-

stawiono na rys. 2.2.2. Największe uzyski tego minerału otrzymano w zakresie potencjału redox od -0,2 do +0,3 V.



Rys. 2.2.2. Wpływ potencjału redox na flotację chalkozynu w obecności ksantogenu etylo-potasowego i spieniacza (PPG 400) (Guy i Trahar 1985)

Zależność pomiędzy potencjałem redox a pH przedstawia się na diagramach E_h -pH, zwanych także diagramami Pourbaix (Łętowski 1975, Pourbaix 1978). Diagramy te zawierają obszary termodynamicznej stabilności różnych form chemicznych i pozwalają określić warunki różnych reakcji chemicznych. Na podstawie diagramów Pourbaix można też przewidzieć takie warunki E_h i pH, aby na powierzchni ziarn mineralnych mogły pojawiać się nowe związki chemiczne (fazy, związki powierzchniowe), które wpływają na flotację. W analogii do wykresów Pourbaix, Łętowski (1975) sporządził dogodny do rozważań diagram E_h -pH dla układu Cu-H₂O. Taki przykładowy diagram dla układu Cu-H₂O pokazano na rys. 2.2.3.

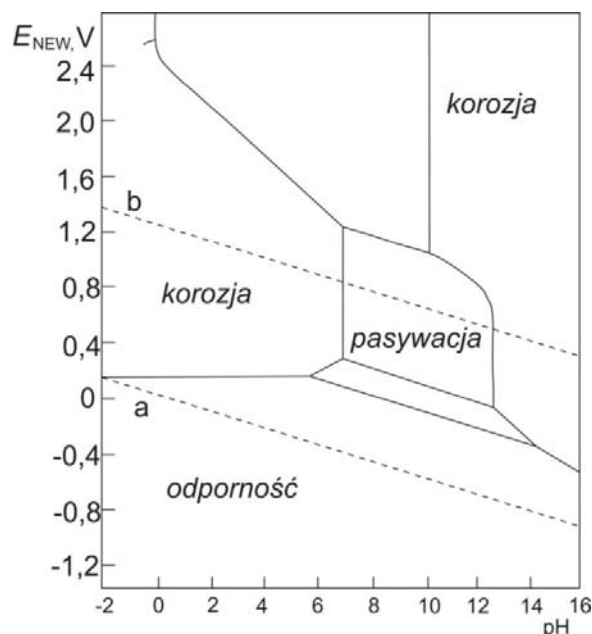


Rys. 2.2.3. Diagram E-pH dla układu Cu-H₂O w temperaturze 25°C (298K). Diagram sporządzono z uwzględnieniem reakcji: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ ($E = 0,337 + 0,02951 \log[\text{Cu}^{2+}]$)
 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2 \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ ($E = 0,203 + 0,0591\text{pH} + 0,0591 \log[\text{Cu}^{2+}]$)
 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+$ ($\text{pH} = 3,44 - 0,5\log[\text{Cu}^{2+}]$)
 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ ($E = 0,747 - 0,0591\text{pH}$)
 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ ($E = 0,471 - 0,0591\text{pH}$) (Łętowski 1975)

Na diagramach równowag elektrochemicznych E_h-pH można określić obszary, w których miedź rozpuszcza się oraz obszary, w których miedź czy też jej tlenki są trwałe. W obszarze trwałości jonów Cu²⁺ w roztworze, miedź może się rozpuszczać elektrochemicznie lub chemicznie, aż do wskazanego na wykresie stężenia równowagowego. Rozpuszczanie takie nazywa się korozją lub ługowaniem. W obszarze tym dominują głównie jony miedzi (Lekki 1997). Dla potencjałów bardziej ujemnych, w obszarze trwałości miedzi, metal nie koroduje lub wydzieli się z roztworu w formie metalicznej.

Lekki (1996, 1997, 2006), zakładając stężenie jonów metalu równe 10⁻⁶ kmol/m³ dla korozji metalu, skonstruował diagramy równowag dla minerałów siarczkowych i wyznaczył dla nich obszary: korozji, pasywacji i odporności. Obszar korozji jest obszarem dominacji jonów metalu. W obszarze pasywacji dominuje wodorotlenek metalu, natomiast w obszarze odporności dominują minerały siarczkowe. W obszarze odporności nie zachodzą żadne reakcje elektrochemiczne, ponieważ na krzywych kinetyki procesu (woltamperometrycznych) cytowany autor nie zaobserwował prądu wymiany. Zarówno w obszarze korozji jak i pasywacji, powierzchnia minerałów siarczkowych może zostać zhydrofobizowana przez produkty reakcji korozji. Ilość wydzielonych substancji oraz ich stosunek na powierzchni minerału siarczkowego wpływa na hydrofobowość utlenionego minerału. Na podstawie diagramów E_h-pH możemy wyznaczyć obszary, w których proces flotacji może przebiegać najkorzystniej.

Z rys. 2.2.4 można zauważyć, że miedź koroduje w kwaśnych i zasadowych roztworach zawierających utleniacze, lecz nie ulega korozji w roztworach nie zawierających utleniaczy. Miedź koroduje również w napowietrzonych roztworach kwasu siarkowego. W utleniających roztworach korozji można zapobiec poprzez obniżenie potencjału miedzi poniżej +0,1 V, w roztworze kwaśnym i poniżej -0,2 ÷ -0,6V w roztworze alkalicznym (Pourbaix 1978).



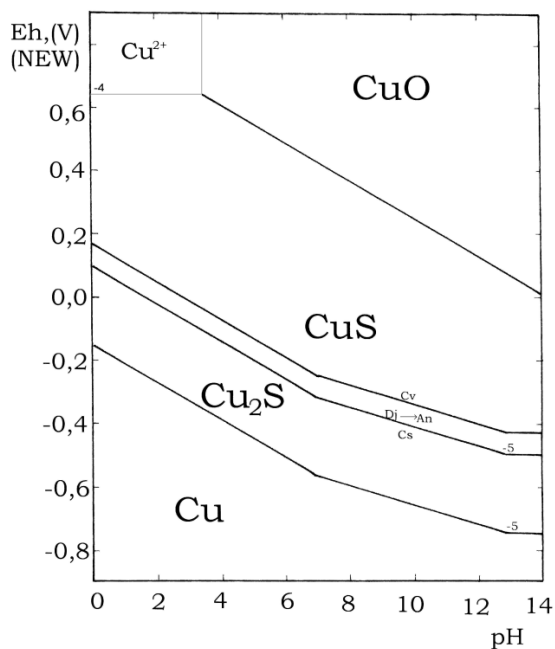
Rys. 2.2.4. Warunki odporności, pasywacji i korozji miedzi w $T=25^{\circ}\text{C}$ (Pourbaix 1978)

Na rys. 2.2.5 przedstawiano diagram dla układu Cu-S-H₂O, przy założeniu, że na powierzchni elektrody covellinowej zachodzą reakcje elektrochemiczne oraz utlenienie chalkozynu do covellinu. Lekki (2006), uwzględniając krzywe woltamperometryczne chalkozynu i covellinu oraz hydrofobowość powierzchni chalkozynu dla $E_h = -0,1$ V (NEW) stwierdził, że najkorzystniejsze warunki bezkolektorowej flotacji, zarówno dla chalkozynu jak i rudy miedzi, występują w zakresie dominacji covellinu.

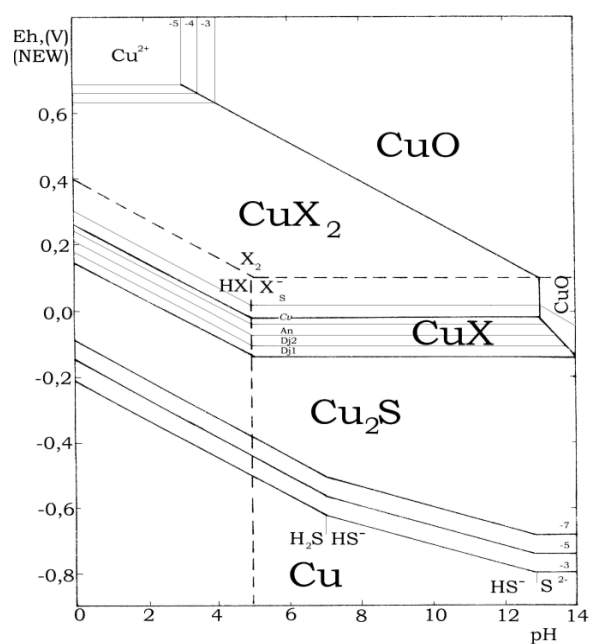
Do interpretacji, opisanych w części doświadczalnej, otrzymanych przez autorkę wyników wykorzystano diagram E_h -pH (rys. 2.2.6), który ilustruje równowagi metastabilne dla układu Cu-S-HX-H₂O, gdzie HX oznacza ksantogean (kwas). Wykresy równowag metastabilnych przedstawiają stabilność poszczególnych form, ale nie zawierają informacji o szybkości ich tworzenia. Kinetyka takiej reakcji może być tak wolna, że praktycznie niezauważalna, ze względu na bardzo wolny czas reakcji. Dlatego na diagramie E_h -pH można założyć metastabilność formy, której rzeczywisty obszar stabilności jest większy od teoretycznego.

Na diagramie przedstawionym na rys. 2.2.5, uwzględniono formy ksantogeanu i przedstawiono je na rys. 2.2.6. Z tego diagramu można odczytać zakresy stabilności faz hy-

drofobowych i hydrofilowych minerałów miedzionośnych, tzn. obszar w którym zachodzi sorpcja kolektora na powierzchni minerałów (obszar hydrofobowy) oraz obszar, w którym nie zachodzi proces wiązania kolektora z powierzchnią minerałów siarczkowych (obszar hydrofilowy). Proces flotacji najkorzystniej przebiega w obszarze stabilności ksantogenianu miedzi(I oraz II) (CuX_2 i CuX), natomiast w obszarze stabilności CuO następuje utlenienie minerałów oraz pogorszenie parametrów procesu flotacji. Przy wysokich dodatnich wartościach E_h , minerały szybciej się utleniają wraz ze wzrostem pH (krzywa reakcji równowagi CuX_2/CuO). Skuteczność i selektywność procesu wzbogacania minerałów siarczkowych można uzyskać wyłącznie przy odpowiednich wartościach E_h -pH.



Rys. 2.2.5. Diagram równowag metastabilnych układu Cu-S-H₂O, 298K, sumaryczne stężenie ksantogenianu $1 \cdot 10^{-4}$ M (Lekki 2006)



Rys. 2.2.6. Diagram równowag metastabilnych układu Cu-S-HX-H₂O, przy założeniu utworzenia CuX ksantogenianu Cu(I) . 298K, sumaryczne stężenie ksantogenianu $1 \cdot 10^{-3}$ M (Lekki 2006)

Analizując krzywe woltamperometryczne chalkozynu i covellinu oraz zakresy ich potencjałów redox, zmienionych w warunkach flotacji, można określić maksymalną hydrofobowość tych minerałów. Z badań Lekkiego (2006) wynika, że maksymalną hydrofobowość bezkolektorową uzyskuje się przy potencjałach wyższych od potencjałów reakcji równowagowych. Jako przykład można podać utlenianie siarczków z wydzieleniem elementarnej siarki. Wzbogacając rudę miedzi pochodzącą z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w regulowanych warunkach potencjału redox, przy potencjale 0,2 V (NEW) i pH 9,2, można oczekiwać, że otrzyma się maksymalne uzyski. Warunki takie można stosunkowo łatwo

otrzymać przedmuchując zawiesinę flotacyjną powietrzem przed procesem wzbogacania. Zarówno obniżenie potencjału redox zawiesiny jak i jego znaczne podwyższenie mogą przyczynić się do spadku flotowalności bezkolektorowej.

W jednostkach naukowych całego świata od lat prowadzone są badania mające na celu wyjaśnienie wpływu potencjału redox (E_h) i pH na proces wzbogacania rud siarczkowych. Ze względu na zróżnicowany skład mineralogiczno-petrograficzny rud, obserwuje się różne wartości potencjału redox, przy których można otrzymać maksymalne uzyski użytecznego minerału.

Kirjavainen i in. (2002), zbadali wpływ rodzaju młynka na przebieg procesu flotacji. Eksperymenty wykonane z wykorzystaniem młynka ceramicznego wykazały, że potencjał redox utrzymuje się na stałym poziomie w przeciwieństwie do badań wykonanych z użyciem młynka stalowego. Obserwowane wahania potencjału redox spowodowały jony żelaza(II), które podczas mielenia w młynie stalowym, sorbują się na ziarnach minerałów siarczkowych i zapobiegają ich utlenianiu. W wyniku takiej zmiany potencjału obserwowany uzysk miedzi zmniejszył się.

Z prac Guya i Trahara (1984), Lekkiego (1996) oraz Kocabaga i Guleara (2007) wynika, że wykorzystując do mielenia rudy młynek stalowy, powstaje w nim środowisko redukcyjne, w wyniku tworzenia ogniw galwanicznych pomiędzy minerałami siarczkowymi a jonami żelaza. Warunki takie mogą niekorzystnie wpływać na flotację minerałów siarczkowych, ponieważ środowisko redukcyjne obniża zarówno stężenie rozpuszczonego tlenu jak i potencjał redox zawiesiny. Od wartości potencjału redox zależy sorpcja kolektora, podczas której dochodzi do powstania ksantogenu metalu lub diksantogenu. Wstępne napowietrzenie zawiesiny przed flotacją może nieznacznie podwyższyć potencjał redox, ale istnieje małe prawdopodobieństwo, aby całkowicie zmienić jego wartość zapewniając odpowiednią flotację (Pease i in. 2007). Z badań przeprowadzonych przez Lekkiego (1996) na rudzie polkowickiej wynika, że zawiesina po zmieleniu w młynie stalowym posiadała pH 7,1 i E_h 0,09 V (NEW). W pracy tej stwierdzono także, że duża ilość jonów żelaza ($0,001 \text{ kmol/m}^3$), która przechodzi do zawiesiny, powstała podczas mielenia w młynie stalowym. Jony żelaza(II) są utleniane tlenem z powietrza do jonów żelaza(III) i powodują utlenianie powierzchni minerałów siarczkowych.

Badania Hintikki i Leppinena (1995) wykazały, że potencjał redox zawiesin flotacyjnych powinno się regulować, przez co można osiągnąć maksymalną selektywność procesu. W swoich badaniach cytowani autorzy wykazali, że wzbogacając rudę Cu-Zn-Pb maksymalną selektywność flotacji można uzyskać przy wartości potencjału 0 mV (SHE). Potencjał redox

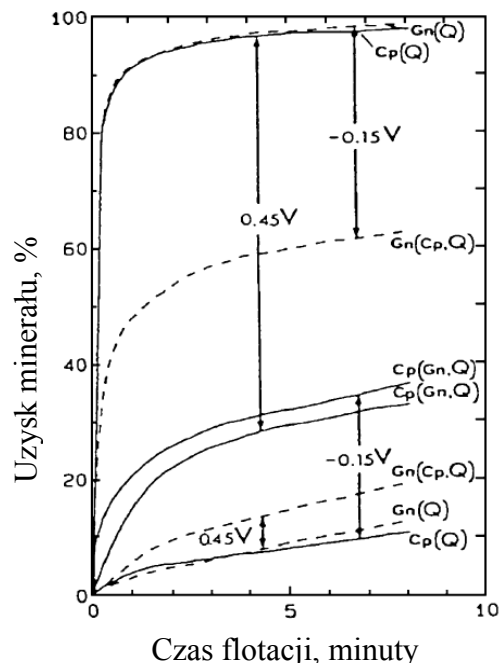
podczas flotacji można regulować różnymi odczynnikami, np. Na_2SO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, N_2H_4 (hydrazyna), H_2O_2 (woda utleniona) lub odpowiednimi gazami (Hintikka i Leppinen 1995, Kocabağ i Guler 2007). Za pomocą tych substancji można regulować potencjał redox w procesie wzbogacania minerałów siarczkowych. Substancjami powodującymi wzrost potencjału redox (utleniacze) są jony $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, MnO_4^- lub tlen, natomiast reduktorami (o ujemnym potencjale redox) są np. jony siarczkowe i hydrazyna. Substancjami o najwyższym potencjale redox są jony nadsiarczanowe, natomiast jony siarczkowe i ditionianowe są najsilniejszymi reduktorami. Cytowani autorzy (Kocabağ i Guler 2007) wykazali, że wzbogalność pirytu, chalkopirytu i galeny wzrasta w obecności reduktora, jakim jest Na_2S .

Potencjał redox możemy również regulować poprzez zmniejszenie stężenia tlenu w zawieszynie flotacyjnej. Tlen można usunąć z zawiesziny przedmuchując układ gazami obojętnymi (np. argonem lub azotem). Pierwsze doświadczenia związane z wpływem rodzaju gazu na flotację zostały wykonane już w latach 50. ubiegłego wieku. Prowadzono wówczas badania związane z wpływem tlenu na selektywną flotację pirytu i arsenopirytu w odniesieniu do ich struktury krystalicznej (Plaksin 1959). Minerale te mają podobne właściwości flotacyjne, ale różną strukturę krystaliczną, dlatego wykazują różne zdolności do utleniania. Piryt jest mniej podatny na utlenianie w porównaniu z arsenopirytem, dlatego arsenopiryt flotuje przy wyższych wartościach E_h . Kydros (1995) za Plaksinem (1959) stwierdził, że azot odgrywa znaczącą rolę dla selektywności procesu flotacji. Azot wykorzystywany jest głównie do separacji chalkopirytu i molibdenitu, pirytu od sfalerytu oraz do flotacji pirytu (Rao i in. 1989, Kydros i in. 1995). Ponadto obecność azotu w zawieszynie flotacyjnej może ograniczyć utlenianie minerałów poprzez obniżenie potencjału zawiesziny oraz znacząco zmniejszyć galwaniczne oddziaływanie między minerałami siarczkowymi (Witika i Dobias 1995, Kydros i in. 1995).

Porównując wyniki flotacji dla różnych rud w kontrolowanych warunkach E_h oraz pH, Grano i in. (1990) wykazali, że maksymalne uzyski dla flotacji rudy miedzi otrzymuje się przy wartości potencjału 0,20 V (SHE). Cytowany autor w kolejnych latach dowiódł (Grano i in. 1997), że maksymalne uzyski galeny, podczas flotacji rudy siarczkowej z Hilton, zależą od potencjału redox (od 0,10 do 0,20 V) oraz stężenia ksantogenianu etylu. Prawdopodobnie siarczan wapnia w obecności kolektora może ograniczać flotację galeny. Przy zbyt niskich wartościach potencjału redox (- 0,40 V, SHE), jak również przy zbyt wysokich (+0,40 V, SHE) otrzymano niskie uzyski flotacyjne.

2.3. Wpływ procesów elektrochemicznych na flotację

Woods (2003) na podstawie badań Guya i Trahara (1985) potwierdził, że selektywna flotacja poszczególnych minerałów zachodzi przy różnych wartościach potencjału redox. Wartości te odpowiadają potencjałom elektrosorpcji kolektora na powierzchni minerałów siarczkowych. Efektywny proces wzbogacania dla chalkopiryty zachodzi przy potencjale $+0,45$ V, podczas gdy przy tym samym potencjale uzysk galeny jest nieznaczny. W środowisku redukcyjnym, przy niższym potencjale, $-0,15$ V, otrzymano wysoki uzysk dla galeny i niewielki dla chalkopiryty. Przeprowadzono również badania dla mieszaniny trzech minerałów: chalkopiryty, galeny i kwarcu. Zauważono, że podczas wzbogacania minerały oddziałują ze sobą wzajemnie, dlatego uzysk każdego z nich może być mniejszy, jeśli minerały te są ze sobą w kontakcie. W obecności galeny przy wartości potencjału $+0,45$ V, uzysk chalkopiryty jest znacznie mniejszy, natomiast uzysk galeny wzrósł prawie dwukrotnie. Podobnie przy $-0,15$ V w obecności chalkopiryty uzysk galeny jest znacznie mniejszy, a uzysk chalkopiryty większy (rys. 2.3.1).

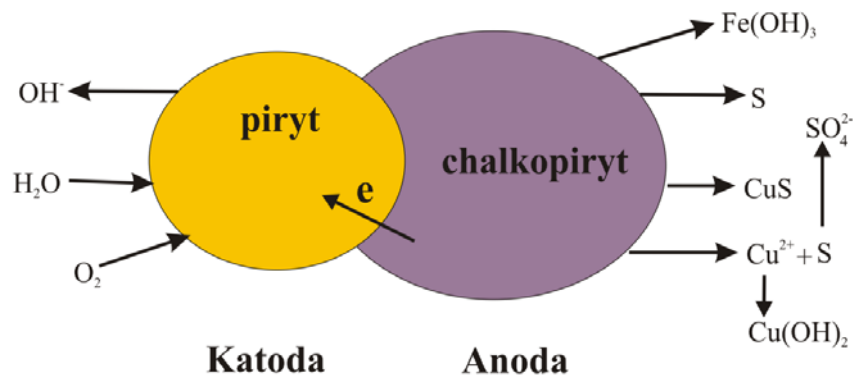


Rys. 2.3.1. Flotacja chalkopiryty (Cp), galeny (Gn) i kwarcu (Q) oraz mieszaniny chalkopiryty z galeną i kwarcem z użyciem ksantogenianu etylu jako kolektora w redukcyjnych i utleniających warunkach (Woods 2003 za Guy i Trahar 1985)

Oddziaływania między minerałami można modyfikować poprzez dodanie odpowiednich odczynników chemicznych. Wills (2006) zwraca uwagę, że regulowanie warunków redox jest bardzo skomplikowane, ponieważ w zawieszynie flotacyjnej występują zarówno oddziaływania pomiędzy różnymi minerałami zawartymi w rudzie, jak i oddziaływania między

minerałami a jonami żelaza pochodzącymi z medium mielącego. Ponadto redukcyjne warunki powstałe na powierzchni minerałów siarczkowych mogą utrudniać sorpcję kolektora.

Na rys. 2.3.2 przedstawiono schemat ogniwa galwanicznego między pirytem i chalkopirytem, jako przykład dwóch minerałów siarczkowych będących ze sobą w kontakcie o różnych potencjałach. W takim ogniwie minerał o niższym potencjale jest anodą, a drugi o wyższym, katodą. Elektrony mogą przepływać od minerału o niższym potencjale do minerału o wyższym potencjale. To zjawisko nazwano efektem galwanicznym i może mieć istotny wpływ na adsorpcję ksantogenianu na powierzchni minerału siarczkowego (Mielczarski i Mielczarski 2005). Minerał stanowiący anodę lepiej flotuje, ze względu na utlenioną powierzchnię, która sprzyja adsorpcji ksantogenianu. Redukcja tlenu zachodzi na bardziej szlachetnym mineralu siarczkowym, zwykle pircie, dlatego powierzchnia tego minerału wykazuje małe powinowactwo do zbieracza z powodu redukcyjnych warunków (Xiang i Yen 1998). Galwaniczne oddziaływania pomiędzy chalkopirytem i pirytem w zawiesinie flotacyjnej wpływają na flotacje obu minerałów. Funkcję katody w galwanicznym ogniwie pełni piryt, jego spoczynkowy potencjał wynosi 0,27 V przy pH 9,2, natomiast chalkopiryt jest anodą (0,20 V, pH 9,2), elektrony przepływają z chalkopirytu do pirytu tworząc galwaniczne ogniwo. Zjawisko to głównie ma zastosowanie do selektywnego rozdziału minerałów, które są mielone w młynku porcelanowym lub młynku z mielnikami ze stali nierdzewnej (Goncalves i in. 2003).

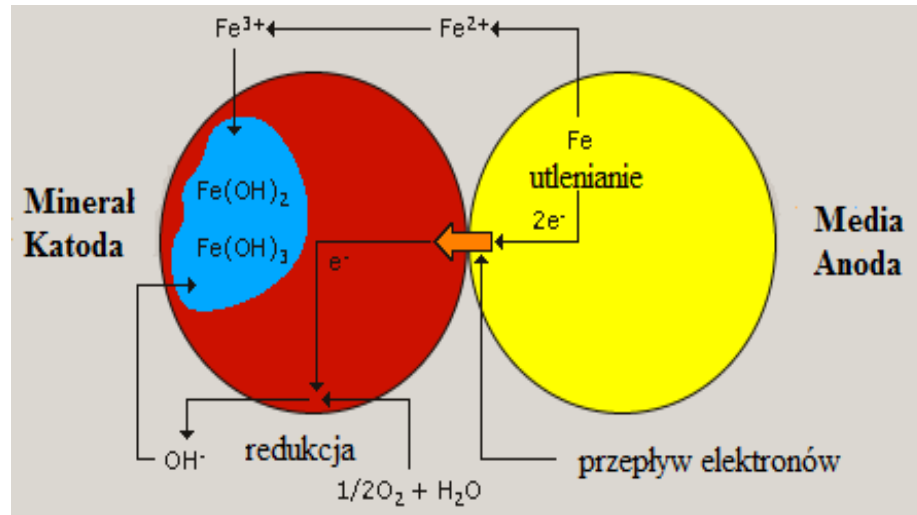


Rys. 2.3.2. Schemat galwanicznego oddziaływania między pirytem i chalkopirytem (Ekmekci i Demirel 1997)

Jeśli mielona nadawa ma kontakt ze stalowymi elementami, wówczas jony żelaza(II) pochodzące ze stalowych elementów mogą utleniać się do jonów żelaza(III). Zjawisko to może przyczynić się do powstania ogniwa galwanicznego również pomiędzy jonami żelaza(III) a minerałami siarczkowymi (rys. 2.3.3).

W tabeli 2.3.1 zestawiono wartości potencjałów spoczynkowych wybranych minerałów siarczkowych przy pH 4. Potencjał spoczynkowy, nazywany również potencjałem stacjonar-

nym, jest wynikiem wielu reakcji anodowych i katodowych zachodzących na powierzchni minerałów. Minerale o wyższym potencjale spoczynkowym najczęściej stanowią katodę, natomiast minerale o niższym potencjale spoczynkowym są anodą.



Rys. 2.3.3. Schemat galwanicznego ogniw między minerałem siarczkowym a medium miedzącym (Pease i in. 2007)

Obniżenie potencjału redox zawiesiny może powodować zużycie tlenu przez stalowe medium. Tlen jest zużyty w wyniku korozji stali, która wzrasta jako efekt galwanicznych oddziaływań między stalowym medium (o niższym potencjale) a cząstkami minerału. Zmniejszenie potencjału redox oraz hydrofilny charakter powierzchni minerałów siarczkowych zmniejsza selektywność procesu wzbogacania (Chandra i Gerson 2009).

Tabela 2.3.1. Potencjał spoczynkowy minerałów siarczkowych mierzony względem elektrody wodorowej przy pH 4 (Majima 1969 za Kocabag i Smith 1985)

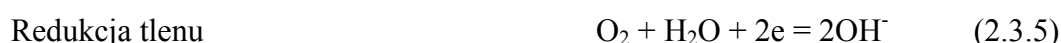
Minerał	Skład chemiczny	Potencjał, V (SHE)
piryt	FeS ₂	0,66
markasyt	FeS ₂	0,63
chalkopiryt	CuFeS ₂	0,56
sfaleryt	ZnS	0,46
covellin	CuS	0,45
bornit	Cu ₅ FeS ₄	0,42
galena	PbS	0,40
argentyt	Ag ₂ S	0,28
antymonit	Sb ₂ S	0,12
molibdenit	MoS	0,11

Kocabag i Smith (1985) opisali procesy utleniania i redukcji zachodzące podczas mielenia. Najważniejsze reakcje elektrochemiczne przedstawiono w równaniach 2.3.1 – 2.3.6.

Procesy utleniania zachodzące na anodzie (ich potencjały są najczęściej ujemne):



Procesy redukcji zachodzące na katodzie:



Jeśli minerały siarczkowe mają kontakt ze stalowymi elementami w środowisku wodnym, wówczas tworzy się ogniwo galwaniczne, gdzie anodą jest medium mielące (stalowe młynki), a katodę tworzą minerały siarczkowe. Minerały siarczkowe mają dużo wyższy potencjał redox niż żelazo (Rao i in. 1976), dlatego w ogniwie galwanicznym stanowią one katodę, podczas gdy żelazo jako medium mielące, jest anodą. Do regulacji warunków utleniająco-redukcyjnych podczas procesu flotacji rud można wykorzystać różne gazy (np. azot), które zmniejszają galwaniczne oddziaływania są między minerałami (Kydroś i in. 1995).

W środowisku alkalicznym oraz w łagodnych warunkach utleniających (dodatni potencjał) minerały mogą szybko ulec procesowi utleniania. Produkty utleniania adsorbują się na powierzchni minerałów i zmieniają ich właściwości flotacyjne, co niekorzystnie wpływa na mechanizm interakcji pomiędzy minerałem a kolektorem. Czynniki te pogarszają flotację, przyczyniając się do wzrostu zużycia odczynnika zbierającego, zatem mogą wpływać na ogólne koszty procesu (Goncalves i in. 2003). W dostępnej literaturze brak informacji dotyczących zjawiska powierzchniowego, które ma miejsce podczas galwanicznej interakcji i adsorpcji zbieracza. Prawdopodobnie zjawisko to może wpływać na zmianę właściwości powierzchniowych minerałów siarczkowych, zwłaszcza galeny, pirytu i chalkopirytu (Mielczarski i Mielczarski 2005).

Kocabag i Smith (1985) dokonali podsumowania wpływu użytego medium mielącego i efektu galwanicznego na flotację minerałów siarczkowych. W swojej pracy stwierdzili, że:

- warunki mielenia, medium mielące i odczynniki chemiczne, mają znaczący wpływ na flotację minerałów siarczkowych,

- podczas mielenia stalowe młynki tworzą silnie redukcyjne środowisko, które znacząco wpływa na flotację minerałów siarczkowych, zarówno w obecności zbieracza, jak i bez jego użycia,
- ogniwo galwaniczne, powstałe pomiędzy jonami żelaza, pochodzącymi ze stalowych młynków a minerałami siarczkowymi, zmienia właściwości medium mielącego i innych elementów młyna, co zwiększa ich korozję.

Jak już wcześniej wspomniano, wykorzystanie odpowiedniego medium mielącego i warunków elektrochemicznych odgrywa istotną rolę w selektywnej flotacji minerałów siarczkowych. W niektórych jednostkach naukowych od lat prowadzono badania mające na celu wyjaśnienie tego skomplikowanego zagadnienia. W wielu pracach zestawiono wyniki badań dotyczące porównania wpływu medium mielącego, jakim były różne rodzaje młynka (ceramiczny, stalowy, agatowy oraz ze stali nierdzewnej), na proces flotacji (Guy i Trahar 1985, Yuan i in. 1995, Lekki 1996, Leppinen i in. 1998, Kirjavainen i in. 2002, Pease i in. 2007).

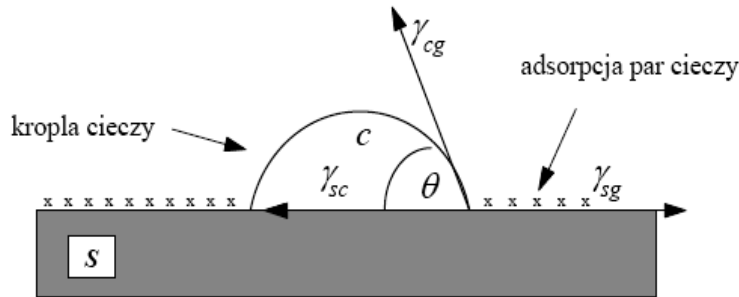
3. Hydrofobowość minerałów

W procesie wzbogacania flotacyjnego najbardziej powszechnie używaną miarą hydrofobowości powierzchni substancji jest kąt zwilżania. Jest to kąt jaki tworzy pęcherzyk powietrza z powierzchnią ziarna mineralnego zanurzonego w wodzie. Zwykle kąt zwilżania (θ) mierzy się jako kąt pomiędzy fazą gazową (g), stałą (s) i ciekłą (c), co przedstawiono na rys. 3.1. Fazę stałą stanowią ziarna mineralne podlegające rozdziałowi, fazę ciekłą jest woda lub wodne roztwory odczynników flotacyjnych, a fazę gazową są gazowe pęcherzyki, najczęściej powietrza, które transportują do piany ziarna minerału. Zależność kąta zwilżania od stanu energetycznego granic fazowych (γ) opisują równania Younga (3.1 i 3.2).

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta \quad (3.1)$$

Uwzględniając w równaniu 3.1 powierzchniową adsorpcję pary cieczy, otrzymuje się równanie 3.2, w którym π jest ciśnieniem filmu cieczy na powierzchni ciała stałego.

$$\gamma_{sg} - \pi = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta. \quad (3.2)$$



Rys. 3.1. Graficzne przedstawienie kąta zwilżania (Drzymała 2001)

Za pomocą swobodnej energii powierzchniowej faz tworzących kąt zwilżania, można określić stopień hydrofobowości danej powierzchni minerału. Ponadto można określić podatność na zwilżanie i zdolność flotacyjną tego minerału. Kąt zwilżania substancji hydrofilowych wynosi zero, natomiast dla substancji hydrofobowych jest on większy od zera. Procesowi flotacji mogą ulegać jedynie substancje hydrofobowe, które charakteryzują się określonym kątem zwilżania.

Z przeprowadzonych licznych doświadczeń wynika, że większość minerałów to substancje hydrofilowe, ale przy użyciu odpowiednich odczynników chemicznych, ich właściwości powierzchniowe mogą mieć charakter hydrofobowy. Właściwości powierzchniowe minerałów zależą przede wszystkim od charakteru ich budowy i genezy. Drzymała (2001) wyznaczył naturalną hydrofobowość wybranych minerałów. Pomiaru hydrofobowości cytowany autor dokonał za pomocą eksperymentów flotacji, a metodę nazwał flotometrią. Polega ona na pomiarze maksymalnego ziarna, które przy danej wielkości pęcherzyka gazu może jeszcze flotować. Maksymalną wartość kąta zwilżania ziarn wodą mierzoną w powietrzu metodą flotometryczną określono dla teflonu i parafiny, i wynosi ona 110° , a najmniejsza dla miedzi, której kąt $\theta = 3^\circ$. W tabeli 3.1 zestawiono wartości kątów zwilżania niektórych minerałów, od dużych do małych wartości oznaczone przez Drzymałę (2001). Różnice w zakresach kąta zwilżania wynikają z utleniania powierzchniowych warstw siarczków metali, które zawierają nadmiar siarki w stosunku do metalu. Dalsze utlenianie może spowodować, że powierzchnia minerałów znowu stanie się hydrofilna (Drzymała 2001).

Tabela 3.1. Naturalna hydrofobowość wybranych minerałów. Hydrofobowość wyrażono w postaci kąta zwilżania obliczonego z pomiarów flotometrycznych. Wartość kąta zwilżania wyrażono w stopniach (Drzymała 2001)

Minerał	Kąt zwilżania	Minerał	Kąt zwilżania
siarka	63,2	*covellin	1,9
piryt	44,0 - 0	*djurleit	0
*bornit	6,5 – 9,6	*chalkozyn	0
*durleit-bornit	4,5	*łupek bitumiczny	0
*galena	4,0	kalcyt	0
*chalkopiryt	3,6	kwarc	0

*- minerał z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego

Na podstawie powyższych danych widać, że minerały siarczkowe pochodzące z rudy miedzi ze złóż LGOM, są słabo hydrofobowe.

Istnieje wiele metod wyznaczania kąta zwilżania np. flotometryczna, siedzącej kropli bądź uwieszonego pęcherzyka. Można go również wyliczyć z równania Younga (z bilansu energii międzyfazowej trzech faz kontaktu) oraz z równania Fowkesa-Younga. Należy zwrócić uwagę, że na wartość kąta zwilżania ma wpływ wiele czynników: właściwości powierzchniowe, wielkość pęcherzyka i ziarna, napięcie powierzchniowe roztworu oraz zmiany zachodzące w obrębie elektrycznej warstwy podwójnej związane z występowaniem elektrycznego ładunku powierzchniowego (Brożek i Młynarczykowska 2009).

3.1. Hydrofobowość i flotowalność minerałów siarczkowych

W natlenionych roztworach wodnych minerały siarczkowe są nietrwałe termodynamicznie, co oznacza, że produkty ich reakcji mogą być zarówno hydrofilne jak i hydrofobowe. Hydrofobowość minerałów siarczkowych jest funkcją trzech parametrów: E_h , pH oraz prądu korozji (wymiany). Prąd korozji jest parametrem określającym jakość powierzchni minerału siarczkowego. Jeżeli w obszarze dominacji minerału siarczkowego, czyli odporności, zawarta jest wartość E_h oraz pH, wówczas jest to hydrofobowość oraz flotowalność naturalna. Jeżeli w obszarach korozji i pasywacji – jest to hydrofobowość oraz flotowalność bezkolektrowa (Lekki 1997).

Jeżeli założy się, że w roztworze przy określonych wartościach E_h oraz pH, następuje odsłonięcie powierzchni minerału, np. podczas mielenia, oznacza to, że w roztworze nie powinno być jonów siarczkowych lub siarkowodoru. W układzie takim minerał może posiadać hydrofobowość i flotowalność naturalną w obszarze swojej odporności elektrochemicznej, tj. w warunkach stabilności fazy danego siarczku. Warunki takie są spełnione poniżej linii równowagowych dla danego minerału siarczkowego, natomiast powyżej linii równowagowych

może zachodzić utlenianie minerału. Utlenieniu minerału towarzyszy wydzielenie hydrofilnych jonów metalu lub hydrofilnej fazy wodorotlenku metalu wraz z fazami stałymi, tzn. siarką, covellinem lub chalkozynem. Hydrofobowość tych faz stałych może powodować flotowalność bezkolektorową, jeśli gromadzą się one na powierzchni minerałów siarczkowych.

Lekki (1996 i 2006) korzystając ze stałych Hamakera obliczonych dla siarczków przez Linsa i in. (1995) oraz wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej, przy założeniu oddziaływania jedynie sił dyspersyjnych, obliczył teoretyczne kąty zwilżania dla siarki i niektórych minerałów siarczkowych. Uzyskane wyniki z pomiaru kąta zwilżania dla minerałów siarczkowych pochodzących ze złóż LGOM, interpretowano łącznie z dostępnymi w literaturze danymi woltamperometrycznymi (w mineralurgii są to dane kinetyczne) oraz z obliczonymi równowagami reakcji elektrochemicznych (Lekki 1996 i 2006). Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3.1.1.

Tabela 3.1.1. Obliczone kąty zwilżania dla wybranych minerałów (Lekki 1996, 2006)

Minerał	Stała Hamakera A_{11} (10^{-20} J)	Składowa dyspersyjna γ^d ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Kąt zwilżania θ ($^\circ$)
CuS	2,8	13,6	122
CuFeS ₂	3,3	16,1	118
Cu ₅ FeS ₄	7,4	36,0	103
FeS ₂	12,0	58,5	91
ZnS	14,0	68,2	87
Cu ₂ S	21,0	102,3	73
S	23,0	112,0	69
PbS	33,0	160,8	51

Z prac Lekkiego (1997, 2006) wynika, że kąt zwilżania dla chalkozynu wynosi 40° , a dla covellinu 50° . Różnice pomiędzy wyliczonymi kątami zwilżania a zmierzonymi wynikają z innego, poza dyspersyjnym, składnika energii powierzchniowej. Flotowalność minerałów siarczkowych nie powoduje ich naturalna hydrofobowość, wynikająca z oddziaływań dyspersyjnych. Przyczyną flotowalności tych minerałów jest hydrofobowość pojawiająca się wskutek gromadzenia na powierzchni produktów utleniania minerałów siarczkowych i wzajemnych relacji pomiędzy hydrofilnymi i hydrofobowymi produktami.

Towarzyszące rudom miedzi minerały siarczkowe byłyby hydrofobowe, jedynie w obszarze E_h -pH ich stabilności, jeżeli oddziaływałyby tylko siłami dyspersyjnymi. Lekki (1993), w odniesieniu do danych literaturowych wykazał, że w obszarze stabilności: PbS, Cu₂S, Cu₅FeS i CuFeS₂ flotuje tylko galena, ponieważ jest hydrofobowa, natomiast pozostałe minerały są hydrofilowe i nie flotują.

Znane z literatury wyniki flotacji w funkcji potencjału redox wskazują, że spośród minerałów siarczkowych zawierających miedź, tylko chalkozyn flotuje w obszarze dominacji covellinu, natomiast chalkopiryt flotuje w obszarze dominacji covellinu i siarki wraz z wodorotlenkiem żelaza(III). Pomiar kąta zwilżania na chalkozynie wykazały jego całkowitą hydrofilność (0°). Eksperymenty przeprowadzone przez Walkera i jego zespół (1984) wykazały, że powierzchnia chalkozynu jest hydrofobowa, po osiągnięciu potencjałów redox odpowiadającym równowagowym, dla reakcji elektrochemicznych tworzenia faz coraz bogatszych w miedź:



prowadzących do powstania djurleitu, a w końcu covellinu. W obszarze dominacji covellinu następuje wzrost flotowalności. Po osiągnięciu potencjału równowagowego utleniania covellinu do wodorotlenku i siarki flotowalność, gwałtownie maleje (Lekki 1996 i 1997).

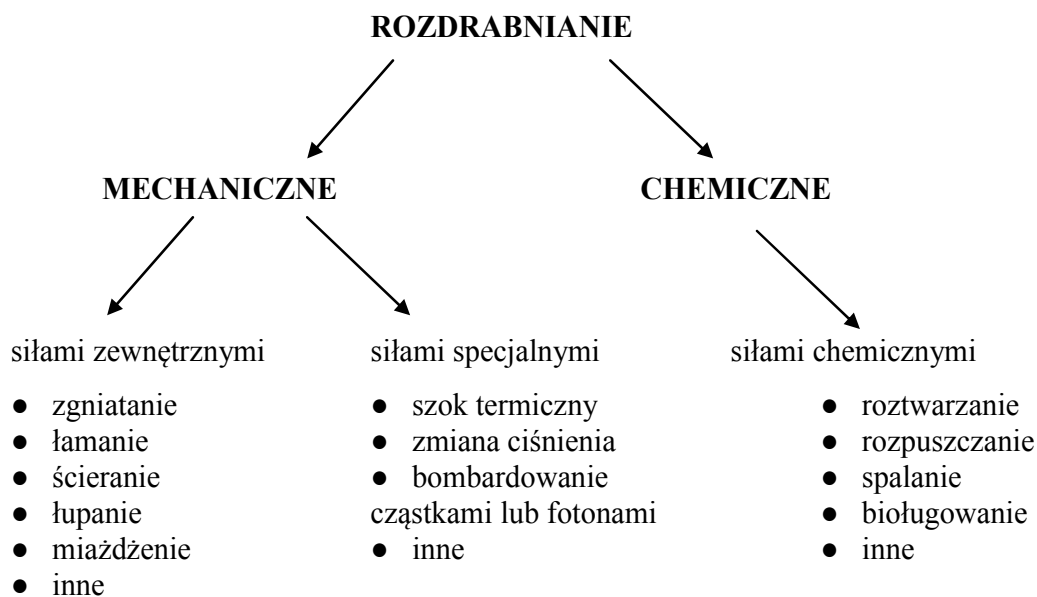
4. Uwalnianie minerałów ze zrostów

Procesy obróbki chemicznej (kwaśnego ługowania), będące przedmiotem tej rozprawy, z punktu widzenia klasycznej przeróbki kopalin, są procesami uwalniania minerałów siarczkowych ze zrostów lub matrycy płonnych minerałów węglanowych. Zatem procesy te powinny być umiejscowione pośród operacji przygotowawczych, a dokładniej pośród procesów rozdrabniania, stąd pojawia się, proponowane przez niektórych autorów, pojęcie - rozdrabnianie chemiczne.

Rozdrabnianie, jako operacja wstępna przed operacjami wzbogacania, ma na celu pomniejszenie ziarn urobku do stanu, w którym minerały użyteczne będą wolnymi, oddzielonymi od skały płonnej ziarnami. Rozdrabniania nie można zatem traktować jedynie jako procesu pomniejszania ziarn. W rzeczywistym procesie uwalniania, prowadzonym nawet w najdoskońszszym urządzeniu, i w optymalnych warunkach, nigdy nie otrzyma się wszystkich całkowicie uwolnionych ziarn minerałów użytecznych. Wynika to z naturalnych właściwości kopalin. Im wiązania na granicy styku (zrośnięcia) dwóch różnych minerałów są silniejsze niż wiązania wewnętrzne w strukturze kryształu jednego z tych minerałów, lub ich obu, to rozdrabnianie mechaniczne prowadzi do powstania tym większej ilości ziarn typu zrostów. W praktyce zatem, w przypadku tylko pewnej części rozdrabnianych ziarn dochodzi do całkowitego uwolnienia. Nawet gdyby ruda była zmielona do uziarnienia znacznie mniejszego niż naturalna wielkość ziarn minerału użytecznego w skale, to znaczna część minerałów po-

zostaje w mniejszym lub większym stopniu w formie zrostów. Zrosty te mogą występować w formie: regularnej, żyłek, otoczki lub okluzji (Laskowski i Łuszczkiewicz 1989).

W przeróbce kopalin przyjęło się łączenie pojęcia rozdrabniania z procesami typowo mechanicznymi. Drzymała (2001) proponuje szerzej traktować tę operację i dzieli metody rozdrabniania na mechaniczne i chemiczne (rys.4.1). Uwalnianie minerałów użytecznych od skały płonnej następuje pod wpływem działania odpowiedniego rodzaju sił. Rozdrabnianie prowadzone na drodze mechanicznej następuje w wyniku działania sił zewnętrznych lub specjalnych, natomiast chemiczne polega na roztwarzaniu lub rozpuszczaniu skały płonnej.



Rys. 4.1. Podział metod rozdrabniania (Drzymała 2001)

Procesy rozdrabniania ze względu na trudności z uwalnianiem minerałów, prowadzi się wielostopniowo, w wyniku czego otrzymuje się coraz drobniejsze ziarna, co powoduje zwykle coraz większy stopień uwolnienia minerałów. Miarą uwolnienia minerału użytecznego ze skały płonnej jest stopień uwolnienia. Parametr ten wyrażony jest w procentach i oznacza ilość wolnych ziarn minerału użytecznego w stosunku do całkowitej zawartości tego minerału w rudzie (Wills 1985, 2006).

Większość urządzeń, które stosuje się do operacji rozdrabniania mechanicznego, ze względu na losowy charakter pomniejszania w nich ziarn, prowadzi do częściowego uwolnienia minerałów. Stosując nawet długi czas mielenia nie uzyskuje się całkowitego oddzielenia kruszców od skały płonnej, ale można tym doprowadzić do skruszenia już uwolnionych minerałów, czyli przemielenia. Przemielenie może utrudnić przebieg procesów wzbogacania. Stopniowe pomniejszanie ziarn, kontrolowane operacją klasyfikacji, w połączeniu ze stop-

niowym wydzielaniem już uwolnionych ziarn minerałów użytecznych, jest podstawą budowy układów (schematów) technologicznych wzbogacania. W wielu procesach wzbogacania nie jest konieczne doprowadzenie do bardzo wysokiego stopnia uwolnienia. Na przykład w procesie flotacji pianowej wystarczy, że zostanie odkryta powierzchnia minerału wystarczająca do silnego przytwierdzenia pęcherzyka, a w procesie ługowania chemicznego zostanie „otwarty kanał” do penetracji czynnika ługującego (Wills 2006).

Drugi kierunek wyszczególniony na rys. 4.1, tzn. obejmujący metody rozdrabniania chemicznego, wiąże się głównie z procesami uwalniania minerałów. Można przypuszczać, że ten sposób rozdrabniania jest procesem z natury zdefiniowanym w sensie celu, dokładności i skutku, jako proces uwalniania. Składowa losowa dominująca w procesach mechanicznego rozdrabniania, w procesie chemicznym praktycznie może być pominięta, a wkład energii w porównaniu do rozdrabniania mechanicznego, w procesie chemicznym można uznać za znikomy (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006).

W literaturze rzadko podejmowany jest ten punkt widzenia na procesy rozdrabniania – uwalniania. O ile w literaturze można znaleźć opisy modeli procesu rozdrabniania, pozwalających na obliczanie stopnia uwolnienia jako funkcji rozkładu prawdopodobieństwa wielkości ziarn (np. modele Kinga i Wiegela (Laskowski i Łuszczkiewicz 1989)), to brak jest takich rozwiązań dla procesu uwalniania chemicznego. Jak podają El-Shall i Somasundaran (1984), procesy chemiczne w mieleniu, zwłaszcza w przypadku dodawania do operacji mielenia specjalnych substancji chemicznych, np. surfaktantów i elektrolitów nieorganicznych, może znacznie podwyższać stopień uwolnienia i obniżać zużycie energii zużywanej na rozdrabnianie. Pojęcie chemicznego rozdrabniania (ang. *chemical comminution*) często spotykane jest w literaturze dotyczącej procesów przeróbki węgla kamiennych (Howard i Datta 1977, Ansems i Bloebaum 1984). Opisane z tego zakresu procesy polegają na obróbce węgla amoniakiem gazowym lub jego roztworem, co prowadzi do selektywnego uwolnienia substancji mineralnej, a nawet dochodzi do separacji macerałów węglowych. Jak zastrzegają autorzy proces ten, pomimo jego wysokiej skuteczności, potwierdzanej znacznym polepszeniem wzbogacalności węgla, jest mało atrakcyjny ekonomicznie.

Jednoznacznie chemicznym uwalnianiem jest proces opisany w patencie USA (Roux i in. 1978), który dotyczy kwaśnego ługowania części odpadów, powstających po flotacji rudy miedzi pochodzenia plutonicznego. Po flotacyjnym i magnetycznym usunięciu obecnych w tych odpadach apatyty oraz minerałów tytanu i żelaza, pozostałość kieruje się do kwaśnego ługowania i rozkładu obecnych tam składników węglanowych. W procesie tym uwalnia się minerał baddeleyit wraz z nośnikami uranu, który dzięki temu może być następnie separowa-

ny grawitacyjnie. Proces ten zastosowano w procesie kompleksowej przeróbki odpadów flotacyjnych w zakładzie wzbogacania rud miedzi Palabora Mining Ltd w RPA.

W pracach Łuszczkiewicza i Chmielewskiego (2006, 2008), na podstawie analiz mineralogicznych, jednoznacznie wykazano wzrost stopnia uwolnienia minerałów siarczkowych w pozostałości po ługowaniu kwasem siarkowym trudno wzbogacalnych półproduktów flotacji przemysłowej w zakładach przeróbki rud miedzi KGHM Polska Miedź S.A.

5. Technologie hydrometalurgiczne przeróbki rud miedzi

Temat niniejszej rozprawy mógłby sugerować, że jej zakres dotyczy procesów hydrometalurgicznych. Operacje hydrometalurgiczne są procesami czysto chemicznymi, prowadzonymi do odzysku metalu poprzez przeprowadzenie go do roztworu, następnie redukcję do postaci metalicznej. Badany w ramach tej rozprawy proces nie prowadzi do pozyskiwania bezpośrednio metali, a podstawowym jego celem jest rozkład części składników płonnych rud, przy zachowaniu nośników metali – minerałów kruszcowych, w stanie nienaruszonym. Zatem badane w rozprawie procesy, pomimo stosowania typowych dla hydrometalurgii metod, mediów i urządzeń, nie są procesami hydrometalurgicznymi i swym charakterem są jedynie zbliżone, lub podobne do tych procesów. W dalszej części, jako ilustrację tego stwierdzenia, krótko scharakteryzowano typowe procesy hydrometalurgiczne.

Najbardziej jednoznacznym potwierdzeniem trendów w rozwoju metod przeróbki surowców metalicznych opisanych we wprowadzeniu do tej rozprawy, to obserwowany w ostatnich latach wzrost znaczenia technologii hydrometalurgicznych i biometalurgicznych. Udział tych metod w produkcji metali ze źródeł pierwotnych systematycznie wzrasta i według wielu autorów, metodami tymi pozyskiwane jest około 30% miedzi produkowanej w świecie ze źródeł pierwotnych. Fakt ten wiąże się z jednej strony z wykorzystaniem coraz uboższych złóż rud i koniecznością sięgania po złoża o niewielkich zasobach, z drugiej strony, wynika z braku skutecznych metod wzbogacania metodami fizycznymi niektórych rud metali nieżelaznych. To ostatnie dotyczy głównie rud metali nieżelaznych o charakterze utlenionym, dla których, pomimo względnie wysokich zawartości metali, brak jest skutecznych i ekonomicznych metod wzbogacania. Rozwój metod biohydro- i hydrometalurgicznych jest także związany z poszukiwaniem technologii mniej uciążliwych dla środowiska, niż powszechne dziś technologie pirometalurgiczne otrzymywania metali. Technologie hydrometalurgiczne otrzymywania miedzi znajdują zastosowanie także w przypadku małych złóż, z których pozyskane koncentraty nie opłaca się przerabiać klasycznymi technologiami pirometalurgicznymi. Do

grupy tej zalicza się także tzw. rudy kompleksowe, gdyż otrzymane z nich koncentraty polimetaliczne są trudne do przetwarzania w procesach pirometalurgicznych (Nicol 2001, Wills 2006).

We współczesnych technologiach hydrometalurgicznych wykorzystuje się różne czynniki (roztwory) ługujące i różne warunki procesowe. Dobór odpowiedniej metody zależy od jakości i składu surowca, obecności metali towarzyszących, szlachetnych i toksycznych oraz ich podatności na ługowanie. Wśród hydrometalurgicznych technologii wykorzystywanych do przeróbki surowców miedzi można wyróżnić metody ługowania oparte o (Gupta 2003):

- rodzaj czynnika ługującego – roztwory siarczanowe, chlorkowe, siarczanowo-chlorkowe, amoniakalne, cyjankowe i inne,
- zakres parametrów ługowania – metody bezciśnieniowe, ciśnieniowe z wydzieleniem elementarnej siarki oraz ciśnieniowe z wydzieleniem jonów siarczanowych.

Jedną z ważnych cech technologii hydro- i bio- metalurgicznych jest wysoki stopień odzysku metali głównych oraz pierwiastków towarzyszących z surowców. Czynnikiem utrudniającym procesy ługowania miedzi z rud jest fakt, że głównym jej nośnikiem jest chalkopiryt – najbardziej rozpowszechniony minerał miedzi i zarazem najtrudniej podatny na ługowanie minerał tego metalu (Dreisinger 2006).

Duże znaczenie wśród hydrometalurgicznych metod odzyskiwania miedzi mają technologie ługowania na hałdzie (z ang. *heap leaching*). Technologie te wykorzystywane są najczęściej do ubogich surowców utlenionych i rud siarczkowych. Wydzielenie miedzi z roztworu po ługowaniu na hałdzie odbywa się na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej i elektrolizy miedzi. Do ługowania na hałdzie bardzo często stosowane są metody biologiczne. Główną zaletą bioługowania rud siarczkowych na hałdzie są niskie koszty inwestycyjne oraz operacyjne. Metoda ta została po raz pierwszy wykorzystana w latach 50. XX wieku do ługowania miedzi z odpadów górniczych na zwałowiskach. Obecnie w skali przemysłowej wykorzystywana jest w wielu krajach, będących producentami miedzi, np. w Chile i Australii (Chmielewski 2004, Chmielewski i Charewicz 2003, Dreisinger 2006).

Do perspektywicznych technik hydrometalurgicznych należy ługowanie w złożu (z ang. *in situ leaching*). W metodzie tej rudę w miejscu jej występowania, lub w bezpośrednim jej sąsiedztwie traktuje się wodnym roztworem odpowiednio dobranych odczynników chemicznych celem wyługowania metalu z minerałów użytecznych. Metoda ta może być zastosowana głównie do ługowania (Chmielewski i Charewicz 2003):

- zwałowisk – hałd na powierzchni oraz złóż zlokalizowanych pod powierzchnią lecz powyżej naturalnego poziomu wód, np. stare wyrobiska odkrywkowe i podziemne
- złóż zalegających poniżej naturalnego poziomu wód, lecz dostępnych dla klasycznej eksploatacji górniczej. Ługowanie tego typu złóż polega na zalaniu rudy roztworem ługującym przez system odpowiednio wierconych otworów
- złóż zalegających na takich głębokościach, przy których klasyczna eksploatacja górnicza jest nieopłacalna. W tym przypadku ługowanie złóż polega na zalaniu skruszonej rudy roztworem ługującym, który podawany jest pod odpowiednim ciśnieniem przez system otworów wierconych z powierzchni.

W ostatnich latach rozwijane są technologie oparte na ługowaniu bakteryjnym (bioługowanie), głównie dzięki wyizolowaniu i wykorzystaniu skutecznych szczepów bakterii mezo- i termofilnych. Warunkiem skutecznego ługownia bakteryjnego jest odpowiednia kwasowość roztworu, ponieważ bakterie te żyją tylko w środowisku słabo kwaśnym. Bakterie mezofilne typu *Acidithiobacillus ferrooxidans* wykazują swoją aktywność w zakresie temperatur 22-40°C, natomiast szczepy bakterii termofilnych wykazują skuteczność działania w temperaturach podwyższonych do 50-85°C. Bakterie termofilne w znacznym stopniu rozwiązują problem ługowania chalkopiryty. Wydzielenie miedzi z roztworów po bioługowaniu odbywa się najczęściej na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Bioługowanie wykorzystywane jest głównie do odzyskiwania miedzi, niklu, cynku, kobaltu, wstępnego ługowania surowców złotośnych oraz do otrzymywania uranu (Rawlings 2004).

W technologiach hydrometalurgicznych odzyskiwania miedzi, nowe zastosowanie znajduje ługowanie ciśnieniowe, wykorzystywane głównie dla bogatych koncentratów siarczkowych. Ługowanie ciśnieniowe prowadzi się przeważnie w roztworach kwasu siarkowego, ze względu na jego niską cenę i dostępność, w obecności utleniacza (tlen lub jony Fe^{3+}). W zależności od temperatury ługowania i zawartości metali szlachetnych, parametry ługowania (ciśnienie, temperatura, pH) dobiera się tak, aby siarka została utleniona do siarki elementarnej albo do rozpuszczalnych jonów siarczanowych. Podczas ługowania ciśnieniowego w temperaturze poniżej 180°C, na powierzchni ługowanych minerałów siarczkowych wydziela się stała elementarna siarka, która może hamować proces. Celem jej usunięcia z powierzchni minerałów do ługowanej zawiesiny dodaje się rozdrobniony węgiel lub odczynniki powierzchniowo czynne. Procesy ługowania ciśnieniowego prowadzone w temperaturze powyżej 200°C cechują się bardzo dużą szybkością, dzięki tworzeniu jonów siarczanowych, które nie blokują powierzchni ługowanych minerałów. Dodatkową zaletą tego procesu jest hydroli-

za jonów żelaza(III) i tworzenie trudno rozpuszczalnych związków tego metalu w postaci goethytu lub hematytu. W jednej operacji jednostkowej uzyskuje się zarówno wyługowaną miedź jak i oddzielenie jej od żelaza (Chmielewski i in. 2004).

6. Procesy ługowania w układach technologicznych flotacji

6.1. Przegląd technologii łączących flotację z operacjami ługowania

W dostępnych publikacjach od połowy ubiegłego wieku można znaleźć opisy wielu rozwiązań polegających na kombinacji procesów metalurgii chemicznej z metodami klasycznej przeróbki kopalin. W większości podręczników i monografii traktujących o przeróbce kopalin i hydrometalurgii trudno jednak znaleźć szczegółowe opisy takich technologii, a najczęściej nie ma nawet o nich wzmianek. Jak wspomniano we wstępie spośród znanych podręczników monograficznych, jedynie Gaudin (1957) oraz Glembockij i in. (1961) oraz Wills (1985, 2006) podają przykłady takich technologii. W cytowanych podręcznikach opisane technologie chemiczno-flotacyjne dotyczą głównie częściowo utlenionych rud siarczkowych miedzi. A zatem są to technologie obejmujące procesy typowo hydrometalurgiczne, w których część metalu przeprowadza się do roztworu, z którego się go odzyskuje, a stałą pozostałość poddaje się flotacji. Procesy te coraz częściej stosowane są także w innych trudno wzbogacalnych surowcach mineralnych.

Operacje hydrometalurgiczne w układach technologicznych flotacji łączące proces fizyczny z procesem chemicznym, choć w dalszej części pracy opisano wiele takich przykładów, trudno uznać, za powszechnie stosowane w świecie. Dokonując przeglądu literatury światowej, autorka nie znalazła żadnej wzmianki o zastosowaniu procesu ługowania jednoznacznie jako operacji przygotowania rudy do wzbogacania, w którym ługowanie minerałów skały płonnej spełnia rolę procesu uwalniania minerału użytecznego („chemicznego rozdrabniania”), a elementy takiego właśnie procesu są przedmiotem tej rozprawy. Można jednak dyskutować, czy procesy chemiczne w zastosowaniu do surowców mineralnych, polegające na selektywnym roztwarzaniu wybranego minerału, z natury nie są właśnie procesami uwalniania jednego lub kilku składników. Przykładowo w wielu technologiach wydzielania trudno pozyskiwalnego złota (ang. *refractory gold*), rozproszonego w pirytach i arsenopirytach, pierwszymi operacjami przeróbki jest wzbogacanie minerału nośnika, np. pirytu, a następnie jego rozkład np. termiczny, który prowadzi do uwolnienia złota i udostępnienia go dla czynnika ługującego jakimi są roztwory cyjankowe.

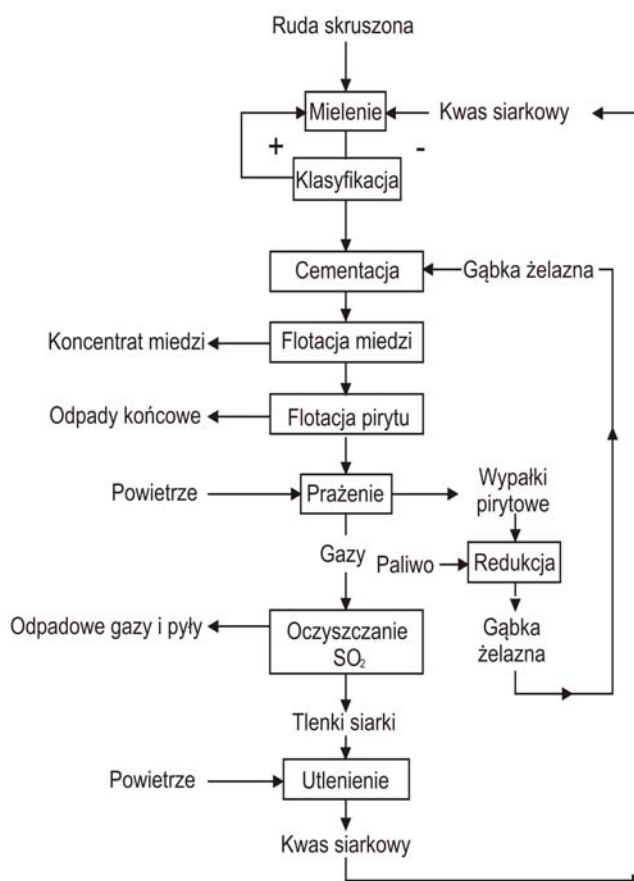
Technologie oparte na złożonych operacjach hydrometalurgiczno-flotacyjnych opisywane były od lat 30.-40. ubiegłego wieku i dotyczyły głównie wzbogacania bogatych, czę-

ściowo utlenionych rud siarczkowych. Gaudin (1957, tłum. pol. 1963) opisuje kilka takich technologii pracujących w zakładach Butte (USA), Chuquicamata (Chile) i Nchanga (Rodezja, obecnie Zambia). W opisywanych zakładach, w większości istniejących do dziś, technologia przez lata ulegała i nadal ulega zmianom wraz ze zmianami charakteru wydobywanych rud oraz zmianami uwarunkowań rynkowych. W związku z tym, opisane w dalszej części operacje chemiczno-flotacyjne w różnym stopniu są kontynuowane współcześnie. Większość opisywanych technologii dotyczy rud eksploatowanych odkrywkowo, które w początkowych etapach wydobywano z powierzchniowych stref hipergenicznych złóż, gdzie znaczna część minerałów miedzi występowała w formie utlenionej. Stąd, dla takich rud stosowano technologie flotacyjno-hydrometalurgiczne, lub obecnie częściej, tylko hydrometalurgiczne. W miarę postępu eksploatacji w coraz głębsze partie złóż, stopień utlenienia minerałów kruszczowych zmniejszał się i w niektórych zakładach, w miejsce części hydrometalurgicznej procesu wprowadzano proces siarczowania nadawy flotacyjnej. Na częste zmiany w rozwiązaniach procesów chemicznych niewątpliwie wpływa także szereg trudnych i często nie do końca rozwiązanych problemów materiałowych, techniczno-ruchowych i instrumentalnych w zakresie kontroli procesu oraz brakach wiedzy operacyjnej w nowych technologiach.

Najstarsza technologia chemiczno-flotacyjna znana jest w literaturze jako proces LPF (*leaching-precipitation-flotation*) i była stosowana w latach 50-70. w wielu zakładach w USA, Chile, dawnym ZSRR, Zambii, przerabiających częściowo utlenione rudy miedzi. W literaturze, zwłaszcza rosyjskojęzycznej, używana jest także nazwa: proces lub metoda prof. Mostovicha, która opracowana była w 1927 r. (Mitrofanov i in. 1984). Cytowani autorzy (Mitrofanov i in. 1984) opisują także podobny proces o skrócie LPMS (*leaching-precipitation-magnetic separation*).

W przerabianych metodami flotacyjno-chemicznymi rudach miedzi, głównymi nośnikami metalu są minerały siarczkowe oraz w różnych udziałach minerały utlenione, takie jak malachit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azuryt, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ i chryzokola $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Minerały utlenione w standardowych technologiach flotacyjnych są głównym źródłem strat metali w odpadach flotacyjnych. Jak sugerują Iwasaki i Prasad (1989), jednym z powodów stosowania technologii LPF jest obecność w przerabianych rudach miedzi molibdenitu lub innych cennych metali towarzyszących i związana z tym konieczność wydzielania oddzielnych koncentratów siarczkowych.

Istotę procesu LPF pokazano na rys. 6.1 na przykładzie zakładu Butte (Anaconda Copper) (Gaudin 1963). Skruszona i zmielona ruda kierowana jest do zbiornika-mieszalnika, do którego podawany jest rozcieńczony kwas siarkowy. Utlenione minerały miedzi rozpuszczają się do siarczanu miedzi. Po tej operacji, do zawiesiny materiału po ługowaniu podawana jest rozdrobiona gąbka żelazna, na której osadza się (cementuje) miedź metaliczna. Zawiesina wraz z miedzią cementacyjną jest alkalizowana mlekiem wapiennym i mieszana z odczynnikami flotacyjnym typu ksantogenianów lub/i arofloatów oraz ze spieniaczem, po czym kierowana jest do maszyn flotacyjnych, gdzie poddawana jest flotacji. Produkt pianowy stanowi końcowy koncentrat flotacyjny, a produkt komorowy kierowany jest do flotacji pirytu. Koncentrat pirytowy stanowi wsad do procesu prażenia redukującego, którego stałym produktem jest żelazo gąbczaste oraz gazowe tlenki siarki. Produkty gazowe są kierowane do produkcji kwasu siarkowego, a gąbka żelazna podawana jest do cementacji miedzi na początku procesu. Proces ten z różnymi niewielkimi modyfikacjami jest przedmiotem kilku patentów (Clitheroe i Lacy 1973, Kellerwessel i Kausel 1980, McGauley 1970).

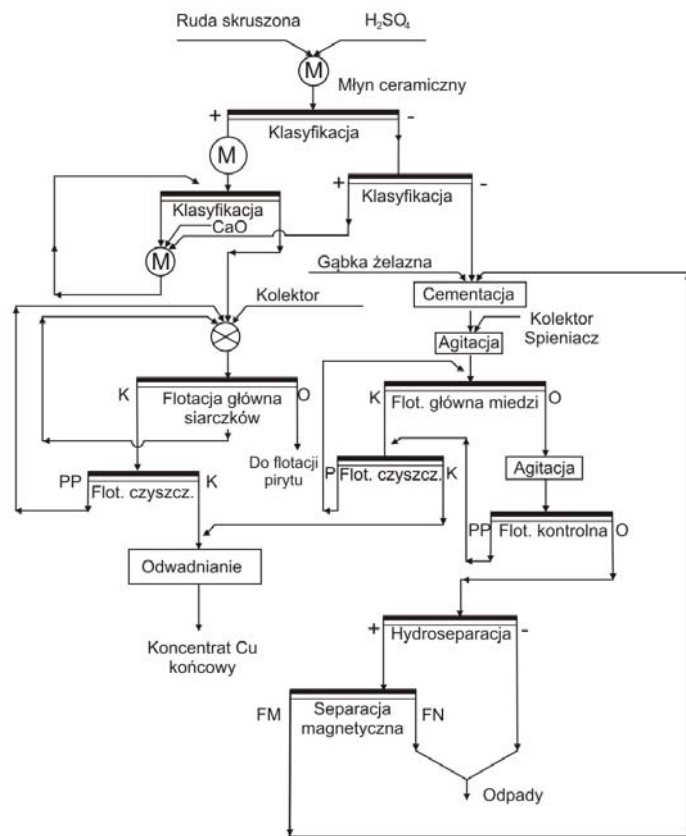


Rys. 6.1.1. Schemat ideowy technologii LPF stosowanej w zakładzie Butte, Montana USA (Gaudin 1963)

Glebockij i in. (1961) wymieniają zakłady i firmy stosujące tę technologię, a wśród nich: Ohio Copper Company, Lark, Utah (Kennecott Copper), Bagdad i Morenci, Arizona (oba Phelps Dodge), Inspiration Consolidated Copper Co., Miami, Arizona (Anaconda Copper), Yerington Mine, Nevada (Anaconda Copper), oraz Dzezkazgan i Boshchekul w Kazachstanie, Almalyk w Uzbekistanie.

Szeroko opisane w literaturze są rozwiązania jakie zastosowano w zakładzie Great Butte, Montana, USA, który zapisał się znacząco w historii przemysłu górniczego na kontynencie amerykańskim.

W zakładzie tym uruchomiono w 1914 roku pierwszą w USA instalację flotacyjną (Lynch i in. 2007). W latach 50. w układzie flotacji tego zakładu wprowadzono operację ługowania, której idea pokazana jest na opisanym wcześniej rys. 6.1.1 (Gaudin 1963). Podobną instalację uruchomiono w tym czasie w Miami Copper Co. w Arizonie (Bean 1960), a także w Hayden Plant (Kennecott Copper's Ray Mine) (Last i in. 1957). W tym ostatnim przykładzie, jak podają autorzy cytowanej pracy, skutki technologiczne wprowadzenia Technologii LPF były znaczące, co przedstawiono w tabeli 6.1.1.



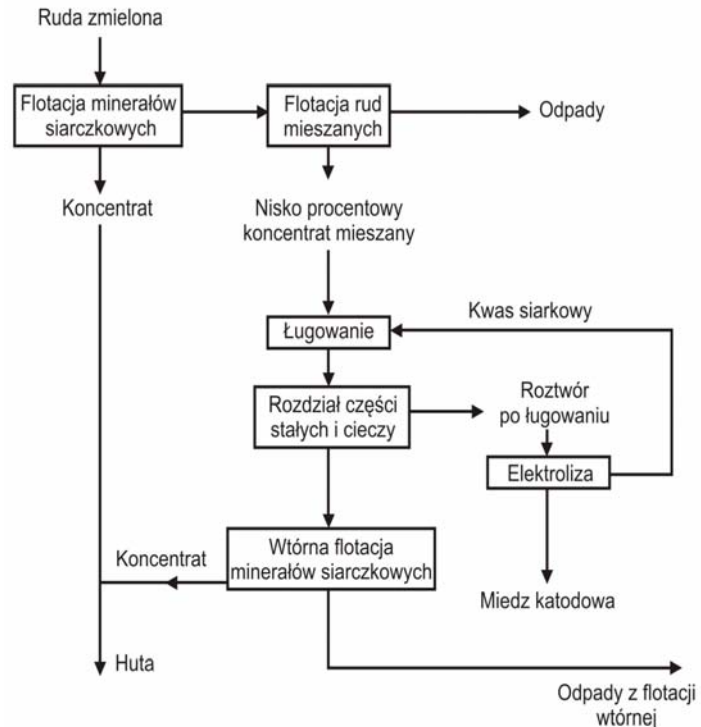
Rys. 6.1.2. Schemat technologii LPF stosowanej w zakładzie Great Butte, Montana USA (Glebocki i in. 1961)

Tabela 6.1.1. Porównanie wyników technologicznych przed i po wprowadzeniu technologii LPF W Heyden Plant (Last i in. 1957)

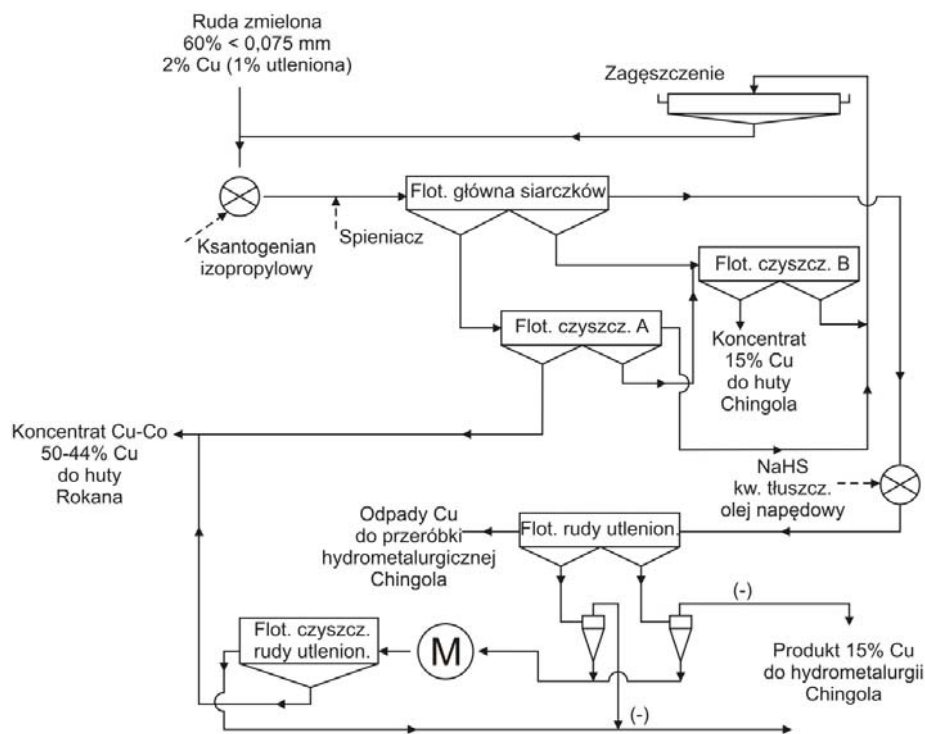
	Produkt	Zawartość Cu, %	Uzysk Cu w koncentracie, %
Technologia konwencjonalna	Koncentrat	28,36	65,1
	Odpady	0,42	
Technologia LPF	Koncentrat	27,23	84,4
	Odpady	0,19	
	Nadawa	1,16 (0,34 utl.)	

Bardziej szczegółowy schemat zakładu Great Butte podaje Hutt (1953), który w postaci zmodyfikowanej przez Glembockiego i in. (1961) oraz przez autorkę, pokazano na rys. 6.1.2. Wydobywana ruda zawierała 1,1% Cu, w tym 0,18% w postaci utlenionej. Skruszoną i wstępnie zmieloną do uziarnienia < 2mm kieruje się do obrotowego bębna reakcyjnego (młyn bezmielnikowy), do którego podawana jest woda i 80% kwas siarkowy zapewniające 15% zagęszczenie części stałych oraz pH 2 w ługowaniu. Wylew bębna poddawany jest klasyfikacji w klasyfikatorze mechanicznym, z którego gruboziarnisty odsączony wylew z dodatkiem wapna podawany jest do dwustopniowego mielenia w młynie prętowym, następnie kulowym oraz klasyfikacji. Przelew klasyfikatora stanowi nadawę do flotacji głównej i czyszczącej siarczków. Koncentrat końcowy zawiera 24% Cu i 29% FeO, a odpad 0,22% Cu. Odpad kierowany jest, po zakwaszeniu, do flotacji pirytu. Przelew z klasyfikacji po ługowaniu i po drugim stopniu klasyfikacji kierowany jest do dekantacji i do cementacji na gąbce żelaznej. Po tej operacji zawiesina jest mieszana z kolektorem oraz spieniaczem i flotowana (LPF). Koncentrat z tej operacji zawiera 18% Cu i 39% FeO. Odpad z operacji LPF jest separowany magnetycznie i frakcja magnetyczna zwracana jest do operacji cementacji (Hutt 1953).

Najciekawszym przykładem z najdłuższą tradycją stosowania metod flotacyjno-chemicznych są zakłady Konkola-Nchanga w rejonie Copperbelt w Zambii. W zakładzie Nchanga, związanym obecnie jedną z największych kopalń rud miedzi na świecie, eksploatazione są rudy pochodzenia osadowego (stratoidalnego) (McGowan 2006) i z tego względu w pewnym stopniu o podobnym charakterze do rud z LGOM. Proces wzbogacania realizowany od końca lat 30. XX w., ulegał przez lata modyfikacjom, jednak podstawowa idea procesu jest kontynuowana do dziś. Proces opisany przez Talbota (1947) obejmował ope-

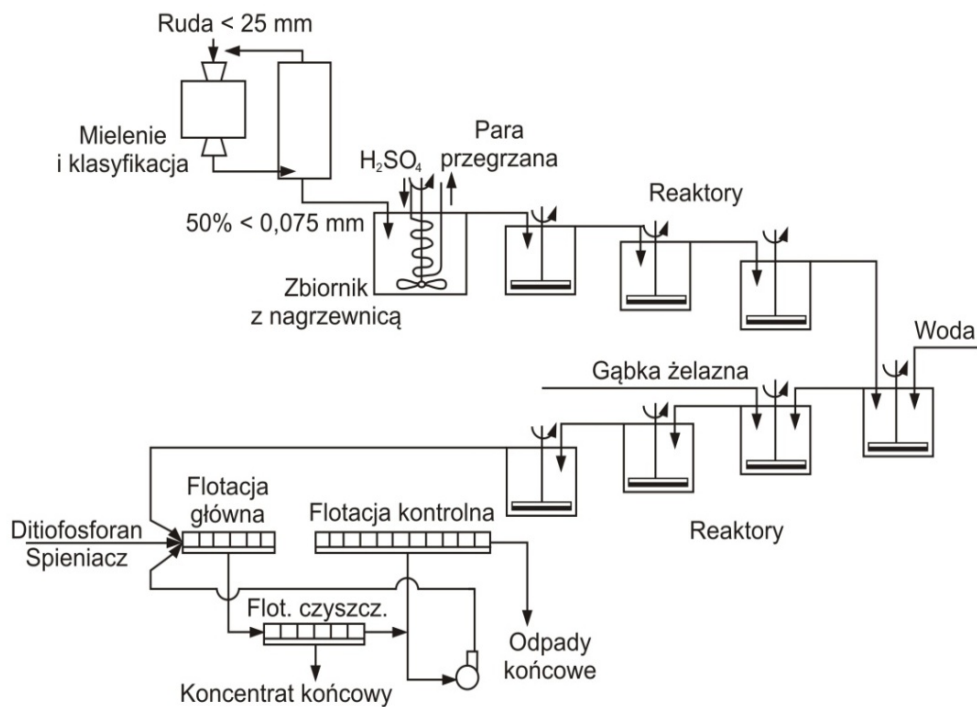


Rys. 6.1.3. Schemat ideowy technologii flotacyjno-chemicznej stosowanej w zakładzie Nchanga Copper Mine, Zambia (Gaudin 1963)



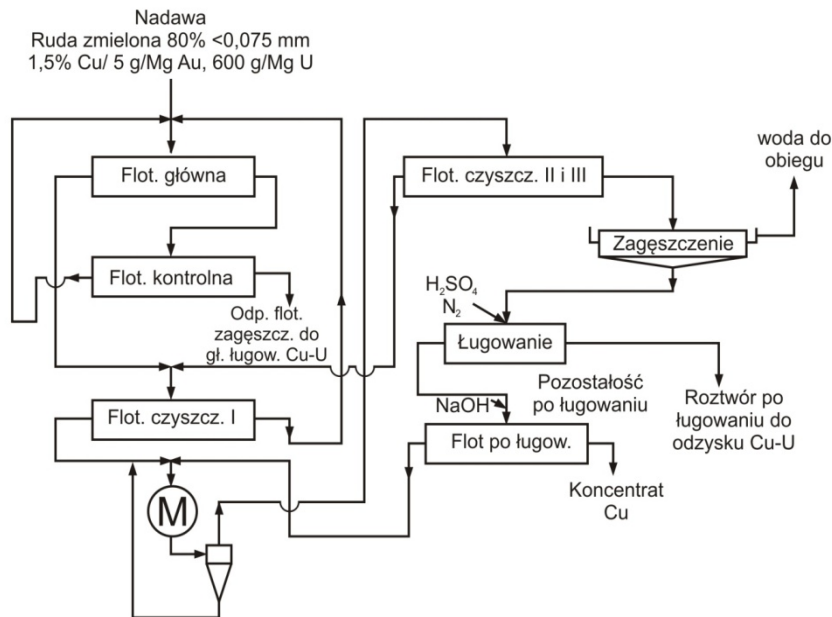
Rys. 6.1.4. Schemat technologii flotacyjno-chemicznej stosowanej w Nchanga Copper Concentrator, Zambia (Wills 1985)

rację flotacji minerałów siarczkowych z użyciem zbieracza ksantogenianowego, w której otrzymano bogaty koncentrat, zawierający około 50% miedzi. Odpad z tej operacji kierowano do operacji flotacji z użyciem kwasów tłuszczowych (olej palmowy), produkując ubogi koncentrat utlenionych minerałów miedzi zawierający głównie malachit. Koncentrat ten ługowano kwasem siarkowym, a odsączony roztwór skierowano do elektrolizy, w której otrzymano miedź katodową. Pozostałość po ługowaniu ponownie kierowano do flotacji czyszczącej (rys. 6.1.3 Gaudin, 1963). Schemat tego zakładu z lat 70-80 pokazano na rys. 6.1.4 (Wills 1985). W latach 70. wprowadzono siarczkowanie półproduktu kierowanego do flotacji minerałów utlenionych oraz instalację kwaśnego ługowania ubogich odpadów po flotacji kwasami tłuszczowymi (Holmes i Fisher, 1972, White 1980b). Dalszy rozwój technologii w tym zakładzie (obecnie Konkola Copper Mines PLC Nchanga Copper Concentrator) związany z udostępnianiem nowych partii złoża eksploatowanych podziemnie, zakłada wprowadzenie dodatkowej flotacji pozostałości po kwaśnym ługowaniu (Mpongo i Siame 2006) oraz nowych reżimów odczynnikowych (Zimba i in. 2007). Analizowana jest także w pełni hydrometalurgiczna technologia ciśnieniowa przeróbki wspólnych koncentratów siarczkowych i utlenionych i rezygnacja z obecnego kierowania bogatych koncentratów do przeróbki pirometalurgicznej (Whyte i in. 2001).



Rys. 6.1.5. Schemat ideowy technologii flotacyjno-chemicznej stosowanej w zakładzie Almalyk, Uzbekistan (Glembockij i in. 1961)

Podobną technologię w zakładach Almalyk w Uzbekistanie opisują Glembockij i in. (1961). Zmieloną rudę kierowano do reaktora, w którym 5% roztwór kwasu siarkowego ogrzewano do temperatury 40-50°C, skąd zawiesinę podawano kolejno do czterech, szeregowo ustawionych zbiorników z mieszadłami, następnie po rozcieńczeniu roztworu, do kolejnego reaktora wprowadzano rozdrobnione żelazo gąbczaste (rys. 6.1.5). Po wytraceniu się miedzi cementacyjnej, zawiesinę alkalizowano mlekiem wapiennym i po dodaniu ditiofosforanu jako kolektora oraz speniacza, kierowano do flotacji, w której wydzielano handlowy koncentrat miedziowy i odpady końcowe. Zużycie kwasu siarkowego w procesie ługowania szacowano na około 45-50 kg/Mg przerabianej rudy. Pojawienie się w nadawie do procesu większych ilości minerałów węglanowych i wzrost zużycia kwasu w tamtym czasie, czynił tą metodę dyskusyjną ekonomicznie (Mitrofanov i in. 1984).

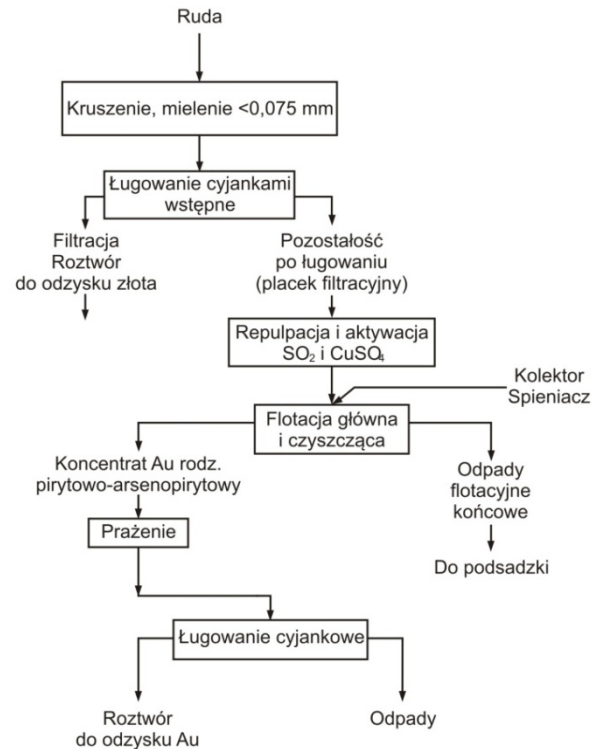


Rys. 6.1.7. Schemat ideowy technologii flotacyjno-chemicznej stosowanej w zakładzie Olympic Dam Joint Venture, Australia (Woodcock i in. 2007b)

firmę Western Mining, a obecnie należący do BHP Billiton (Woodcock i in. 2007b). W tym ostatnim, przerabia się rudę wydobywaną z jednego z największych złóż miedzi i największego w świecie złoża uranu, zawierającą 1,5% Cu i 600 g/Mg U_3O_8 i 0,5 g/Mg Au. Mineralizacji chalkozynowo-bornitowej i chalkopirytowo-bornitowej towarzyszy obecność uraninitu UO_2 z niewielką domieszką coffinitu, $U[(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$ i bannerytu, $(U,Ce,Ce,Y)(Ti,Fe)_2O_6$, a głównymi minerałami płonnymi są skalenie, serycyt, hematyt i kwarc. Uproszczony schemat technologii w tym zakładzie, obejmujący operacje wzbogacania bez hydrometalurgii uranu pokazano na rys.6.1.7 (Woodcock i in. 2007b). Nadawa zmielona do 80% ziarn $<0,075$ mm, poddawana jest flotacji głównej z kontrolną, koncentrat po I czyszczeniu jest domielany do ziarn 80% $<0,025$ mm i jeszcze dwukrotnie doczyszczany. Koncentrat po III czyszczeniu jest zagęszczany i ługowany kwasem siarkowym w inercyjnej atmosferze, w temperaturze 65-75°C. Roztwór po ługowaniu kierowany jest do hydrometalurgicznego odzysku miedzi i uranu, a stała pozostałość jest alkalizowana NaOH i po podaniu etyloksantogenianu sodu poddawana flotacji, z której odpad zwracany jest do I czyszczenia, a produkt pianowy jest finalnym koncentratem miedziowym, kierowanym do huty (Woodcock i in. 2007b).

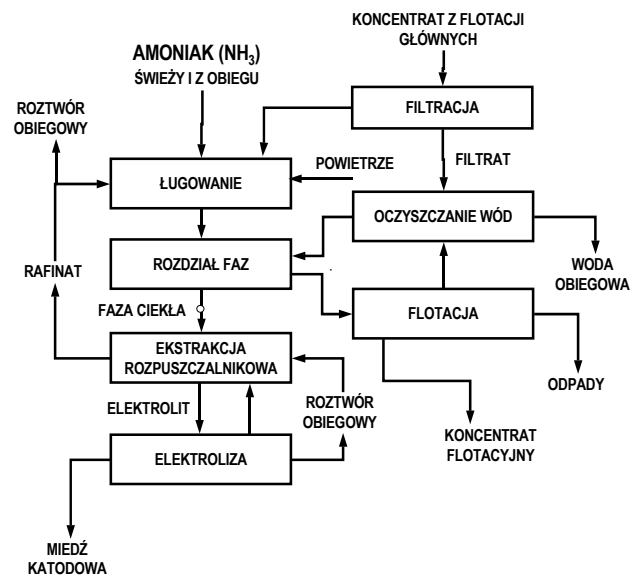
Chemiczno-flotacyjne technologie często stosowane są przy przeróbce niektórych rud złota, zwłaszcza rud tzw. złotem trudno pozyskiwalnym (*refractory gold*). Przykład takiej technologii pokazano na rys. 6.1.8, który przedstawia schemat części zakładu Kalgoorlie Consolidated Gold Mines Pty Ltd w Pd. Australii, należący do firmy Homestake Mining Company (Woodcock i in. 2007a). Zmielona do uziarnienia $<0,075$ mm, częściowo utleniona ruda

siarczkowa (piryt, arsenopiryt, pirotyn i tellurki złota) poddawana jest wstępnemu ługowaniu roztworem cyjanku, do którego przechodzi wolne, uwolnione w naturalnych procesach wietrzenia rudy, złoto rodzime. Stała pozostałość po ługowaniu po odmyciu wodą i aktywacji gazowym SO_2 oraz CuSO_4 , poddawana jest flotacji głównej-kontrolnej i czyszczącej, w której wydzielany jest koncentrat kolektywny pirytu, arsenopirytu, będąca nośnikami złota wraz z tellurkami. Koncentrat ten, po prażeniu utleniającym, poddawany jest głównej operacji ługowania cyjankowego i ekstrakcji złota. Stała pozostałość po ługowaniu kierowana jest do stawu osadowego lub stanowi składnik podsadzki zawracanej do wypełniania wyeksploatowanych wyrobisk górniczych (Woodcock i in. 2007a).



Rys. 6.1.8. Schemat technologii flotacyjno-chemicznej w zakładzie Kalgoorlie Consolidated Gold Mines Pty Ltd Australia (Woodcock i in. 2007a)

W połowie lat 90. ubiegłego wieku w firmie Escondida Copper (BHP Billiton, Chile) opracowano metodę atmosferycznego ługowania amoniakalnego koncentratu chalkozynowego w układzie technologicznym flotacji. Technologia uruchomiona została w 1994 r. i obejmowała krótkie częściowe ługowanie miedzi z chalkozynu, którego powierzchnia ulega covellinizacji (utlenianie miedzi(I) do miedzi(II)) i jako covellin jest flotowany z wydzieleniem wysokojakościowego koncentratu kierowanego następnie do huty. Zaletą ługowania amoniakalnego jest znacznie szybszy przebieg procesu



Rys. 6.1.9. Schemat ideowy technologii flotacyjno-chemicznej w zakładzie Escondida BHP Billiton, Chile (Taylor 1996)

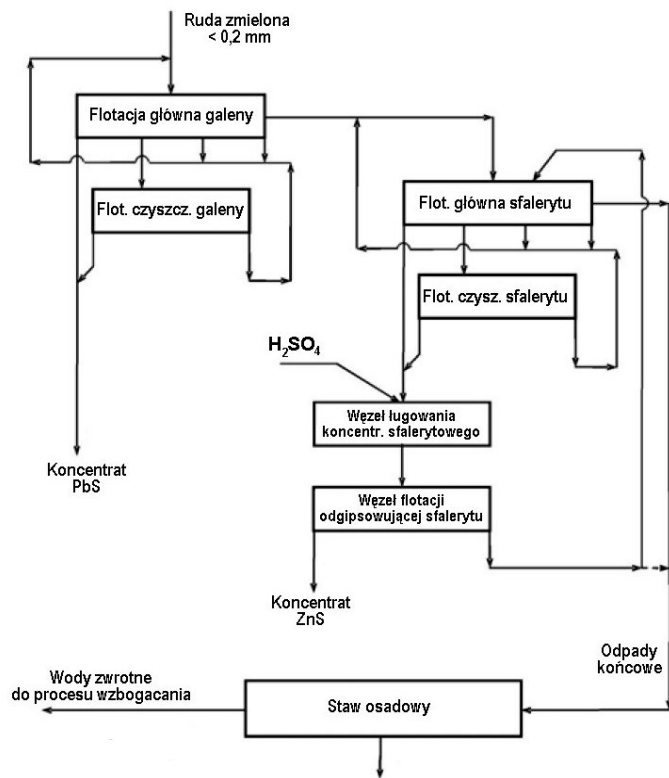
niż w przypadku kwasu siarkowego. Do roztworu po ługowaniu przechodzi około połowy miedzi zawartej w nadawie do ługowania i jest ona wydzielana w procesie SX/EW z wydzielaniem miedzi metalicznej. Proces wzbogacania rudy z dodatkowo wprowadzoną opisaną operacją ługowania spowodował istotnie podniesienie ogólnego uzysku miedzi i metali szlachetnych w technologii z opisywanym rozwiązaniem, do ponad 98% (Duyvesteyn i Sabacky 1995). Zakład, którego schemat ideowy pokazano na rys. 6.1.9 (Taylor 1996), produkował w 2000 r. 80 tys. Mg miedzi katodowej.

Inny proces opracowano we wcześniej wspomnianym zakładzie Inspiration Consolidated Copper Co., Inspiration, Arizona, USA. Technologia uruchomiona w skali pilotowej polegała na ługowaniu wstępnych koncentratów flotacyjnych kwaśnym roztworem dwuchromianu sodu. Roztwór po ługowaniu, po usunięciu jonów żelaza, kierowano do elektrolizy, z której zużyty elektrolit chromianowy regenerowano i zwracano do węzła ługowania. Nie przereagowaną stałą pozostałość po ługowaniu poddawano flotacji odwrotnej z wydzieleniem siarki elementarnej i nośników żelaza, a produkt komorowy, wzbogacony w minerały miedzi zwracano do ługowania (Shantz i Morris 1980). Uwarunkowania ekonomiczne i trudności operacyjno-procesowe spowodowały, że rozwiązania tego nie zastosowano w skali przemysłowej.

W latach 70. i 80. XX wieku w trzech zakładach Amax, Saugen w USA, w Irlandii w zakładach Tara Mine w rejonie w Navan, Meath Co (Boliden AB) oraz Lisheen Mine w rejonie Moyne, Tipperary Co (Anglo American), zastosowano technologię chemicznej obróbki końcowych koncentratów cynkowych w celu obniżenia zawartości w nim szkodliwych domieszek magnezu, którego nośnikiem były resztki dolomitu (Gorman i in. 1976, Szolomicki 1995). Instalacje ługowania kwasem siarkowym stanowią w wymienionych zakładach integralną część technologii wzbogacania. Materiał po ługowaniu jest zagęszczany i filtrowany, a przelewy z zagęszczaczy i filtrat kierowane są do składowiska razem z odpadami flotacyjnymi.

Bardziej zaawansowane rozwiązania doczyszczania koncentratów sfalerytowych zastosowano w dwóch zakładach wzbogacania rud cynkowo-ołowiowych w Polsce: w Zakładach Górniczych Trzebionka S.A. w Trzebini oraz ZGH Bolesław w zakładzie przerobczym Olkusz-Pomorzany. W obu tych zakładach zastosowano ługowanie koncentratów sfalerytowych kwasem siarkowym w celu rozłożenia resztek dolomitu, który w obu rudach stanowi skałę płonną, a jego resztki są nośnikiem szkodliwego w koncentraty cynkowych magnezu. Po ługowaniu, koncentrat poddawany jest flotacji odgipsowującej. Podstawy procesu w krajowym przemyśle cynkowo-ołowiowym opisali Borkowski i inni (1992) oraz Małyśa i Sanak-

Rydlewska (1993), a wdrożoną technologię w ZG Trzebionka, Szołomicki (1995, 1996). Technologia w tym zakładzie została w pełni zautomatyzowana i okazała się wysoko skuteczna (Rajczyk 2000). Zawartość magnezu w koncentraty sfalerytowych obniżyła się z ponad 2% do poziomu poniżej 0,3%, a zawartość cynku podniosła się o około 4% przy nieznacznym spadku uzysku Zn oraz znacznym spadku zawartości Pb (Małysa i Sanak-Rydlewska 1993). Jak wykazały wieloletnie obserwacje składowiska odpadów flotacyjnych w ZG Trzebionka, zastosowanie ługowania kwasem siarkowym, nie wywołuje ujemnych skutków ekologicznych wynikających z faktu deponowania odpadów flotacyjnych zawierających produkty ługowania. Fakt ten wyjaśniają obserwacje Girczysa i Sobik-Szołtysek (1997), dotyczące innych składowisk odpadów flotacyjnych z rud Zn-Pb. Na pozytywnych doświadczeniach technologii chemiczno-flotacyjnego odmagnezowania koncentratów ZG Trzebionka, opracowano podobną technologię w ZGH Bolesław, w zakładzie wzbogacania Olkusz-Pomorzany koło Olkusza. Na rys. 6.1.10 pokazano uproszczony schemat układu technologicznego tego zakładu. Wprowadzenie operacji ługowania i flotacji w zakładzie Olkusz-Pomorzany, spowodowało obniżenie zawartości magnezu w koncentraty sfalerytowych z poziomu 1% do < 0,1% Mg, przy równoczesnym podniesieniu uzysku cynku w tych koncentraty o 3 do 4%, do poziomu 58% (Cichy i in. 2007). Obie instalacje odmagnezowania koncentratów sfalerytowych wyposażone są w reaktory pracujące w sposób periodyczny, jednak w pełni zautomatyzowana dystrybucja zawieszin koncentratu flotacyjnego kierowanych do ługowania do kilku cyklicznie pracujących reaktorów zapewnia ruch ciągły procesu.



Rys. 6.1.10. Schemat procesu wzbogacania rudy w ZGH Bolesław S.A. (Olkusz-Pomorzany) z zastosowaniem operacji odmagnezowania i odgipsowania koncentratu blendowego (Cichy i in. 2007)

wynikających z faktu deponowania odpadów flotacyjnych zawierających produkty ługowania. Fakt ten wyjaśniają obserwacje Girczysa i Sobik-Szołtysek (1997), dotyczące innych składowisk odpadów flotacyjnych z rud Zn-Pb. Na pozytywnych doświadczeniach technologii chemiczno-flotacyjnego odmagnezowania koncentratów ZG Trzebionka, opracowano podobną technologię w ZGH Bolesław, w zakładzie wzbogacania Olkusz-Pomorzany koło Olkusza. Na rys. 6.1.10 pokazano uproszczony schemat układu technologicznego tego zakładu. Wprowadzenie operacji ługowania i flotacji w zakładzie Olkusz-Pomorzany, spowodowało obniżenie zawartości magnezu w koncentraty sfalerytowych z poziomu 1% do < 0,1% Mg, przy równoczesnym podniesieniu uzysku cynku w tych koncentraty o 3 do 4%, do poziomu 58% (Cichy i in. 2007). Obie instalacje odmagnezowania koncentratów sfalerytowych wyposażone są w reaktory pracujące w sposób periodyczny, jednak w pełni zautomatyzowana dystrybucja zawieszin koncentratu flotacyjnego kierowanych do ługowania do kilku cyklicznie pracujących reaktorów zapewnia ruch ciągły procesu.

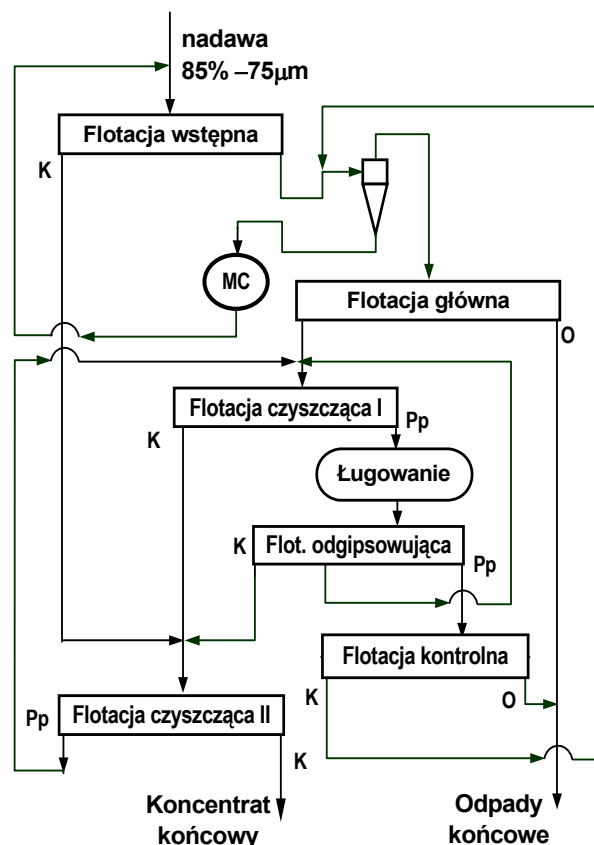
Ważnym elementem wśród opisanych w tym rozdziale różnych technologii chemiczno-flotacyjnych lub flotacyjno-chemicznych, jest proces zastosowany w przeróbce krajowych rud

miedzi z LGOM, nazwany przez technologów procesem chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układzie flotacji. Mając na uwadze ściśle związki prezentowanych w rozprawie badań z tym właśnie procesem, opisano go szerzej w następnym rozdziale.

6.2. Technologia ługowania składników węglanowych z rud miedzi LGOM

Skałę płonną w rudach miedzi z LGOM, w dużej części stanowi dolomit, jednak opisane dalej oryginalne rozwiązanie procesowe, choć dotyczy także rozkładu dolomitu, ma inne cele, niż opisane w poprzednim rozdziale różne technologie związane z „dolomitowymi” rudami cynkowo-olowiowymi. Przede wszystkim materiałem do obróbki chemicznej nie są koncentraty końcowe, a produkty pośrednie krążące w układach flotacji rud miedzi, oraz zastosowany układ technologiczny odznacza się innym i bardziej złożonym rozwiązaniem procesowym (Łuszczkiewicz i inni 1998, Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006, 2008). Instalację modyfikacji chemicznej wprowadzono do układu I ciągu technologicznego ZWR Polkowice po wielu latach badań eksperymentalnych na półproduktach pochodzących z ZWR Lubin i ZWR Polkowice. Do operacji ługowania kwasem siarkowym i flotacji kieruje się trudno wzbogacalny produkt pośredni krążący w obiegu technologicznym flotacji – odpad operacji I czyszczenia koncentratu flotacyjnego. Na rys. 6.2.1 pokazano uproszczony schemat I ciągu technologicznego ZWR Polkowice, w którym proces ten zastosowano.

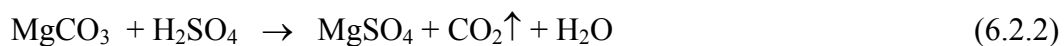
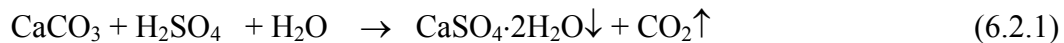
Zastosowany w ZWR Polkowice proces polega na podawaniu kwasu siarkowego do zawiesiny nadawy flotacyjnej na określonym etapie procesu wzbogacania, co prowadzi do częściowego, chemicznego rozkładu płonnych minerałów węglanowych i dokładne uwolnienie zamkniętych w nich minerałów siarczko-



Rys. 6.2.1. Uproszczony schemat I ciągu technologicznego ZWR Polkowice (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006)

wych. Zastosowanie tego procesu w warunkach technologii wzbogacania rud z LGOM nie wymagało istotnych zmian w istniejących układach flotacyjnych poza tzw. zbrocznikowaniem wybranego strumienia zawiesiny flotacyjnej poddawanej modyfikacji. Materiał wyprowadzany z obiegu flotacji poddawany jest trawieniu kwasem, po czym jako lepiej wzbogaczalny, zwracany jest do tego samego obiegu flotacji.

Proces ługowania (chemicznej obróbki) półproduktów przed operacją flotacji oparty jest na intensywnej reakcji kwasu siarkowego z minerałami węglanowymi wapnia i magnezu (CaCO_3 , MgCO_3), które obok ziarn kwarcu i minerałów ilastych, są głównymi składnikami płonnymi tworzącymi trudno wzbogaczalne lub nieflotujące zrosty z minerałami kruszczowymi, albo mogą tworzyć na nich tzw. pokrycia mułowe. Reakcje z kwasem powodują wylugowanie składników węglanowych ze zrostów oraz z pokryć mułowych na kruszczach i opisane są równaniami:



Produktami rozkładu węglanów kwasem siarkowym są: wytrącający się gips krystaliczny ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rozpuszczalny w wodzie siarczan magnezu i gazowy ditlenek węgla, początkowo nasycający zawiesinę, po czym emitowany jest do atmosfery (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006).

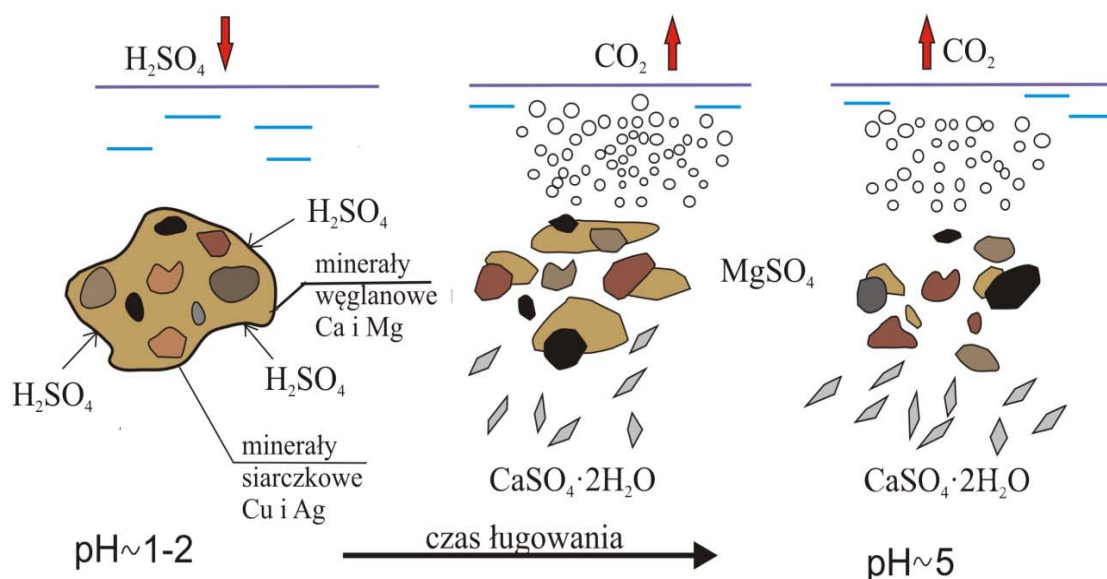
Kwas siarkowy podawany jest do procesu w ilości gwarantującej kontrolowany, stechiometryczny jego niedomiar w stosunku do jego maksymalnego zapotrzebowania na całkowity rozkład węglanów ($z^{\max}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), określanego na drodze analitycznej. Zatem, kwas siarkowy wprowadzony do ługowania zawiesiny flotacyjnej zostaje podany w takiej ilości, by został całkowicie zużyty w trakcie reakcji z minerałami węglanowymi i w zawieszynie zwracanej do operacji flotacji jest on już nieobecny. Założono, że ługowanie należy tak prowadzić, by rozkładowi uległo nie więcej niż około 70 - 80% węglanów zawartych w obrabianym produkcie. Kwas siarkowy wprowadzony do reaktora, w którym zachodzi proces ługowania, zostaje zatem całkowicie zużyty w procesie chemicznym, a pH mieszaniny reakcyjnej szybko rośnie wraz z postępem reakcji (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006).

Proces ługowania węglanów kwasem siarkowym zachodzi w temperaturze otoczenia i wymaga intensywnego mieszania zawiesiny. Dzięki dużej szybkości reakcji rozkładu węglanów, stężenie wolnego kwasu w mieszaninie reakcyjnej szybko się obniża, aż do jego całkowitego zaniku. Ditlenek węgla wydzielający się w reakcjach opisanych równaniami (6.2.1) i (6.2.2) wypiera z roztworu tlen i tworzy w zawieszynie beztlenową atmosferę nieutleniającą.

Gwarantuje to selektywność procesu ługowania w odniesieniu tylko do węglanów. W ługowanej zawieszynie, wolnej od tlenu, nie dochodzi do utlenienia i roztwarzania siarczków miedzi, a więc i do strat tego metalu w wyniku przechodzenia do roztworu. Potwierdzały to analizy roztworów po ługowaniu w skali laboratoryjnej oraz wód poflotacyjnych w próbach półtechnicznych, w których nie stwierdzono wzrostu stężenia jonów Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ani Co^{2+} . Zatem w wyniku operacji ługowania nie powinno dochodzić do strat tych metali w wodach obiegowych (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006).

Na rys. 6.2.2 przedstawiono schematycznie przebieg rozkładu ziarna nadawy będącego zrostem siarczkowych minerałów miedzi z węglanowymi minerałami płonnymi. Rysunek ten pokazuje jak wraz z postępem reakcji ługowania następuje zmiana składu fazy stałej; uwolnieniu ulegają minerały użyteczne, a więc w efekcie poprawiają się właściwości flotacyjne nadawy po obróbce chemicznej.

Selektywność ługowania węglanów z półproduktów flotacji jest cechą szczególnie korzystnie wyróżniającą ten proces. Nie dochodzi w nim do ługowania minerałów siarczkowych, gdyż kwas siarkowy wprowadzany do obrabianej zawiesziny w ilości stechiometrycznego niedomiaru, zostaje całkowicie zużyty w reakcjach (6.2.1) i (6.2.2). pH zawiesziny po ługowaniu staje się w krótkim czasie wystarczająco wysokie i zawieszinę można skierować bezpośrednio do maszyn flotacyjnych. Efekty te, cytowani autorzy stwierdzili zarówno dla procesu realizowanego w testach laboratoryjnych jak i w skali półtechnicznej dla różnych produktów z układu technologicznego ZWR Lubin i Polkowice.



Rys. 6.2.2. Przebieg ługowania ziarn stanowiących nieflotujące zrosty płonnych minerałów węglanowych z minerałami kruszcowymi (Łuszczkiewicz i Chemiewski 2006)

Jak zauważyli autorzy (Łuszczkiewicz i Chemiewski 2006), efekt cieplny reakcji chemicznego rozkładu węglanów za pomocą kwasu siarkowego, jest ujemny ($\Delta H_r < 0$), zatem w procesie wydziela się ciepło reakcji, co jest korzystną cechą tego procesu. Bilans cieplny sporządzony za pomocą programu HSC Chemistry Ver.2 (Outokumpu) wykazał, że podczas reakcji węglanu wapnia z kwasem siarkowym (reakcja 6.2.1) wydziela się 944,2 kJ (0,262 kWh) ciepła na każdy 1 kg wprowadzonego do procesu kwasu siarkowego, natomiast podczas reakcji węglanu magnezu z kwasem siarkowym (reakcja 6.2.2) wydziela się 555,3 kJ (0,150 kWh) ciepła na każdy 1 kg reagującego kwasu siarkowego. Eksperymentalnie stwierdzono, że ilość ciepła wydzielająca się w reakcji rozkładu węglanów wapnia i magnezu w tym procesie prowadzi do podwyższenia temperatury zawiesiny w reaktorach z 10-15°C do około 30°C, co sprzyja szybkości procesu ługowania oraz ułatwia usuwanie nadmiaru gazowego CO₂ z mieszaniny reakcyjnej przed jej skierowaniem do procesu flotacji, w którym wymagane jest napowietrzenie zawiesiny.

Badania mineralogiczne różnych produktów pobieranych z układu flotacji, jednoznacznie potwierdziły, że ługowanie zawiesiny np. półproduktów kwasem siarkowym prowadzi, podobnie jak mechaniczne rozdrabianie, do pomniejszania ziaren, ale polegającego na chemicznym, selektywnym rozkładzie minerałów węglanowych bez naruszenia samych minerałów siarczkowych. Jak stwierdzili cytowani autorzy, w procesie chemicznej modyfikacji ma zatem miejsce precyzyjne uwalnianie ziaren minerałów siarczkowych. Efektywność „chemicznego rozbijania” drobnoziarnistych zrostów minerałów miedzi z minerałami płonnymi jest nieporównywalnie wyższa niż wszelkich procesów mielenia mechanicznego. Procesy mechaniczne, powszechnie stosowane w obiegach wzbogacania, są ze swej natury wysoko energochłonne i nieselektywne. Energochłonność procesu chemicznego w porównaniu z mieleniem mechanicznym jest co najwyżej znikoma, a selektywność jest nieporównywalnie wyższa (Łuszczkiewicz i Chemiewski 2006).

Podstawowym efektem technologicznym zastosowanego procesu ługowania półproduktu (odpadu) z operacji I czyszczenia koncentratu w warunkach I ciągu ZWR Polkowice, okazał się wzrost uzysku miedzi w koncentracie końcowym o około 3% przy wzroście zawartości miedzi w tym koncentracie o około 1% - w porównaniu do równoległe pracującego II ciągu ZWR Polkowice pracującego bez instalacji ługowania (Sobierajski 2006).

Niezależnie od opisanych tu efektów technologicznych, zastosowany proces kwaśnego ługowania półproduktów flotacji pozwala na częściowe zagospodarowanie kwasu siarkowego produkowanego w hutach, którego zbyt lub kosztowna utylizacja staje się trudnym proble-

mem. W 2007 r. w KGHM Polska Miedź S.A. wyprodukowano ponad 660 tys. ton kwasu siarkowego, czyli wyprodukowaniu 1 Mg miedzi odpowiada wytworzenie ponad 1,2 Mg H_2SO_4 (KGHM 2010).

6.3. Wpływ ługowania półproduktów flotacji na środowisko

Podczas procesu kwaśnego ługowania następuje selektywny rozkład węglanów wapnia i magnezu (dolomitu) bez nienaruszenia minerałów kruszcowych. Analizy składu roztworów po chemicznej obróbce, wykonanej w skali laboratoryjnej, nie wykazała wzrostu stężenia jonów: miedzi, cynku, niklu, ołowiu oraz kobaltu (Łuszczkiewicz i in. 1998). Stąd można wnioskować, że podczas ługowania nie powinno dochodzić do strat tych metali oraz zanieczyszczeń wód obiegowych przez niepożądane metale. Potwierdzono to badaniami przeprowadzonymi w skali technicznej w trakcie uruchomienia technologii w KGHM Polska Miedź S.A. W analizie chemicznej dla wód nadosadowych przeprowadzonej w 2006 r. bezpośrednio z układu chemicznej obróbki kwasem siarkowym w ZWR Polkowice stwierdzono obecność jonów żelaza i miedzi w ilości $3,5 \text{ mg Fe/dm}^3$ i $99,2 \text{ mgCu/dm}^3$, natomiast po przekroczeniu pH 5,5 po flotacji odgipsowującej, ilości te obniżyły się do poziomów śladowych, odpowiednio $0,029$ i 35 mg/dm^3 . Obecność jonów siarczanowych (SO_4^{2-}) związana pojawieniem się w układzie rozpuszczalnego $MgSO_4$ w wodach bezpośrednio po modyfikacji, utrzymuje się na poziomie około $8,0 \text{ g/dm}^3$, natomiast w wodach wychodzących z odpadami flotacyjnymi stężenie tych jonów spada do $2,0 \text{ g/dm}^3$. Spadek stężenia tych jonów jest wynikiem wtórnych reakcji pomiędzy jonami siarczanowymi a węglanami wapnia i magnezu, obecnymi w nadmiarze w odpadach. Potwierdza to obserwacja jonów magnezu, których stężenie w zawiesinie, z poziomu $3,9 \text{ g/dm}^3$, bezpośrednio po chemicznej obróbce, obniża się w wyniku wytrącania magnezu ze wzrostem pH w postaci wodorotlenku magnezu, węglanu magnezu i hydromagnezytu w wodzie obiegowej, do poziomu 267 mg/dm^3 . Kontrolowane także stężenie ołowiu nieznacznie przewyższało śladowe stężenie w wodach zwrotnych ze składowiska, natomiast ilość arsenu utrzymywała się poniżej poziomu oznaczalności ($0,1 \text{ mg/dm}^3$). Podczas nieutleniającego ługowania kwasem siarkowym nie ma bowiem możliwości przechodzenia ołowiu do roztworu, ze względu na trudną rozpuszczalność siarczanu ołowiu, ponadto w tych warunkach również nie ulega roztwarzaniu arsen w formie siarczkowej (Łuszczkiewicz i Chemiewski 2002, Śmieszek i in. 2002, Sobierajski i in., 2006).

Analiza chemiczna wód odpadowych przeprowadzona w KGHM Polska Miedź S.A. wykazała, że roztwór powstały po chemicznej obróbce półproduktów wzbogacania i dodatkowo po skierowaniu go do neutralizacji, mleczkiem wapiennym w celu wytrącenia nadmiaru siar-

czanów z wód odpadowych, nie jest zagrożeniem dla środowiska i dla składowiska odpadów poflotacyjnych.

Wody nadosadowe z ZWR Polkowice są systematycznie kontrolowane pod kątem składu jonowego i pH i m.in. dane z lat 2006-2009 (Starowicz i in. 2009), potwierdzają obecność śladowych ilości jonów miedzi i żelaza na podobnym jak wcześniej opisanym tu poziomie. Stężenie jonów magnezu utrzymuje się na stałym równowagowym poziomie, co tłumaczone jest wtórnymi procesami wytrącania, pH wód odpadowych utrzymuje się w zakresie od 7,6 do 7,9. Można zatem uznać, że proces kwaśnego ługowania nadawy do wzbogacania nie powoduje istotnych zagrożeń związanych ze zmianą składu jonowego wód odpadowych.

7. Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna i technologiczna krajowych rud miedzi

Właściwości rud, wynikające z genezy złoża, mają podstawowe znaczenie dla sposobu ich pozyskiwania, przetwarzania i wykorzystania. Krajowe rudy miedzi z LGOM mają złożoną budowę petrograficzną i mineralogiczną, wynikającą z ich osadowego pochodzenia. Właściwości technologiczne rud miedzi, z punktu widzenia procesów wzbogacania, także są skomplikowane, stąd w całym okresie eksploatacji poszukuje się nowych kierunków doskonalenia tych procesów. W miarę wyczerpywania się zasobów złoża, wydobywane rudy są coraz gorszej jakości, co przejawia się w pogarszających się wskaźnikach technologicznych. Metoda kwaśnego ługowania, będąca przedmiotem tej rozprawy dotyczyć może tylko pewnej części wydobywanego materiału rudnego – węglanowych odmian litologicznych rudy. W dalszej części krótko omówiono charakterystykę mineralogiczno-petrograficzną tych rud głównie w oparciu o oryginalne dane odkrywcy tych złóż dr. Jana Wyżykowskiego. Przedstawiana charakterystyka wiąże się z technologią wzbogacania rud i koncepcją kwaśnego ługowania półproduktów flotacji.

Złoże rudy miedzi w rejonie LGOM zlokalizowane jest na monoklinie przedsudeckiej w południowo zachodniej części Polski. Monoklina przedsudecka zbudowana jest z osadów permskich, na podłożu z osadów karbońskich i metamorficznych skał podłoża. Złoże zlokalizowane jest w osadach utworów czerwonego spągowca i cechsztynu. Osady czerwonego spągowca tworzą piaskowce brunatnoczerwone, łupki brunatnoczerwone, ryolity oraz zlepieńce. W górnej części znajdują się piaskowce szare i białe, częściowo wchodzące do serii złożowej. Utwory cechsztynu zawierają łupki, margle, dolomity i piaskowce. Nad nimi występują wapienie, dolomity, margle, anhydryty, sole i gipsy. W części spągowej utworów cechsztyńskich zlokalizowana jest seria miedzionośna. Strop złoża tworzą osady trzecio i czwartorzędowe.

Złoże zaliczane jest do typu stratoidalnego, tworzone przez nagromadzenia siarczków występujące w piaskowcach czerwonego spągowca, łupkach miedzionośnych i skałach węglanowych cechsztynu, wśród których dominują dolomity (Nieć i Piestrzyński, 1996).

W zależności od położenia złoża, w serii rudonośnej można wyróżnić trzy różne rodzaje skał ułożonych kolejno od dołu: piaskowców, czarnych łupków ilasto-marglistych i dolomitów wapnistych. W niektórych partiach złoża, jak np. w rejonie Lubina, między warstwą łupków a piaskowcami rozciąga się cienka warstwa dolomitu, miejscami wapiennego, o miąższości dochodzącej do około 20 cm. Warstewkę tę, ze względu na analogiczną pozycję stratygraficzną w odniesieniu do wapienia dolomitycznego obszaru niecki północnosudeckiej, Wyżykowski (1979) nazywa wapieniem podstawowym, częściej obecnie nazywanym dolomitem granicznym.

Miąższość piaskowców w serii rudonośnej jest różna i waha się od kilku do kilkunastu metrów. Są to białe lub szare piaskowce kwarcowe, drobnoziarniste, o spoiwie wapnistym, ilastym lub ilasto-węglanowym (marglistym). W spoiwach tych występuje największe skumulowanie minerałów miedzionośnych o wielkości ziaren od 50 do 200 μm . Wśród detrytusu przewagę ma kwarc (około 75 % materiału), resztę stanowią skalenie – oligoklaz i mikroklin, łuski muskowitu, okruchy skał krzemionkowych, wylewnych, a także minerałów ciężkich, głównie tlenków żelaza i tytanu (Wyżykowski 1979, Rydzewski 1996).

Warstwa czarnych lub szaro-czarnych łupków składa się z substancji ilastej (45%) i dolomitowej (40%) oraz substancji organicznej typu węglistego (średnio około 6,9%), i detrytycznego kwarcu (3,5%). W spągu występuje często czarny kruchy łupek ilasty nazywany łupkiem smolistym. Zbudowany jest on z substancji ilastej i węglanowej z domieszką ziaren dolomitu i kalcytu. Górna ciemno-szara część łupka ma charakter dolomityczny o wyraźnej podzielności płytkowej. Miąższość łupków jest różna i waha się średnio w granicach 30–50 cm, lokalnie dochodząc nawet do 1 m. Spotyka się miejsca, gdzie łupków zupełnie brak. W tym przypadku seria węglanowa kontaktuje bezpośrednio z piaskowcami. Wielkość minerałów miedzionośnych wynosi od 5–40 μm . Łupki wykazują największe zmineralizowanie miedzią (Wyżykowski 1979).

Na warstwie łupków leży warstwa wapieni dolomitycznych i dolomitów. Są to dolomity ilaste ciemno-szare, dolomit smugowaty szary, dolomity o różnych zawartościach wapnia i wapienie o różnej zawartości substancji dolomitycznej. Miąższość tej serii jest zmienna od kilku do kilkudziesięciu metrów. Znajdujące się w serii węglanowej minerały miedzionośne występują w postaci wprysnięć w ziarnach o wielkości od 30–70 μm (Wyżykowski 1979).

Mineralizacja kruszcami miedzi koncentruje się w stropowych partiach piaskowców, łupkach i dolnych fragmentach serii węglanowej (Wyżykowski 1979).

Wymienione trzy główne rodzaje skał serii rudonośnej, ze względu na ich zróżnicowane właściwości fizyczne, chemiczne i przede wszystkim różną charakterystykę wzbogacalności, technolodzy określają jako odmiany litologiczne rudy: piaskowcowa łupkowa i węglanową.

Rudy miedzi monokliny przedsudeckiej mają charakter polimetaliczny. W rudach tych oprócz miedzi stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Ag, Pb, Zn, Co, Ni, Mo, Cr, Bi, As, Ga, Se, Re, Te, oraz metali szlachetnych Au, Pt, Pd (Chodyniecka i Zawiaślak 1993; Kijewski i Jarosz, 1996; Banaś i in., 1996a). Niektóre pierwiastki, takie jak ołów, kadm, arsen, rtęć i fluor traktowane są jako zanieczyszczenia koncentratów miedziowych, które przeszkadzają w uzyskaniu wysokiej jakości miedzi i mogą być szkodliwe dla środowiska (Banaś i in. 1996b). Największa koncentracja miedzi i wymienionych metali występuje w rudzie łupkowej, znacznie niższa w rudzie dolomitowej i piaskowcowej. Ze względu na zawartość miedzi i cennych pierwiastków jej towarzyszących, rudy łupkowe nazywa się nawet naturalnym koncentratem polimetalicznym (Tomaszewski 1985). Cytowany autor ocenił, że obecne w złożu czarne łupki są nośnikiem około 30-40% zasobów metali towarzyszących miedzi oraz około 25% miedzi. Najważniejszym metalem towarzyszącym miedzi w złożu jest srebro. Głównymi nośnikami tego metalu są minerały siarczkowe miedzi i w mniejszym stopniu, minerały własne srebra.

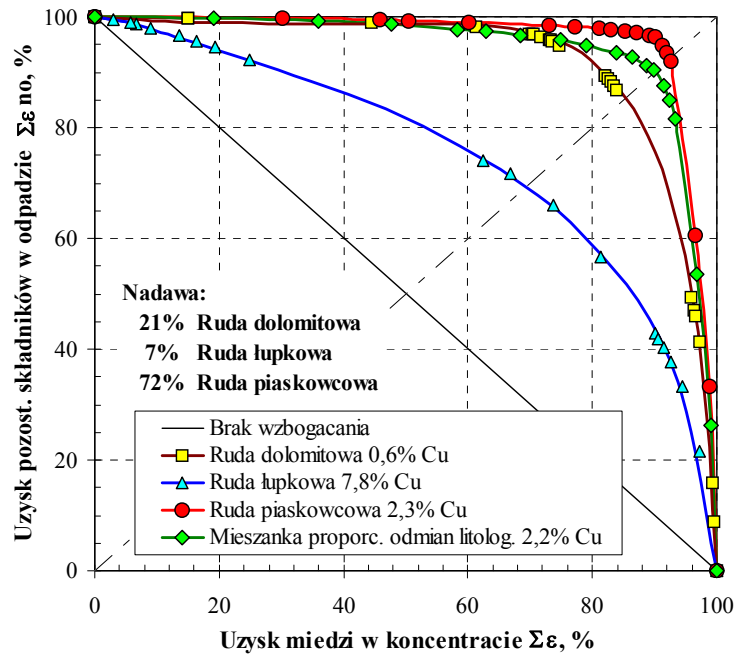
Do najważniejszych minerałów miedzi w złożach monokliny przedsudeckiej należą: chalkozyn, Cu_2S z digenitem, Cu_9S_5 ; bornit, Cu_5FeS_4 ; chalkopiryt, $CuFeS_2$; covellin, CuS i tenantyt, $(Cu,Ag,Fe,Zn)_{12}As_4S_{13}$. Ze względu na drobne uziarnienie minerałów kruszcowych ruda, z rejonu LGOM wzbogacana jest metodą flotacyjną. Średnia zawartość miedzi we wzbogacanej rudzie wynosi 1,0-2,0% a około 0,08% miedzi występuję w postaci minerałów utlenionych i tlenkowych malachit, lazuryt, kupryt i tenoryt (Chodyniecka i Zawiaślak 1993).

Udziały poszczególnych odmian litologicznych rudy w nadawach do zakładów wzbogacania są zmienne. Przykładowo w 2004 r., według Chmielewskiego i in. (2007), dla trzech zakładów przerobczych KGHM proporcje te wynosiły jak podane w tabeli 7.1. W tabeli tej podano także przeciętne zawartości głównych składników w nadawach do tych zakładów przerobczych w roku 2004.

Tabela 7.1. Udziały odmian litologicznych rudy szacowane przez służby geologiczne oraz przeciętna zawartość miedzi, srebra i węgla organicznego w nadawach do zakładów przerobczych KGHM Polska Miedź S.A. w 2004 (Chmielewski i in. 2007)

Materiał	Zakład Wzbogacania Rud		
	Rudna	Polkowice	Lubin
Ruda piaskowcowa, %	56	8	60
Ruda węglanowa, %	33	75	25
Ruda łupkowa, %	11	17	15
Zawartość Cu, %	2,23	2,03	1,28
Zawartość Ag, g/Mg	53	40	67
Zawartość C _{org.} , %	1,49	1,66	1,62

Rudy miedzi wydobywane w LGOM charakteryzują się zróżnicowaną wzbogacalnością zależną od składu litologicznego, mineralnego i chemicznego jak również od uziarnienia i rodzaju występujących w niej minerałów siarczkowych (Nieć i Piestrzynski 1996). Najłatwiej wzbogacalną rudą jest ruda piaskowcowa, gdyż minerały kruszcowe gromadzą się w spoiwie piaskowca, bardzo łatwo i dokładnie się uwalniają w mieleniu. Gorzej od rudy piaskowcowej wzbogaca się ruda węglanowa, a najtrudniej ruda łupkowa. Odmiany litologiczne charakteryzują się różnym składem minerałów płonnych, co obok składu i uziarnienia kruszców jest czynnikiem w dużym stopniu decydującym o wzbogacalności rudy. Na rys. 7.1 pokazano krzywe wzbogacalności poszczególnych odmian litologicznych rudy oraz rudy stanowiącej mieszkankę składającą się z proporcjonalnie zmieszanych odmian litologicznych, określone przykładowo dla nadawy z rejonu ZWR Rudna w 2008 r., podanych w pracy Trybalskiego i in. (2008). Krzywe pokazane na tym rysunku wykreślono na podstawie wyników badań wzbogacalności w wielu seriach eksperymentów flotacyjnych wykonanych dla próbek brzdowych rudy, reprezentatywnych dla rejonu wydobywczego Zakładów Górniczych Rudna.



Rys. 7.1. Krzywe wzbogacania poszczególnych odmian litologicznych rudy miedzi z rejonu ZWR Rudna oraz mieszanki rud w proporcji, jaką określono w 2008 r. (Trybalski i in. 2008)

Rudy miedzi wydobywane w poszczególnych rejonach LGOM różnią się wzbogalnością, która jest wynikiem różnic w składzie litologicznym minerałów kruszczowych oraz składzie minerałów skały płonnej. Duża zawartość składników ilasto-organicznych w rudzie łupkowej w znacznym stopniu odpowiedzialna jest za trudną wzbogalność tej odmiany litologicznej. W rudzie piaskowcowej największy udział mają ziarna detrytycznego kwarcu, a pozostałą część stanowią minerały spoiwa ilasto-węglanowego, wśród których obecne są w mniejszej ilości gips i anhydryt oraz minerały siarczkowe. Rudę węglanową tworzy przede wszystkim dolomit, w niewielkich ilościach minerały ilaste, siarczany, kwarc i węgiel organiczny. W tabeli 7.2 przedstawiono uśredniony skład kruszczów w rudzie piaskowcowej, łupkowej i dolomitowej podany przez Kijewskiego i Jarosza (1996).

Tabela 7.2. Średni skład petrograficznych odmian rud miedzi, % wag. (Kijewski i Jarosz 1996)

Minerały	Ruda		
	piaskowcowa	łupkowa	węglanowa
Kwarc	72,0	5,0	3,0
Minerały ilaste	15,0	39,0	16,5
Minerały węglanowe	8,0	42,0	72,0
Siarczany (gips, anhydryt)	2,0	-	5,0
Substancja organiczna	ślady	6,0	0,5
Siarczki miedzi	3,0	8,0	3,0

Jak wcześniej wspomniano rudy miedzi z poszczególnych rejonów wydobywczych są zróżnicowane pod względem składu minerałów kruszcowych. W tabeli 7.3 podano rozkład tych minerałów we względnych procentach objętościowych (przeliczany na 100%) w koncentratkach z poszczególnych zakładów wzbogacania (Spalińska i in. 2007). W tabeli 7.4 zestawiono podobne dane oznaczone dla nadawy w latach 2007-2008 w pracy Trybalskiego i in. (2008).

Tabela 7.3. Udział minerałów siarczkowych w koncentratkach w poszczególnych zakładach wzbogacania rud w roku 1991 [wzg. % obj.] (Spalińska 2008)

ZWR	Chalkozyn	Bornit	Chalkopiryt	Piryt	Covellin	Galena	Sfaleryt	Tennantyt
Lubin	32,3	36,6	14,8	8,8	0,6	5,7	0,9	0,3
Polkowice	76,8	9,1	3,9	5,1	0,4	3,1	1,3	0,3
Rudna	69,1	15,7	3,3	5,0	1,2	4,0	1,5	0,2

Tabela 7.4. Udział minerałów siarczkowych w nadawach do poszczególnych zakładów wzbogacania rud w latach 2007-2008 (Trybalski i in. 2008)

ZWR	Chalkozyn + digenit	Bornit	Chalkopiryt	Piryt + markasyt	Covellin	Galena	Sfaleryt	Tennantyt
Lubin	14,5	33,1	26,1	17,4	3,5	1,9	1,8	2,0
Polkowice	55,5	13,6	12,0	10,9	3,7	1,6	1,2	1,5
Rudna	40,4	24,8	7,2	15,0	5,8	2,3	3,1	1,5

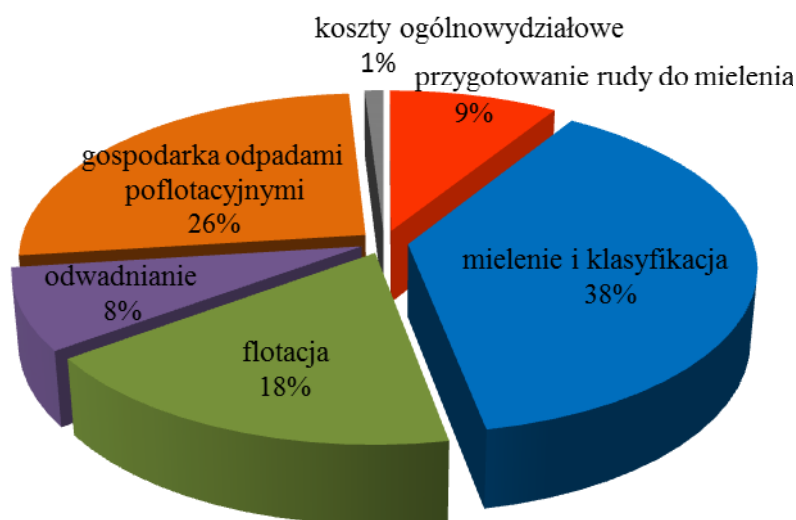
Rudy miedzi z LGOM wzbogacane są w trzech zakładach przerobczych należących do KGHM Polska Miedź S.A.: ZWR Polkowice, ZWR Rudna oraz ZWR Lubin. Ze względu na zróżnicowany skład i zawartość minerałów użytecznych w urobku dostarczanym do poszczególnych zakładów wzbogacania, ich wskaźniki technologiczne różnią się. W tabeli 7.5 zestawiono wybrane średnioroczne wyniki technologiczne poszczególnych zakładów wzbogacania oraz zawartości miedzi w nadawie, w latach 1998-2008.

Tabela 7.4. Średnioroczne parametry technologiczne poszczególnych zakładów wzbogacania w latach 1998-2008 (Konieczny i in. 2009)

Wskaźnik	Zakład Wzbogacania Rud		
	Lubin	Polkowice	Rudna
Cu w nadawie, %	1,08-1,36	1,71-2,03	1,86-2,36
Cu w koncentracie, %	14,73-18,23	23,49-27,92	26,63-32,00
Cu w odpadach, %	0,16-0,19	0,21-0,26	0,21-0,24
Uzysk technologiczny, %	85,99-88,82	87,50-89,26	88,37-90,79

Jak stwierdza wielu autorów, zarówno wzbogalność, jak i skład wydobywanej rudy miedzi pogarszają się w miarę wyczerpywania się złoża. Główne przyczyny pogarszania się wzbogalności flotacyjnej przypisywane są wzrostowi udziału w nadawie do wzbogacania frakcji łupkowej oraz coraz drobniejszej mineralizacji siarczkowej wydobywanych rud (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2002).

Najbardziej kosztowną operacją w procesie wzbogacania rud jest jej rozdrabnianie. Skuteczność tej operacji wpływa na efektywność wzbogacania. Na rys 7.2 pokazano procentowy udział kosztów w poszczególnych etapach i operacjach technologicznych w Zakładach Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A. (Konieczny 2006).



Rys.7.2. Udział procentowy kosztów w poszczególnych etapach technologicznych w ZWR Polkowice KGHM Polska Miedź S.A. (Konieczny 2006)

Proces rozdrabniania, tj. przygotowanie rudy do mielenia i mielenie, stanowi 47% technicznego kosztu wytwarzania 1 Mg miedzi w koncentracie. Pozostałe koszty związane są z gospodarką odpadami poflotacyjnymi, które stanowią 26%, procesem wzbogacania (18%) i procesem odwadniania (8%). Należy zwrócić uwagę, iż około 76% całkowitych kosztów produkcji przypada na Zakłady Górnicze (59%) i ZWR (17%), natomiast pozostałe koszty (24%) generuje Huta Miedzi (Konieczny 2006). Wszelkie przedsięwzięcia umożliwiające zwiększenie odzysku metali użytecznych z odpadów flotacyjnych, lub podwyższenie jakości koncentratu może przyczynić się do zmniejszenia kosztów produkcji metali. Ponadto istotne znaczenie w obniżeniu kosztów produkcji metalu ma również gospodarka odpadami flotacyjnymi.

8. Podsumowanie części literaturowej

Wzrost znaczenia technologii hydro- i biometalurgicznych w pozyskiwaniu metali obserwowany w ostatnich latach jest prawdopodobnie stałą tendencją w przeróbce kopalin. Do konwencjonalnych metod przerobczych i metalurgicznych pozyskiwania miedzi z rud, coraz częściej wprowadza się metody chemiczne. Przyczyną tych trendów są coraz uboższe źródła pierwotne metali, co przekłada się często gorszą wzbogacalność wydobywanych rud i ogólnie wzrost kosztów jednostkowych produkcji metali, na co z kolei składa się wzrost kosztów operacyjnych dotychczasowych metod ich pozyskiwania. Metody chemiczne charakteryzują się niższymi kosztami operacyjnymi w stosunku do standardowych metod pirometalurgicznych, jednak wsad do obu z nich, musi zostać wcześniej fizycznie wzbogacany. Zatem wzbogacanie metodami fizycznymi, a w przypadku metali podstawowych (nieżelaznych), flotacja pozostaje praktycznie jedynym i niezbędnym ogniwem ekonomicznego ich pozyskiwania. Flotacja jest metodą wykorzystującą właściwości fizykochemiczne minerałów, stąd krótko scharakteryzowano jej podstawy, zwracając szczególną uwagę na współdziałanie środowiska flotacyjnego z powierzchnią minerału, które najkorzystniej jest opisywać oddziaływaniami o charakterze termodynamicznym potencjału redox – pH oraz na aspekty elektrochemiczne tej metody wzbogacania.

Jednym z istotnych czynników umożliwiających selektywną flotację minerałów siarczokowych są odpowiednie wartości pH oraz potencjału redox. Zarówno zbyt niskie jak i wysokie wartości tych parametrów wpływają na obniżenie flotowalności kruszców, ponieważ sorpcja kolektora na powierzchni minerałów zależy od potencjału redox. Monitorowanie powyższych parametrów jest również istotne w procesie chemicznej obróbki produktów wzbogacania.

Jedną z koncepcji rozwoju procesów przerobczych jest połączenie metod flotacyjnych wzbogacania z procesami chemicznymi, najczęściej o charakterze częściowego ługowania wybranych składników rud, dla wydzielenia nieflotowalnego lub trudno flotowalnego składnika użytecznego, lub uwolnienia drogą chemiczną, dobrze następnie flotowalnego minerału użytecznego. W znacznym stopniu o kosztach produkcji metalu z wydobywanej rudy decydują straty metali w odpadach flotacyjnych, które są związane głównie z niedoskonałym uwalnianiem minerałów użytecznych. Czynnikiem, który decyduje o skuteczności procesu wzbogacania jest stopień uwolnienia minerałów użytecznych z rudy.

W krajowych rudach miedzi znaczną część skały płonnej stanowią minerały węglanowe. Roztworzenie minerałów węglanowych zawartych w rudzie miedzi za pomocą kwasu

siarkowego powoduje uwolnienie kruszców zrośniętych ze skałą płonną, a to przekłada się na wzrost flotowalności minerałów użytecznych. Chemiczna obróbka, podobnie jak mechaniczne rozdrabnianie prowadzi ogólnie do zmniejszenia wielkości ziarn, z tą różnicą, że metody chemiczne gwarantują precyzyjne wyswobodzenie bez przypadkowego pomniejszania rozmiarów uwalnianych ziarn, i w procesie tym zużywa się znacznie mniej energii. Selektywne ługowanie minerałów węglanowych prowadzone jest w stechiometrycznym niedomiarze podawanego kwasu, w stosunku do całkowitego rozkładu węglanów, dzięki temu nie może dojść do roztwarzania minerałów siarczkowych. Do chemicznej obróbki półproduktów flotacyjnych wykorzystywany jest kwas siarkowy, jeden z produktów ubocznych, często trudno zbywalny, i powstający w wielu procesach technologicznych, w tym w metalurgii.

W przeglądzie literatury przedstawiono historię zastosowania metod chemiczno-flotacyjnych przeróbki rud oraz współczesne przykłady takich technologii. Scharakteryzowano krótko także typowe, w pełni hydrometalurgiczne metody przeróbki rud, głównie miedzi.

III. CZĘŚĆ BADAWCZA

9. Materiały do badań

Ruda miedzi

Przedmiotem badań były próbki rudy miedzi pobierane z Zakładu Wzbogacania Rud (ZWR) Rudna. Jednym z powodów wybrania rudy z tego właśnie zakładu był fakt, że w dotychczasowych badaniach, wykonywanych w ubiegłych latach, materiałem do badań eksperymentalnych były wyłącznie produkty wzbogacania pochodzące z ZWR Lubin i ZWR Polkowice. Wiadomo, że rudy z poszczególnych rejonów wydobywania różnią się między sobą, a materiału z ZWR Rudna dotychczas nikt nie badał pod kątem zastosowania metod chemiczno-flotacyjnych.

Próbki do badań w ramach tej pracy pobierano ze strumienia skruszonej nadawy, kierowanej taśmociągami do młynów pierwszego stopnia mielenia, ze strony B zakładu. Na stronie B ZWR Rudna przerabiana jest ruda z przewagą odmian węglanowo-lupkowych. Materiał do badań miał uziarnienie poniżej 40 mm i był pobierany w ciągu 4-6 zmian produkcyjnych. Zebrany w trakcie pobierania z taśmociągów materiał w ilości 300-400 kg był na miejscu uśredniany przez kwartowanie, pomniejszany do około 50-80 kg i w tej ilości dostarczony do laboratorium Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. W trakcie opisywanych badań, próbki pobierano w identyczny sposób dwukrotnie w różnych okresach.

Materiał do eksperymentów przygotowywano w następujący sposób: w kruszarce szczękowej rudę kruszono do uziarnienia poniżej 10 mm, a następnie w laboratoryjnej kruszarce stożkowej do uziarnienia poniżej 4 mm. Tak przygotowany materiał stanowił nadawę do mielenia w laboratoryjnym młynku kulowym, a następnie po zmieleniu, do eksperymentów flotacyjnych.

W trakcie realizacji tej pracy próbki rudy do badań pobierane były dwukrotnie w różnych okresach:

- próbka 1 – ruda z ZWR Rudna pobierana w styczniu 2008 r. (I i II seria eksperymentów)
- próbka 2 – ruda z ZWR Rudna pobierana w maju 2009 r. (III i IV seria eksperymentów).

Fakt dwukrotnego pobierania próbek rudy do badań związany był z czasochłonnością kolejnych serii wykonywanych badań i zmianami właściwości fizykochemicznych, głównie utleniania się minerałów siarczkowych, zachodzących w czasie przechowywania tych próbek.

Zjawisko utleniania się minerałów siarczkowych z upływem czasu, jednoznacznie ujawniało się w trakcie ługowania składników węglanowych z rudy w warunkach kontrolowanego stechiometrycznie niedomiaru, podawanego do eksperymentu, kwasu siarkowego. Dowodem zajścia tego zjawiska było pojawianie się jonów miedzi w roztworze ługującym. Pomimo przechowywania próbek rudy w szczelnych workach polietylenowych, zamkniętych dodatkowo w szczelnych pojemnikach, nie udawało się zapobiec zjawisku utleniania minerałów siarczkowych w próbkach i po stwierdzeniu tego faktu, koniecznym była kontynuacja badań z nową świeżo pobraną próbką.

W związku z naturalną zmiennością strumieni wydobytej rudy dostarczanej do zakładu, poszczególne próbki różniły się właściwościami zarówno petrograficznymi jak i mineralogicznymi. Zmiany te zostały określone i uznano je jako niewielkie z punktu widzenia technologicznego. Z pośród właściwości badanych nadaw określano zawartość miedzi, zawartość składników węglanowych (ilość H_2SO_4 potrzebna do całkowitego rozkładu węglanów – $z_{H_2SO_4}^{max}$), zawartość składników litologicznych rudy i skład minerałów kruszcowych. W tabeli 9.1 zestawiono zbadane cechy obu próbek. W trzech ostatnich kolumnach tej tabeli zestawiono skład litologiczny określany metodą stosowaną w analizach technologicznych przez dr. A. Muszera. Metoda ta została opisana w pracy Tumidajskiego i in. (2008). W tabeli 9.2 zestawiono wyniki analiz mineralogicznych kruszców.

Tabela 9.1. Wybrane właściwości badanych próbek rudy

Próbka	Cu, %	Udział kruszców miedzi, %	Zawartość węglanów* $z_{H_2SO_4}^{max}$	Składniki litologiczne, %		
				Ruda piaskowcowa	Ruda dolomitowa	Ruda łupkowa
Próbka 1	1,63	2,86	155	37,4	43,6	19,0
Próbka 2	1,58	2,85	175	39,0	46,2	14,8

*definicję i metodykę oznaczania zawartości węglanów podano w dalszej części, w rozdz. 10.2

Tabela 9.2. Rozkład zawartości minerałów kruszcowych w badanych próbkach rudy. Suma zawartości oznaczanych kruszców wynosi 100%

Próbka	Bornit	Chalkozyn, digenit	Chalkopiryty	Piryty, markasyty	Covellin	Sfaleryty	Tennantyt	Galena
Próbka 1	21,6	46,4	8,4	8,4	7,1	3,3	1,1	3,8
Próbka 2	26,1	43,3	7,1	14,1	5,3	1,8	0,3	2,1

Odczynniki

Do eksperymentów flotacyjnych w I i II serii wykorzystano przemysłowe odczynniki flotacyjne. Jako zbieracza używano mieszaninę sodowych ksantogenianów etylowego i izoamyłowego (1:1), stosowaną w procesie technologicznym i pochodzącą z ZWR Rudna, natomiast spieniaczem była mieszanina eterów monoetylowych glikoli di, tri propylenowych, również stosowana w 2008 r w wymienionym zakładzie pod nazwą Nashfroth. W trzeciej i czwartej serii eksperymentów jako zbieracz używano ksantogenian etylowy potasu – odczynnik czysty chemicznie, firmy Fluka.

Gazy

W eksperymentach flotacji i ługowania, jako fazę gazową stosowano powietrze atmosferyczne, argon, ditlenek węgla i tlen. Do eksperymentów wybrano gazy, które są obojętne chemicznie oraz takie, które mogą wpływać na proces utleniania minerałów siarczkowych.

10. Metodyka badań

10.1. Eksperymenty flotacyjne

Do przygotowania materiału do badań wykorzystano dwa różne laboratoryjne stalowe młynki kulowe różniące się rozmiarami i wielkością ładunku nadawy. Do młynka mniejszego o objętości bębna 1,3 dm³ wsad rudy wynosił 300 g, natomiast do młynka większego o pojemności bębna 10 dm³ ładunek rudy wynosił 2 kg. Na podstawie wstępnych testów ustalono jednakowy w obu młynkach czas mielenia nadawy do eksperymentów flotacyjnych, wynoszący 30 minut. Wypełnienie mielnikami (stalowe kulki) stanowiło około 40% objętości młynka. Mielenie prowadzono na mokro po dodaniu do bębna młyna wody, zapewniając gęstość mielonej zawiesiny na poziomie 1200 g/dm³.

Biorąc pod uwagę dwukrotne pobieranie próbek rudy do badań, w opisie metodyki wyróżnić można wstępne testy badania kinetyki ługowania zawiesin zmielonej rudy oraz cztery serie badań flotacyjnych:

I seria – obejmowała eksperymenty flotacyjne z próbką 1, w warunkach standardowych oraz z zastosowaniem chemicznej obróbki koncentratu z flotacji głównej według schematów pokazanych na rys. 10.1.1.

II seria – również eksperymenty flotacyjne z próbką 1. W eksperymentach standardowych i z chemiczną obróbką koncentratu z flotacji głównej według schematu jak na rys. 10.1.1, zastosowano różne gazy: argon, ditlenek węgla oraz tlen. Eksperymentami po-

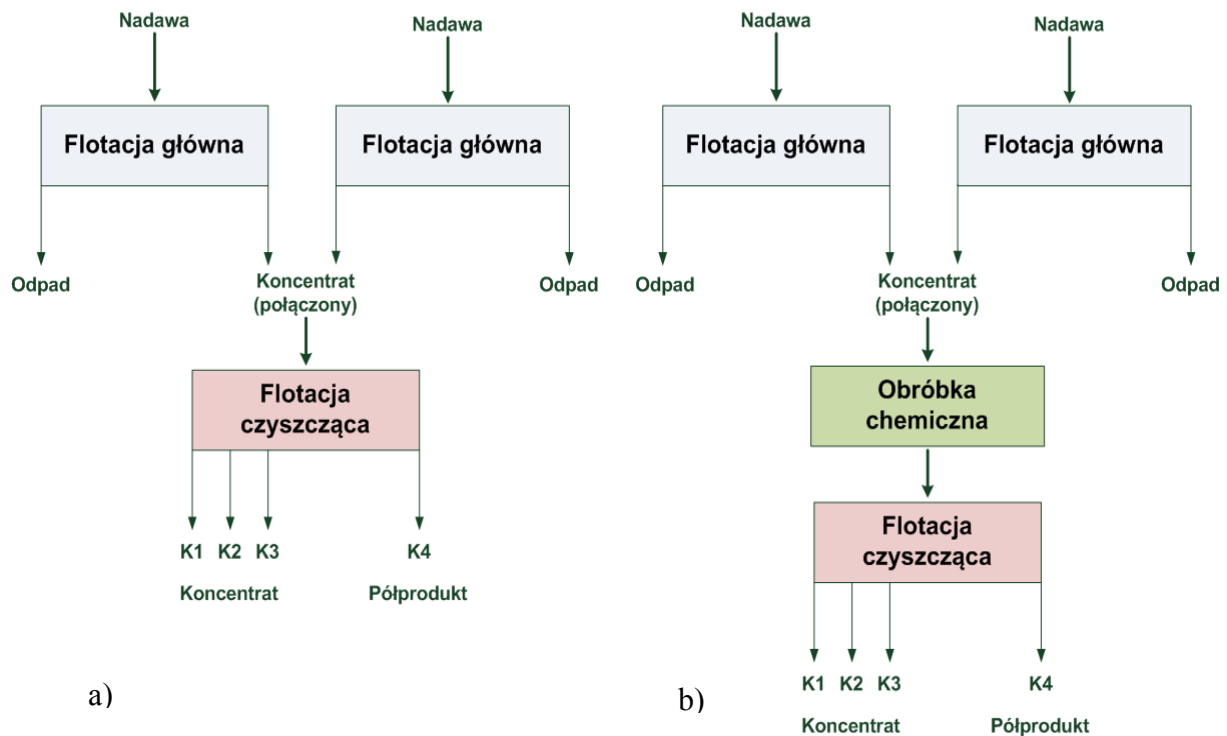
równawczymi dla tej serii doświadczeń była I seria doświadczeń z użyciem powietrza atmosferycznego.

III seria – eksperymenty flotacyjne z chemiczną obróbką półproduktu (odpadu) z flotacji I czyszczącej, według schematu na rys. 10.1.2

IV seria – do analogicznych jak w serii III eksperymentów chemicznej obróbki półproduktu z I czyszczenia, użyto argonu i ditlenku węgla jako faz gazowych flotacji. Eksperymentami porównawczymi z użyciem powietrza była III seria doświadczeń.

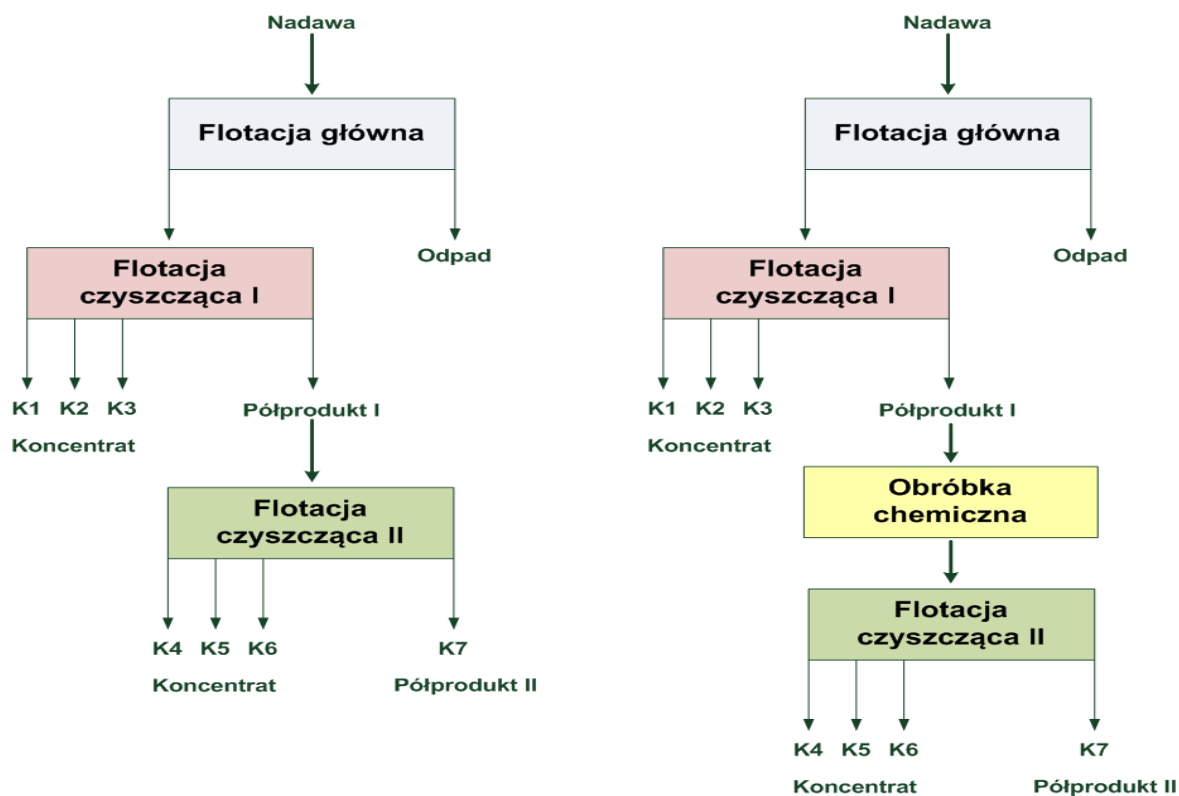
W serii I i II wykorzystano próbkę 1 rudy. Eksperymenty flotacyjne prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr produkcji firmy CDK/IMN Gliwice. Maszyna ta była wyposażona w komory flotacyjne o pojemności 1 dm³ (flotacja główna) i 0,5 dm³ (flotacja czyszcząca). Naważka rudy wynosiła 300 g.

Eksperymenty w serii I i II obejmowały flotacje próbki 1, dla materiału ługowanego oraz porównawczo dla materiału nieługowanego. Proces ługowania prowadzono dla produktów pianowych (koncentratów) wydzielonych z flotacji głównej. Schemat wykonanych Standardowych eksperymentów flotacyjnych przedstawiono na rys. 10.1.1a. Dla uzyskania odpowiedniej ilości materiału do ługowania koniecznym było wykonanie dwóch równoległych flotacji głównych a otrzymane koncentraty łączono. W pierwszej i drugiej serii eksperymentów, połączone koncentraty stanowiły jedną porcję nadawy do frakcjonowanej flotacji czyszczącej (eksperyment porównawczy), lub do ługowania i operacji flotacji frakcjonowanej po ługowaniu (rys. 10.1.1b). W trzeciej i czwartej serii eksperymentów wydzielano koncentrat w operacji flotacji głównej, następnie poddawano go operacji I czyszczenia, w trakcie którego wydzielano koncentrat i produkt pośredni (półprodukt). Wydzielony półprodukt poddawano flotacji czyszczącej II (operacja porównawcza) lub poddawano ługowaniu a następnie flotacji czyszczącej II (po ługowaniu) (rys. 10.1.2).



Rys. 10.1.1. Schemat eksperymentów flotacji standardowej (a) i z ługowaniem wykonywanych w pierwszej serii badań (b)

W eksperymentach serii III i IV badano próbkę 2 rudy. Nadawą do eksperymentów były porcje rudy o masie 2 kg, które mielono w młynku kulowym o pojemności 10 dm³. Mielenie prowadzono na mokro po dodaniu do bębna młynowego określonej ilości wody gwarantującej gęstość zawiesiny w mieleniu wynoszącą 1200 g/dm³. Czas mielenia ustalono na 30 minut. Zmielony materiał poddano wzbogacaniu flotacyjnemu w laboratoryjnej maszynce flotacyjnej typu Denver model D12. Maszynka była wyposażona w komory flotacyjne o pojemności: 5 dm³ (flotacja główna), 3 dm³ (flotacja czyszcząca I) i 1,5 dm³ (flotacja czyszcząca II). Zastosowanie 2 kg nadawy oraz tej maszynki flotacyjnej gwarantowało odpowiednią ilość produktu pośredniego do dalszych operacji ługowania i flotacji. Schemat eksperymentów serii III i IV pokazano na rys. 10.1.2.



Rys. 10.1.2. Schemat eksperymentów flotacji standardowej i z ługowaniem wykonanych w III i IV serii badań prowadzonych dla próbki 2

We wszystkich seriach badań eksperymenty prowadzono w temperaturze otoczenia. Podczas procesu wzbogacania na stałym poziomie utrzymywano ilość podawanego gazu do flotacji, ilość dozowanych odczynników flotacyjnych oraz obroty wirnika. W procesie flotacji czas agitacji po dodaniu odczynnika zbierającego, wynosił 4 minuty, a po dodaniu speniacza 3 minuty, następnie prowadzono flotację główną przez 30 minut. Proces ługowania prowadzono w szklanym reaktorze przy intensywnym mieszaniu ługowanej zawiesiny, a czynnikiem ługującym był stężony 95% kwas siarkowy (H_2SO_4). We wszystkich eksperymentach z ługowaniem przyjęto stopień rozkładu minerałów węglanowych na poziomie 70%. W cytowanych w rozdziale 6.2 pracach badawczych oraz w opisywanym procesie przemysłowym stosowano i zalecano taki właśnie stopień wyługowania węglanów. Proces ługowania trwał 60 minut. Produkt poddany chemicznej obróbce filtrowano na lejku Büchnera. W otrzymanym po ługowaniu przesączu zmierzono wartości E_h i pH oraz stężenie jonów miedzi jakie pojawiały się w wyniku procesu ługowania, który miał charakter nieutleniający. Do określenia stężenia jonów miedzi w przesączu użyto elektrody jonoselektywnej miedzi typu DX264-Cu firmy Mettler Toledo z elektrodą odniesienia Ag/AgCl. Stałą pozostałość po ługowaniu kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, w celu usunięcia rozpuszczonych podczas ługowania

gowania soli, które jak można przypuszczać, mogą wpływać w sposób niekontrolowany na przebieg procesu flotacji.

W trakcie ługowania oraz flotacji mierzono pH oraz potencjał redox zawiesiny, wykorzystując moduł Seven Multi firmy Mettler Toledo wyposażony w kombinowaną elektrodę pH typu InLab Science oraz kombinowaną elektrodę redox typu InLab Redox wraz z układem odniesienia Ag/AgCl. Wszystkie wyniki pomiaru potencjału redox zostały odniesione do normalnej elektrody wodorowej (NEW).

Do oceny wyników eksperymentów flotacyjnych wykorzystano bilanse masowe. Na ich podstawie sporządzono krzywe wzbogacania w postaci zależności uzysku pozostałych składników w odpadzie od uzysku składnika użytecznego w koncentracie (krzywe Fuerstenaua) oraz zależności zawartości składnika użytecznego od jego uzysku w koncentracie (krzywe Halbicha). Do oceny większości wyników eksperymentów autorka pracy wykorzystywała krzywe Fuerstenaua. Za pomocą krzywej Fuerstenaua można porównywać wyniki wzbogacania różnych nadaw, różniących się zawartością analizowanego składnika w nadawie oraz, za jej pomocą można łatwo definiować punkty optymalne separacji (Drzymała i Ahmed 2005, Drzymała 2006 i 2007, Drzymała i in. 2009).

10.2. Analizy granulometryczne

Do analizy składu ziarnowego użyto laboratoryjne sita analityczne o rozmiarach oczek 0,100; 0,075; 0,040; 0,020 mm. Analizę granulometryczną dla badanego materiału przeprowadzono na mokro. Wielkość otworów sit z oczkami kwadratowymi wybrano zgodnie z polską normą PN-86/M-94001 obowiązującą dla przeróbki kopalin, dla modułu 1,26 szeregu R-10 (Sztaba, 1993).

W tabeli 10.2.1 i 10.2.2 zestawiono składy ziarnowe zmielonych, przygotowanych do eksperymentów flotacyjnych nadaw: próbki 1 i próbki 2. W tabeli 10.2.3 zestawiono skład ziarnowy próbki 2 przygotowanej tak samo jak opisano w tabeli 10.2.2, ale poddanej obróbce chemicznej kwasem siarkowym przy zastosowaniu 70%-towego stopnia rozkładu węglanów. Zastosowano sposób ługowania identyczny jak w obróbce chemicznej produktów, opisanej w rozdz. 10.3. Obróbka kwasem nadawy do badań miała głównie charakter rozpoznawczy, w celu stwierdzenia na ile właściwości użytej do badań rudy ulegną zmianie po jej ługowaniu. W pierwszym bowiem etapie badań wykonywano analizy kinetyki ługowania kwasem, w których materiałem były zawiesiny zmielonej, jak do flotacji, rudy. Jak widać z porównania tabel 10.2.2 i 10.2.3, jedynie istotną zmianę obserwuje się we wzroście zawartości miedzi w rudzie po ługowaniu, głównie w wyniku wzrostu zawartości tego metalu w najdrobniej-

szych klasach ziarnowych. Zmiany uzysku Cu w poszczególnych klasach ziarnowych są niewielkie, największe w klasie ziarnowej < 0,020 mm.

Tabela 10.2.1. Skład ziarnowy zmielonej rudy miedzi z ZWR Rudna – próbka 1

Klasa ziarnowa, mm	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Uzysk Cu, %
+0,100	1,92	1,22	1,44
+0,075	4,12	1,07	2,70
+0,040	24,86	1,62	24,71
+0,020	18,96	1,94	22,56
-0,020	50,14	1,58	48,59
Nadaw z bilansu	100,00	1,63	100,00
Nadawa oznaczona		1,63	

Tabela 10.2.2. Skład ziarnowy zmielonej rudy miedzi z ZWR Rudna – próbka 2

Klasa ziarnowa, mm	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Uzysk Cu, %
+0,100	9,42	0,84	4,94
+0,075	9,99	1,12	6,99
+0,040	22,65	1,70	24,04
+0,020	14,90	2,00	18,61
- 0,020	43,04	1,69	45,42
Nadawa z bilansu	100,00	1,60	100,00
Nadawa oznaczona		1,58	

Tabela 10.2.3. Skład ziarnowy zmielonej próbki 2 rudy miedzi z ZWR Rudna po obróbce chemicznej

Klasa ziarnowa, mm	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Uzysk Cu, %
+0,100	14,08	0,76	5,66
+0,075	12,80	1,02	6,91
+0,040	22,57	1,87	22,34
+0,020	11,46	2,58	15,64
- 0,020	39,08	2,39	49,44
Nadawa z bilansu	100,00	1,89	100,00
Nadawa oznaczona		1,92	

10.3. Określenie zawartości minerałów węglanowych

Głównym założeniem nieutleniającego ługowania kwasem siarkowym jest rozłożenie części skały płonnej zawierającej minerały węglanowe. Do określenia odpowiedniej dawki kwasu siarkowego w procesie chemicznej obróbki konieczne jest określenie ilości kwasu potrzebnej do całkowitego rozłożenia minerałów węglanowych, określane wskaźnikiem $z_{H_2SO_4}^{\max}$. Do tego oznaczenia konieczna jest znajomość stężenia użytego kwasu siarkowego, niezbędna do określenia stężenia tego kwasu w roztworze po ługowaniu. Wykorzystanie standardowej metody alkacymetrycznej do ilościowego oznaczania stężenia kwasu siarkowego jest utrudnione ze względu na obecność w roztworze hydrolizujących jonów Cu(II), Ni(II), Fe(II) oraz innych metali. Uwzględniając te trudności wykorzystano metodę polegającą na maskowaniu jonów metali za pomocą disodowej soli kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz na ustaleniu punktu równoważnikowego drogą miareczkowania potencjometrycznego (Chmielewski i in. 1974).

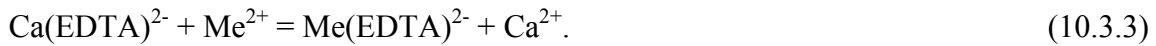
Sól sodowa EDTA, zapisana w skrócie Na_2H_2Y , w roztworze wodnym dysocjuje na jony:



Podczas bezpośredniego dodawania soli sodowej EDTA do roztworu zawierającego jony metali (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), tworzą się trwałe kompleksy tych metali z jednoczesnym uwolnieniem jonów wodorowych zgodnie z reakcją (10.3.2):



Przebieg reakcji (10.3.2) powoduje, że sumaryczne stężenie jonów wodorowych w roztworze pochodziłoby zarówno od kwasu siarkowego dodanego z analizowaną próbką, jak i z produktu reakcji kompleksowania metali zawartych w elektrolicie. Celem uniknięcia błędów w analizie stężenia kwasu, maskowanie prowadzono w sposób pośredni. Polega ono na tym, że analizowaną próbkę roztworu po ługowaniu wprowadza się do odpowiednio przygotowanego roztworu kompleksu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia (tworzą się nietrwałe kompleksy z jonami wapnia), następnie miareczkuje się roztwór do pH 5,5. Dokładnie taką wartość pH uzyskuje się poprzez dodanie do roztworu odpowiedniej ilości zasady (NaOH). Po dodaniu do roztworu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia spełniającego powyższe warunki oraz odpowiedniej ilości roztworu po ługowaniu zawierającego jony miedzi, niklu i żelaza, następuje reakcja wymiany (10.3.3), bez zmiany pH roztworu:



Zmniejszenie wartości pH roztworu spowodowane jest wyłącznie obecnością kwasu siarkowego w zawieszynie flotacyjnej. Ponowne zobojętnienie roztworu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do pierwotnie ustalonej wartości pH wynoszącej 5,5, pozwala na obliczenie zawartości kwasu siarkowego w analizowanym roztworze po ługowaniu (Chmielewski i in. 1974).

Określanie stężenia kwasu siarkowego wykonano w następujący sposób: do reaktora umieszczonego na mieszadle magnetycznym dodano naważkę badanego materiału o masie 25 g i dozowano kwas siarkowy o stężeniu początkowym 87 g/dm³. Czas rozkładu minerałów węglanowych wynosił 60 minut. Zawiesinę po ługowaniu sączono, a przesącz rozcieńczono w stosunku 1:10 i pobrano z niego 10 cm³ roztworu do analizy. Do roztworu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia o pH=5,5 dodano pobrany roztwór do analizy, a następnie miareczkowano mianowanym roztworem NaOH do wartości pH=5,5. Z objętości dodanej zasady obliczono końcowe stężenie kwasu. Z różnicy stężeń kwasu siarkowego, początkowego (87 g/dm³) i końcowego, oraz masy naważki obliczono zawartość składników węglanowych, jako ilość czystego kwasu siarkowego konieczna do 100%-ego rozkładu węglanów.

Dla badanych próbek rudy miedzi z ZWR Rudna zawartość węglanów wynosi odpowiednio: dla próbki 1 $z_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}} = 155$ g H₂SO₄/kg suchej masy oraz dla próbki 2, $z_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}} = 175$ g H₂SO₄/kg suchej masy (tabela 9.1). Na podstawie $z_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}}$ wyznaczono ilość stosowanego stężonego 95% kwasu siarkowego potrzebnego do uzyskania odpowiedniego stopnia rozkładu węglanów.

Określenie koniecznej ilości kwasu oraz chemiczna obróbka wybranych produktów wzbogacania były wykonane zgodnie z powyższą metodyką. Do naważki badanego produktu dodano wody destylowanej, a następnie dozowano wyliczoną ilość stężonego kwasu siarkowego. Stosunek fazy stałej do ciekłej wynosił 1:6.

10.4. Metodyka analiz chemicznych i mineralogicznych

Wszystkie produkty wzbogacania suszono w temperaturze 110°C, ważono i przygotowano do analiz chemicznych, w których oznaczano zawartość miedzi. Produkty z wybranych eksperymentów poddano analizie mineralogicznej określającej występujące w nich minerały kruszcowe. Analiza chemiczna otrzymanych produktów wzbogacania została wykonana w certyfikowanym laboratorium badawczym firmy KGHM CBJ Sp. z o.o. (Centrum Badania Jakości) Oznaczanie zawartości miedzi wykonano metodą miareczkowania jodometrycznego.

Metoda ta charakteryzuje określoną dokładność, zależną od zawartości miedzi. Wyniki oznaczeń mogą się różnić: o $\pm 0,06\%$ dla nadawy, o $\pm 0,3\%$ dla koncentratu i o $\pm 0,03\%$ dla odpadu.

Analizy mineralogiczne wraz z preparatyką próbek analitycznych, zostały wykonane w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego przez d-ra Antoniego Muszera. Celem tych analiz było określenie ilościowego rozkładu minerałów kruszcowych oraz analiza uwolnienia minerałów kruszcowych w badanych produktach.

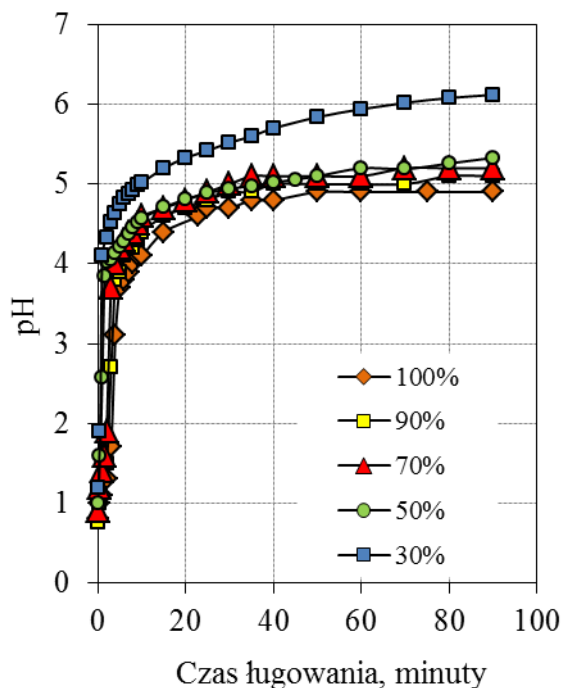
Badania mineralogiczne wykonywano standardową metodą za pomocą optycznego mikroskopu mineralogicznego. Analizom poddano produkty tylko wybranych eksperymentów. Dla zapewnienia odpowiedniej dokładności analiz, każda próbka skierowanego do analizy produktu była rozsiewana na sitach 0,100, 0,075 i 0,040 mm; w jednej z serii analiz dodatkowo odsiewano próbki także na sicie 0,020 mm. Z otrzymanych z każdej próbki, czterech (lub pięciu) klas ziarnowych sporządzano oddzielne preparaty mikroskopowe i oznaczano ich składy mineralne, które były na koniec zbilansowane z uwzględnieniem określonych wagowo wychodów klas ziarnowych badanego produktu. Ilość produktów z poszczególnych wybranych eksperymentów kierowanych do oznaczeń mineralogicznych zredukowano, łącząc odpowiednio wybrane produkty z zachowaniem proporcji wagowych. Konieczność redukcji ilości próbek kierowanych do analiz mineralogicznych wynikała głównie z pracochłonności analiz i ograniczonych możliwości finansowych.

11. Omówienie wyników

11.1. Badania kinetyki roztwarzania węglanów

W pierwszym etapie badań wykonano testy ługowania nieutleniającego rudy miedzi (próbka 1) przy różnych stopniach rozkładu minerałów węglanowych. Celem tego etapu było określenie podatności składników rudy na nieutleniające ługowanie kwasem siarkowym i zebranie danych o przebiegu procesu ługowania w czasie, możliwości jego regulowania oraz wielkości zużycia kwasu siarkowego. W tej serii badań, ługowany materiał nie był flotowany, a uzyskane wyniki posłużyły do analizy kinetyki procesu ługowania i oceny możliwości jego regulowania. Badania kinetyki ługowania nieutleniającego polegały na monitorowaniu pH oraz potencjału oksydacyjno-redukcyjnego czyli redox (E_h) ługowanej zawiesiny w czasie, po wprowadzeniu określonej ilości kwasu siarkowego. Za początek ługowania uznano moment zakończenia dozowania kwasu siarkowego do zawiesiny.

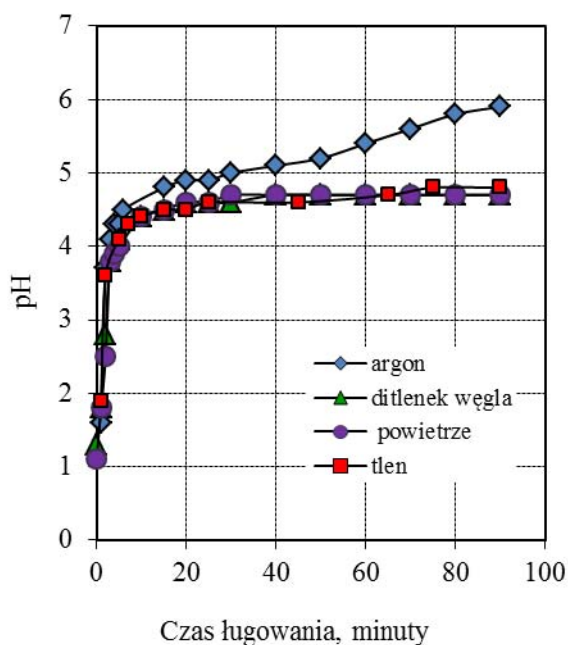
Koniec procesu ługowania następuje po całkowitym zużyciu kwasu siarkowego, o czym świadczą stabilne, lub nieznacznie zmieniające się wartości pH i E_h wynikające z nasycenia roztworu CO_2 . Badania wykonano dla różnych stopni rozkładu minerałów węglanowych wynoszących: 100, 90, 70, 50 i 30%. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy kinetyki ługowania, stanowiące interpretację graficzną wpływu czasu ługowania kwasem siarkowym na zmiany pH zawiesiny (rys. 11.1.1).



Rys. 11.1.1. Kinetyka nieutleniającego ługowania rudy miedzi dla różnych stopni rozkładu minerałów węglanowych (100, 90, 70, 50, 30%)

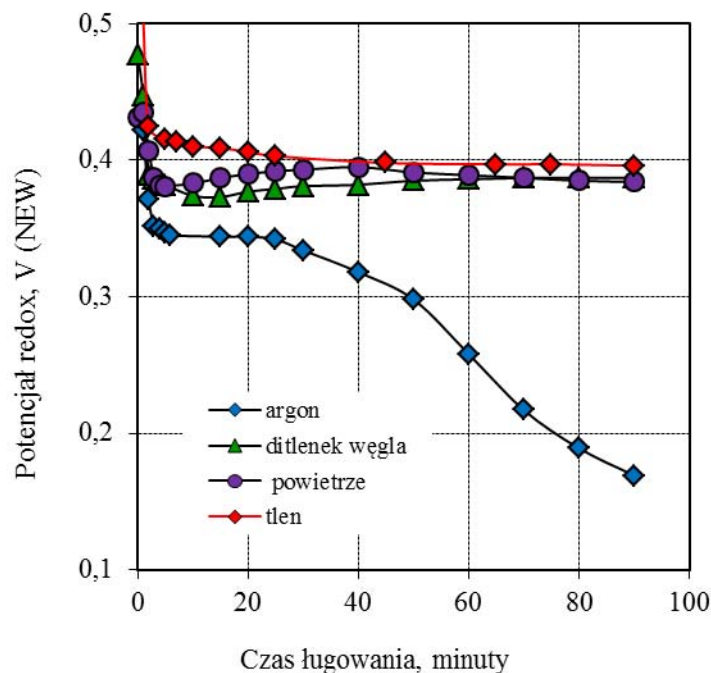
Przebieg rozkładu minerałów węglanowych wskazuje, że po dodaniu kwasu siarkowego pH zawiesiny wynosi około 1. W początkowym etapie tego procesu pH wzrasta do poziomu powyżej 4, w ciągu kilku minut. Następuje bardzo szybkie zużycie dodawanego kwasu, a pod koniec ługowania pH wynosi około 5, co wskazuje na praktyczne całkowite zużycie H_2SO_4 . Osiągnięcie wartości pH 5 w procesie ługowania, najszybciej zaobserwowano dla 30% rozkładu minerałów węglanowych - już po 9 minutach rozkładu. Dla 70% stopnia rozkładu wartość pH 5 osiągnięto po 25 minutach, a dla 90% pożądaną wartość pH osiągnięto po 50 minutach. Ze wzrostem stopnia rozkładu minerałów węglanowych, rośnie początkowa szybkość reakcji, jednak czas ich rozkładu wydłuża się. Na podstawie otrzymanych wyników, ze względów technologicznych oraz wcześniejszych doświadczeń, opisanych przez innych autorów, uznano jako optymalny dla flotacji, 70% stopień rozkładu minerałów węglanowych.

W dalszej części eksperymentów dokonano oceny wpływu warunków redox na przebieg ługowania rudy miedzi, którą także była próbka 1. Zawiesinę poddaną ługowaniu przedmuchiwano różnymi gazami, przed podaniem kwasu w trakcie trwania procesu. Wyniki tych pomiarów pokazano na rys. 11.1.2. W obecności wybranych gazów (argon, ditlenek węgla, powietrze i tlen) prowadzono ługowanie przy zastosowaniu 70% stopnia rozkładu minerałów węglanowych. Końcowe wartości pH zawiesiny są efektem nasycenia roztworu ditlenkiem węgla. Zauważono, że wprowadzenie do układu czystego argonu spowodowało wzrost wartości pH ługowanej zawiesiny, ze względu na usunięcie kwasotwórczego CO_2 z roztworu.



Rys. 11.1.2. Kinetyka nieutleniającego ługowania rudy miedzi dla 70% rozkładu minerałów węglanowych w obecności argonu, ditlenku węgla, powietrza i tlenu

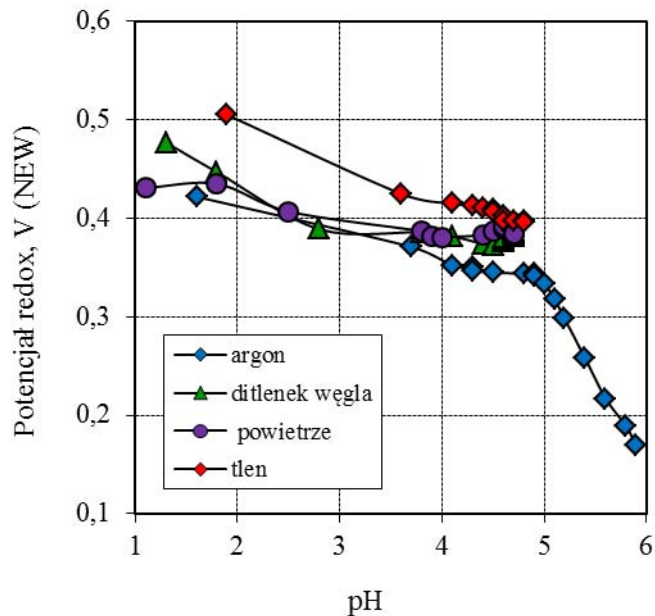
Zmiany potencjału redox podczas procesu nieutleniającego ługowania, określono za pomocą kombinowanej elektrody redox wraz z układem odniesienia Ag/AgCl. W wyniku rozkładu minerałów węglanowych następuje wyraźny spadek potencjału redox ługowanej zawiesiny (rys. 11.1.3). Jest on wynikiem nasycenia roztworu ditlenkiem węgla. Największe obniżenie potencjału redox, od około +0,40 V do wartości +0,17 V, zaobserwowano podczas przedmuchiwania zawiesiny argonem.



Rys. 11.1.3. Zależność potencjału redox od czasu ługowania dla 70% rozkładu minerałów węglanowych w obecności gazów (argon, ditlenek węgla, powietrze i tlen)

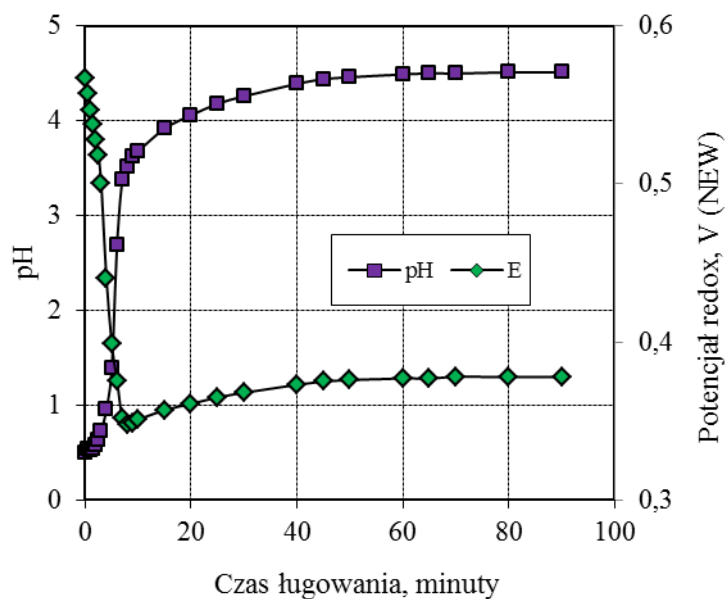
Można przypuszczać, że spadek potencjału redox podczas ługowania rudy w obecności czystego argonu prawdopodobnie spowodowany jest usunięciem tlenu z ługowanej zawiesiny.

Wpływ zastosowanych gazów: powietrza atmosferycznego, argonu, ditlenku węgla i tlenu na przebieg procesu ługowania przedstawiono także na rys. 11.1.4, na którym pokazano zależność potencjału redox od wartości pH. Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno przy użyciu ditlenku węgla jak i powietrza, proces ługowania przebiega w zakresie potencjału redox od 0,48 V do 0,37 V, natomiast z zastosowaniem argonu, potencjał waha się w granicach od 0,40 V do 0,17 V. Można zatem przypuszczać, że obniżenie potencjału redox obserwowane podczas nieutleniającego ługowania rudy miedzi za pomocą kwasu siarkowego prawdopodobnie zabezpiecza minerały siarczkowe przed utlenianiem.



Rys. 11.1.4. Zależność potencjału redox od pH dla różnych gazów podczas procesu ługowania nieutleniającego

Na rys. 11.1.5 pokazano krzywe zależności pH i potencjału redox od czasu ługowania nieutleniającego.

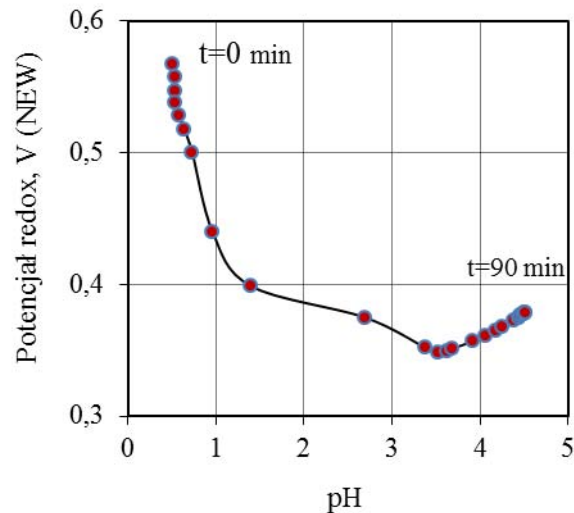


Rys. 11.1.5. Zależności pH i potencjału redox od czasu ługowania

Analiza kinetyki reakcji wskazuje, że w początkowym etapie procesu rozkładu minerałów węglanowych następuje gwałtowny wzrost pH oraz spadek potencjału redox. Obecność dużej ilości wydzielającego się dwutlenku węgla, wskazuje na nieutleniające warunki w trakcie chemicznej obróbki rudy miedzi. Wartości E_h oraz pH pozwalają określić przebieg reakcji oraz monitorować proces kwaśnego ługowania nieutleniającego. Wzrost pH zawiesiny odpo-

wiada wyraźne obniżeniu wartości potencjału redox o około 0,2 V. Prawdopodobnie takie warunki gwarantują stabilność chemiczną minerałów siarczkowych obecnych w rudzie miedzi i mogą wpływać na późniejszą flotację.

Na podstawie diagramów elektrochemicznych E_h -pH, dyskutowanych w dalszej części rozprawy oraz otrzymanych wyników, można przypuszczać, że w trakcie ługowania, minerały siarczkowe występują w obszarze odporności, w którym nie zachodzą żadne reakcje elektrochemiczne, ani redukcji, ani utlenienia.



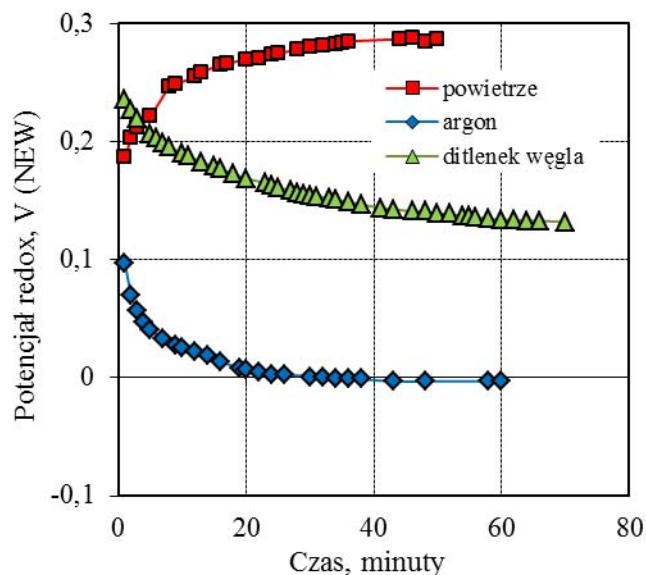
Rys. 11.1.6. Zależności pH i potencjału redox od czasu ługowania

Na rys. 11.1.6 przedstawiono w postaci jednej krzywej dane z rys. 11.1.5 w formie zależności potencjał redox - pH. W początkowym etapie procesu roztwarzania minerałów węglanowych zmiana E_h jest wynikiem zmiany pH. Z chwilą braku warstwy piany tworzonej przez CO_2 na powierzchni ługowanej zawiesiny, zmiany potencjału redox wynikają z dostępu tlenu do zawiesiny. Proces ługowania nieutleniającego może być zatem monitorowany zarówno pomiarami pH jak i potencjałem redox.

11.2. Wpływ rodzaju gazu na potencjał redox i pH zawiesiny flotacyjnej

Rodzaj gazu wprowadzanego do układu flotacyjnego jest istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji fizykochemicznych towarzyszących procesowi flotacji. Do opisywanych eksperymentów flotacyjnych wybrano gazy, które mogą istotnie wpływać na proces utleniania minerałów siarczkowych oraz te, które są obojętne chemicznie. Gazy te stosowano w celu oceny wpływu ich obecności w zawieszynie na przebieg procesu wzbogacania. W ramach IV serii eksperymentów, opisanych w dalszej części rozprawy (próbka 2 badanej rudy) wykonano pomiary potencjału redox zawiesiny flotacyjnej. W ramach opisywanych w tym

rozdziale eksperymentów nie wykonano doświadczeń flotacyjnych. Na rys. 11.2.1 przedstawiono zależność potencjału redox od czasu barbotażu dla zawiesiny przedmuchiwanej ditlenkiem węgla i argonem oraz porównawczo powietrzem atmosferycznym. Na podstawie otrzymanych wyników przyjęto, jako optymalny czas przedmuchiwania, przed procesem flotacji dla poszczególnych gazów, wynoszący 30 minut.



Rys. 11.2.1. Wpływ przedmuchiwania ditlenkiem węgla, argonem oraz powietrzem na potencjał redox zawiesiny flotacyjnej rudy miedzi

W trakcie przedmuchiwania zawiesiny gazami nie monitorowano pH, wartość tą zmierzono pod koniec barbotażu. Do porównania potencjału redox, wyłącznie dla końcowego pomiaru E_h i pH, założono stałą wartość pH, natomiast E_h przeliczono z równania Nernsta uwzględniając nachylenie prostej dla reakcji jednoelektronowych wynoszące 59 mV na jednostkę pH. Na podstawie danych z rys. 11.2.1 można ocenić wpływ poszczególnych gazów na potencjał redox zawiesiny. Przedmuchiując zawiesinę powietrzem uzyskano wyższy potencjał redox ($E_h=0,27$ V przy pH 7,6), niż dla ditlenku węgla ($E_h=0,22$ V przy pH 7,6). Przedmuchiując zawiesinę argonem, uzyskano najniższy potencjał redox ($E_h= -0,03$ V przy pH 7,6).

W eksperymentach, w których gazem wprowadzanym do układu był argon, zawiesinę przedmuchiwano tym gazem w celu usunięcia z niej tlenu. Brak tlenu w zawiesinie przejawiał się stabilizacją jej potencjału redox. Wyniki te pokazują zatem, że możliwa jest elektrochemiczna kontrola flotacji przez zastosowanie odpowiedniego gazu (utleniającego, obojętnego, redukującego).

11.3. Eksperymenty flotacyjne z zastosowaniem chemicznej obróbki koncentratu z flotacji głównej (seria I eksperymentów)

Seria eksperymentów opisana w tym rozdziale obejmowała flotacje próbki 1, prowadzone według metodyki opisanej na rys. 10.1.1a i 10.1.1b, która polegała na wykonaniu operacji flotacji głównej, z której wydzielony koncentrat był poddawany frakcjonowanej flotacji czyszczącej (doświadczenie standardowe). Wyniki tego doświadczenia porównano z wynikami analogicznego eksperymentu frakcjonowanej flotacji czyszczącej koncentratu z flotacji głównej, ale po jego nieutleniającym ługowaniu. W tabelach 11.3.1 i 11.3.2 zestawiono wyniki odpowiednio, flotacji standardowej (porównawczej) dla materiału nieługowanego oraz flotacji z ługowanym koncentratem flotacji głównej.

Tabela 11.3.1. Wyniki standardowej flotacji rudy miedzi z frakcjonowanym czyszczeniem koncentratu flotacji głównej (rys. 10.1.1a)

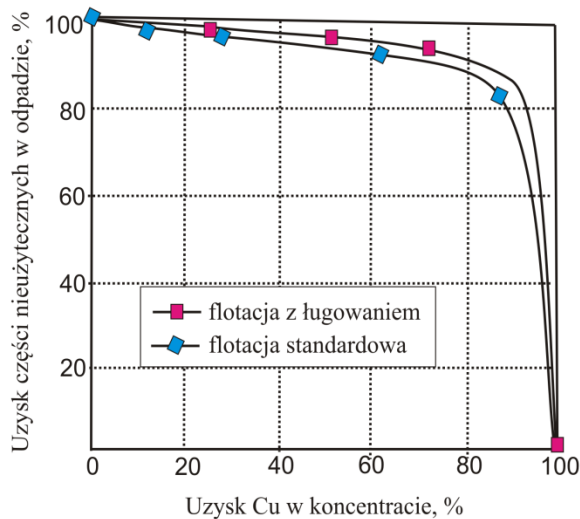
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
SK-1	1,27	15,54	15,54	12,03	12,03	98,91
SK-2	1,66	15,87	15,73	16,05	28,08	97,49
SK-3	4,31	12,95	14,08	33,95	62,03	93,68
SK-4	10,44	4,16	8,22	26,45	88,47	83,50
Odpad	82,32	0,23	1,64	11,53	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,64		100,00		
Nadawa oznaczona		1,63				

Tabela 11.3.2. Pełny bilans flotacji z frakcjonowanym czyszczeniem koncentratu flotacji głównej po jego chemicznej obróbce (rys. 10.1.1b)

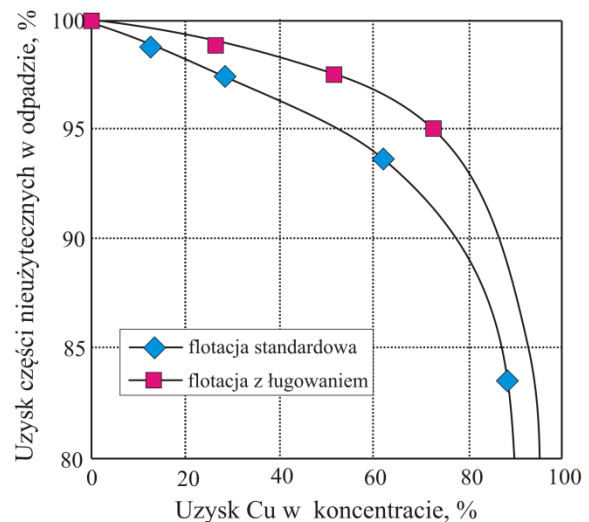
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	1,41	31,04	31,04	25,85	25,85	99,01
ŁK-2	1,89	22,84	26,35	25,44	51,29	97,53
ŁK-3	2,72	12,90	20,27	20,71	72,00	95,12
ŁK-4	10,13	2,78	9,30	16,62	88,62	85,10
Odpad	83,85	0,23	1,69	11,38	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,69		100,00		

Jak widać z danych w tabelach 11.3.1 i 11.3.2, kwaśne ługowanie spowodowało wyraźny wzrost zawartości miedzi w pierwszych frakcjach koncentratu przy równoczesnym wzro-

ście uzysku miedzi w tych koncentratkach w stosunku do materiału nieługowanego. Z tabel tych także widać, że zawartość miedzi w koncentracie z flotacji głównej (przed jego rozfrakcjonowaniem), w wyniku ługowania wzrosła o ponad 1%. Wzrost zawartości miedzi w materiale po ługowaniu, związany jest z powstaniem rozpuszczalnego w wodzie siarczanu magnezu, w wyniku reakcji dolomitu z kwasem siarkowym. Ubytek masy w wyniku odmycia rozpuszczalnego $MgSO_4$, jest w znacznym stopniu kompensowany przyrostem masy w produkcie ługowania, w wyniku powstawania nierozpuszczalnego (lub słabo rozpuszczalnego) w wodzie gipsu. Efekty ługowania koncentratu widoczne są na rysunkach od 11.3.1 i 11.3.2, na których pokazano interpretację graficzną pełnych wyników całych eksperymentów flotacyjnych w postaci krzywych wzbogacania Fuerstenaaua.

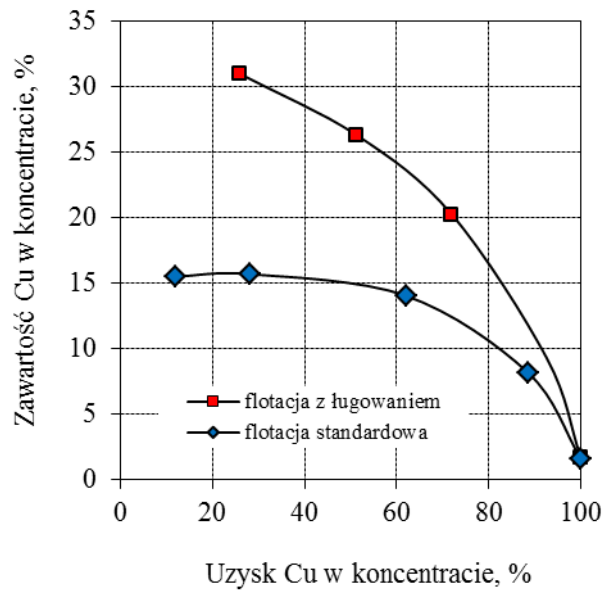


Rys. 11.3.1. Krzywe wzbogacania dla flotacji standardowej i flotacji z ługowaniem koncentratem flotacji głównej (rys. 10.1.1a i b)

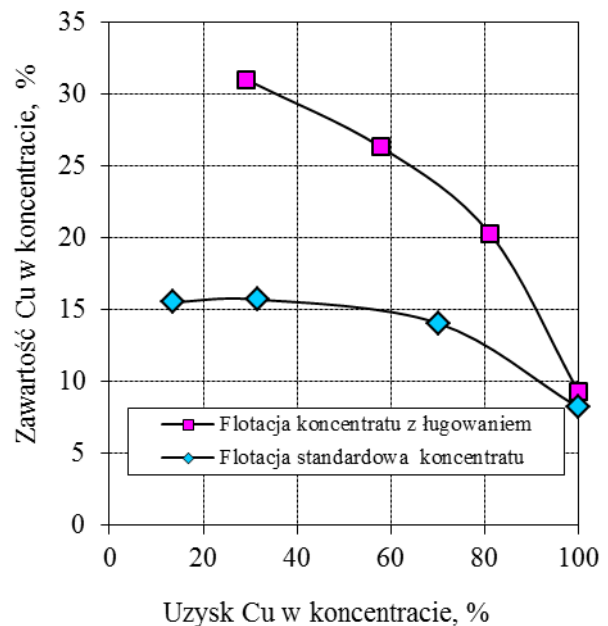
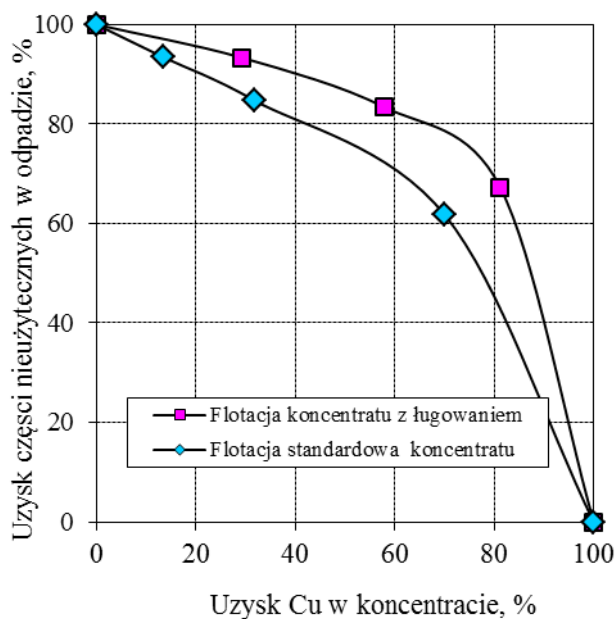


Rys. 11.3.2. Fragment krzywych wzbogacania z rys. 11.3.1.

Przebieg krzywych z pełnych eksperymentów wskazuje, że w wyniku ługowania koncentratu cały proces charakteryzuje się wyższą wzbogalnością. Efekt ługowania jest wyraźnie widoczny przy porównaniu wyników obu tych eksperymentów na krzywych Halbicha pokazanych na rys. 11.3.3. Z krzywych tych można odczytać, że przy uzysku miedzi w koncentracie, wynoszącym 70%, dla flotacji z ługowaniem koncentratu, obserwuje się wzrost zawartości o około 8%, lub przy stałej zawartości Cu w koncentracie wynoszącym 15%, wzrost jej uzysku w koncentracie ługowanym można szacować na ponad 30%.



Rys. 11.3.3. Krzywe wzbogacania rudy z ługowanym i nieługowanym koncentratem flotacji głównej w postaci zależności zawartości miedzi w koncentracie od jej uzysku w koncentracie



Rys. 11.3.4. Krzywe wzbogacania koncentratu flotacji głównej dla eksperymentu standardowego i eksperymentu flotacji z ługowaniem

Rys. 11.3.5. Krzywe wzbogacania jak na rys. 11.3.4. w układzie uzysk-zawartość

Efekt ługowania jest wyraźniej widoczny i bardziej jednoznaczny, gdy wykreślimy krzywe wzbogacania dla samej tylko flotacji czyszczącej koncentratu z flotacji głównej, jak to pokazano na rys. 11.3.4 i 11.3.5.

Można przypuszczać, że obserwowany w tej serii eksperymentów wyraźny efekt podwyższenia wzbogalności, zwłaszcza wzrostu jakości koncentratu, w trakcie operacji czysz-

czącej ługowanego koncentratu flotacji głównej, jest wynikiem znaczącego uwolnienia minerałów kruszczowych ze zrostów węglanowych oraz większej zawartości minerałów kruszczowych w stosunku do koncentratu nieługowanego. Oba te efekty widoczne są w danych z analiz mineralogicznych w tabelach 11.3.4 i 11.3.5. Nie można też wykluczyć znacznego udziału innych efektów, np. rozkładu bardzo drobnych mułów minerałów węglanowych wynoszonych mechanicznie do produktów pianowych, w intensywnej z zasady flotacji głównej, oraz efektu zmiany proporcji pomiędzy minerałami kruszczowymi w wydzielanym w koncentraty przed i po ich ługowaniu. Jak widać z tabeli 11.3.4, przedstawiającej rozkład procentowy kruszców w obu koncentraty, po ługowaniu wzrósł udział bornitu, chalkopiryty, i chalkozynu kosztem zmniejszenia udziału covellinu, piryty z markasytem, sfalerytu i galeny. W wyniku ługowania zwiększyła się ilość uwolnionych ziarn kruszczowych kosztem wyraźnie zmniejszonej ilości zrostów kruszców z minerałami węglanowymi i ilasto-węglanowymi (tabela 11.3.5). Pomimo wyraźnego przyrostu zawartości wszystkich kruszców, wzrost zawartości miedzi w materiale ługowanym okazał się niewielki.

Tabela 11.3.4. Wyniki analizy mineralogicznej kruszców (udziały w przeliczeniu na 100%) w koncentracie ze standardowej flotacji głównej (SK) i flotacji głównej po ługowaniu (ŁK)

Nazwa próbki	Cu, %	Ilość kruszców, %	Bornit	Chalkozyn + digenit	Chalkopiryt	Covellin	Piryt + markasyt	Sfaleryt	Tennantyt	Galena
SK	8,22	14,70	22,8	37,7	10,6	7,3	12,3	5,5	1,2	2,6
ŁK	9,30	20,13	25,8	40,5	12,5	5,3	10,5	2,2	0,9	2,2

Tabela 11.3.5. Wyniki analizy uwolnienia w koncentracie ze standardowej flotacji głównej (SK) i flotacji głównej po ługowaniu (ŁK)

Nazwa próbki	Cu, %	Ilość kruszców, %	Zrosty z węglanami, %	Zrosty min. ilaste + węglany, %	Zrosty z kwarcem, %	Kruszce w zrostach, %	Kruszce wolne, %
SK	8,22	14,70	11,33	5,72	2,79	19,83	80,17
ŁK	9,30	20,13	1,42	2,52	3,36	7,30	92,70

11.4. Eksperymenty flotacyjne z użyciem różnych gazów (seria II eksperymentów)

Zastosowanie różnych gazów we flotacji może wpłynąć na potencjał redox poprzez zmianę aktywności tlenu w zawieszynie. Wprowadzenie do zawiesziny flotacyjnej inertnego gazu, np. azotu lub argonu powinno spowodować obniżenie stężenia tlenu w zawieszynie, a to powinno przyczynić się do obniżenia potencjału redox oraz może ograniczyć utlenianie minerałów siarczkowych. Zjawiska te wpływają zatem na przebieg adsorpcji kolektorów na wybranych minerałach. Użycie różnych faz gazowych w eksperymentach flotacyjnych prakty-

kowane jest w badaniach mających na celu wyjaśnienie wpływu potencjału redox zawiesiny na selektywność flotacji, a także w niektórych procesach przemysłowych flotacji, w których taka kontrola procesu jest niezbędna (Witika i Dobias 1995).

W ramach prezentowanych badań, wykonano serię eksperymentów flotacyjnych z użyciem kolejno argonu, ditlenku węgla i tlenu jako fazy gazowej we flotacji. Eksperymenty wykonywano zgodnie z metodyką opisaną na rys. 10.1.1. w rozdz. 10.1. W trakcie opisywanych eksperymentów wymienione gazy stosowano we wszystkich operacjach składających się na dane doświadczenie, tzn. we flotacji głównej i frakcjonowanej czyszczącej. Gazy te były stosowane w eksperymentach celem zbadania wpływu warunków redox na przebieg zarówno procesu flotacji i jak i ługowania. Wyniki tej serii doświadczeń porównano z wynikami analogicznie wykonanych eksperymentów z użyciem powietrza atmosferycznego jako fazy gazowej we flotacji, opisanych w rozdz. 11.3.

W tabelach od 11.4.1 do 11.4.5 zestawiono bilanse samej flotacji czyszczącej, w których koncentrat z flotacji głównej poddano frakcjonowaniu. W ostatnim wierszu każdej z tabel zamieszczono wskaźniki rzeczywiste dotyczące odpadu z flotacji głównej w każdym eksperymencie – wychód, zawartość miedzi i jej uzysk w tym odpadzie. Te rzeczywiste wskaźniki, dotyczące odpadów końcowych pozwalają wyliczyć rzeczywiste wskaźniki koncentratu głównego, którego wychód w wymienionych tabelach wynosi 100%. Taki sposób prezentacji bilansów tej serii eksperymentów wynika z faktu, że operacji ługowania poddawano jedynie koncentraty flotacji głównych, a zatem, głównych porównań wpływu ługowania, można dokonać porównując tylko przebieg frakcjonowanej flotacji czyszczącej.

Na rysunkach od 11.4.1 do 11.4.6, pokazano krzywe wzbogacania Fuerstenaua oraz Halbicha wykreślone na podstawie bilansów w tabelach od 11.4.1 do 11.4.5. Na rys. 11.4.7 oraz na rys. 11.4.8 zebrano na jednym wykresie krzywe Fuerstenaua z poszczególnych eksperymentów flotacji z wszystkimi użytymi gazami, odpowiednio bez ługowania i z ługowaniem flotowanego koncentratu z flotacji głównej. Na rys. 11.4.7 oraz na rys. 11.4.8 umieszczono także krzywe pokazane w rozdziale 11.3 na rys. 11.3.4, dotyczące flotacji koncentratu z użyciem powietrza atmosferycznego. Na rys. 11.4.9 i 11.4.10 zebrano wszystkie krzywe dla eksperymentów z poszczególnymi gazami, jak na poprzednich rysunkach (11.4.7 i 11.4.8), ale w układzie Halbicha uzysk Cu – zawartość Cu w koncentracie. Na tych ostatnich także umieszczone krzywe dotyczące eksperymentów, w których podawano powietrze, opisanych w rozdz. 11.3.

Pełne wyniki flotacji rudy z uwzględnieniem wszystkich produktów, tzn. frakcji z flotacji czyszczących koncentratu głównego oraz odpadu końcowego z flotacji głównej, zostały pokazane w postaci krzywych Fuerstenaua na rys. 11.4.11 i 11.4.12.

Analizując przebiegi krzywych samej flotacji czyszczącej koncentratu, poddanego chemicznej obróbce i analogicznie materiału bez ługowania z zastosowaniem poszczególnych gazów, można zauważyć, że w przypadku użycia powietrza (rys. 11.3.4 i 11.3.4.5), argonu (rys. 11.4.1 i 11.4.2) i ditlenku węgla (11.4.5 i 11.4.6), ługowanie wpływa jednoznacznie korzystnie na selektywność flotacji. W przypadku użycia tlenu jako fazy gazowej we flotacji, praktycznie nie obserwuje się wpływu ługowania (rys. 11.4.3). Zbiorcze krzywe pokazane na rys. 11.4.7 i 11.4.8 pokazują, że w przypadku materiału nieługowanego nie ma różnic w przebiegu flotacji z użyciem argonu, ditlenku węgla i tlenu, wszystkie one jednakowo wpływają na pogorszenie wzbogacalności w stosunku do flotacji z zastosowaniem powietrza. Na materiał ługowany natomiast, zastosowane gazy wykazują zróżnicowany wpływ. Jak widać z rys. 11.4.8, najkorzystniej na przebieg flotacji wpływa powietrze i nieznacznie gorzej ditlenek węgla. Argon wyraźnie wpływa na pogorszenie selektywności w stosunku do powietrza oraz nieco bardziej ujemny wpływ od argonu, wykazuje tlen.

Porównując opisane efekty na krzywych Halbicha, w przypadku koncentratu ługowanego, widać podobne zróżnicowanie zależności – najgorsze jakości przy stałych uzyskach obserwuje się przy użyciu tlenu i argonu, a najkorzystniejsze przy powietrzu i ditlenku węgla. Inaczej ta kolejność przedstawia się dla krzywych Halbicha dla materiału nieługowanego: powietrze gwarantuje wyższe zawartości Cu w koncentraty przy stałym uzysku, niż ditlenek węgla i argon.

W tej serii eksperymentów, w której do flotacji użyto różne gazy: powietrze, czysty argon, ditlenek węgla i czysty tlen, mierzono pH i wartości potencjału redox. Pomiar te powinny umożliwić ocenę wpływu tych gazów na przebieg reakcji towarzyszących flotacji w warunkach ługowania w stosunku do procesu standardowego. Przedmuchiwanie zawiesiny poszczególnymi gazami, następnie ich użycie jako fazy gazowej we flotacji mogły wpłynąć na pH zawiesiny flotacyjnej, stopień utlenienia powierzchni minerału oraz adsorpcję odczynników flotacyjnych, co w efekcie spowodowało różny przebieg krzywych wzbogacania. We flotacji użyto argonu, jako gazu obojętnego chemicznie, celem usunięcia tlenu z zawiesiny flotacyjnej, co spowodowało obniżenie potencjału redox. Prawdopodobnie tlen jako aktywny chemicznie gaz spowodował podwyższenie potencjału redox i utlenienie powierzchni minerałów, co mogło wpłynąć na pogorszenie flotacji. Wykorzystanie ditlenku węgla nie wpłynęło znacząco na wzbogacanie minerałów siarczkowych.

Tabela 11.4.1. Wyniki standardowej flotacji czyszczącej koncentratu flotacji głównej z użyciem argonu

Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
SK-1	5,53	12,85	12,85	9,93	9,93	94,81
SK-2	9,28	11,50	12,00	14,92	24,85	85,97
SK-3	17,94	9,20	10,47	23,07	47,91	68,43
SK-4	67,26	5,54	7,15	52,09	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	7,15		100,00		
Odpad z flotacji głównej	83,73	0,61		30,50		

Tabela 11.4.2. Bilans flotacji z frakcjonowanym czyszczeniem koncentratu flotacji głównej po jego chemicznej obróbce z użyciem argonu

Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	5,59	22,13	22,13	15,65	15,65	95,27
ŁK-2	7,76	19,46	20,58	19,10	34,74	88,48
ŁK-3	12,10	15,68	18,25	23,98	58,73	77,40
ŁK-4	74,54	4,38	7,91	41,27	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	7,91		100,00		
Odpad z flotacji głównej	85,05	0,66		32,19		

Tabela 11.4.3. Wyniki standardowej flotacji czyszczącej koncentratu flotacji głównej z użyciem tlenu

Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
SK-1	3,72	20,80	20,80	10,85	10,85	96,83
SK-2	7,87	17,82	18,78	19,65	30,50	89,86
SK-3	14,21	13,90	16,09	27,69	58,19	76,68
SK-4	74,20	4,02	7,13	41,81	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	7,13		100,00		
Odpad z flotacji głównej	80,12	0,26		12,81		

Tabela 11.4.4. Bilans flotacji z frakcjonowanym czyszczeniem koncentratu flotacji głównej po jego chemicznej obróbce z użyciem tlenu

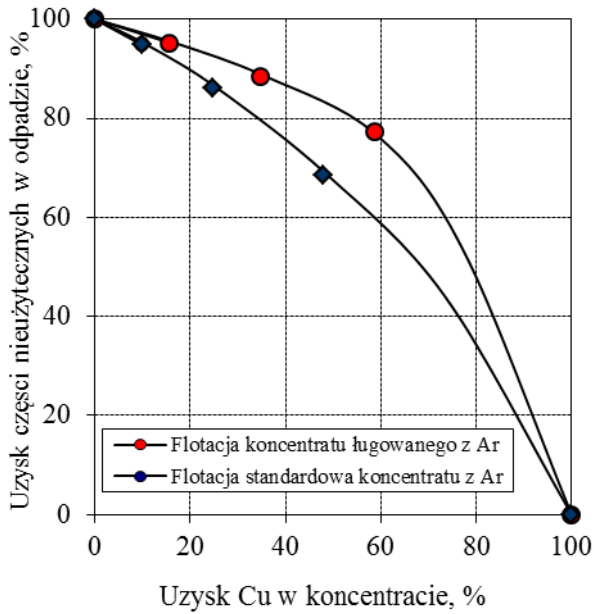
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	10,44	16,48	16,48	22,77	22,77	90,57
ŁK-2	17,70	15,68	15,98	36,73	59,50	74,43
ŁK-3	22,96	9,19	12,93	27,93	87,44	51,88
ŁK-4	48,91	1,94	7,55	12,56	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	7,55		100,00		
Odpad z flotacji głównej	81,19	0,27		13,37		

Tabela 11.4.5. Wyniki standardowej flotacji czyszczącej koncentratu flotacji głównej z użyciem ditlenku węgla

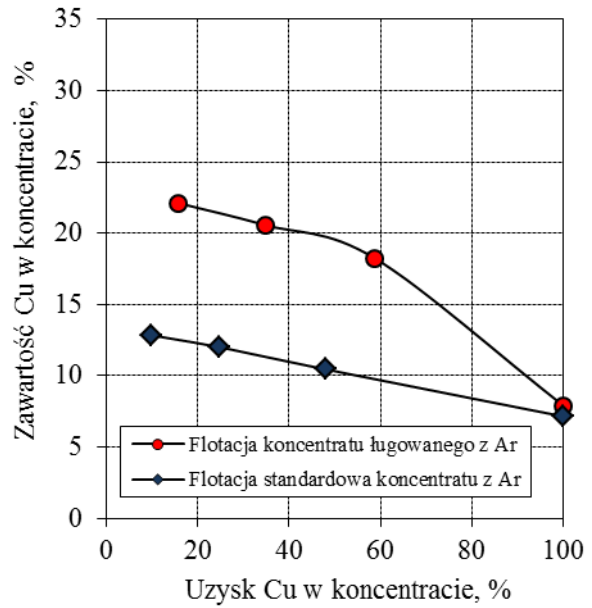
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
SK-1	2,88	15,03	15,03	4,72	4,72	97,31
SK-2	8,97	15,30	15,23	14,97	19,69	88,94
SK-3	18,38	13,02	13,89	26,11	45,81	71,34
SK-4	69,77	7,12	9,17	54,19	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	9,17		100,00		
Odpad z flotacji głównej	84,46	0,40		19,17		

Tabela 11.4.6. Bilans flotacji z frakcjonowanym czyszczeniem koncentratu flotacji głównej po jego chemicznej obróbce z użyciem ditlenku węgla

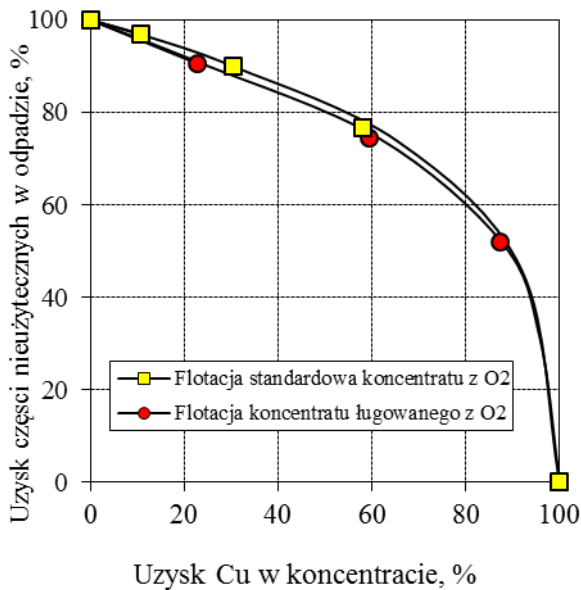
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	3,29	26,68	26,68	9,33	9,33	97,34
ŁK-2	13,16	26,54	26,57	37,14	46,47	86,67
ŁK-3	16,34	18,26	22,43	31,73	78,20	71,93
ŁK-4	67,21	3,05	9,40	21,80	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	9,40		100,00		
Odpad z flotacji głównej	84,41	0,30		14,73		



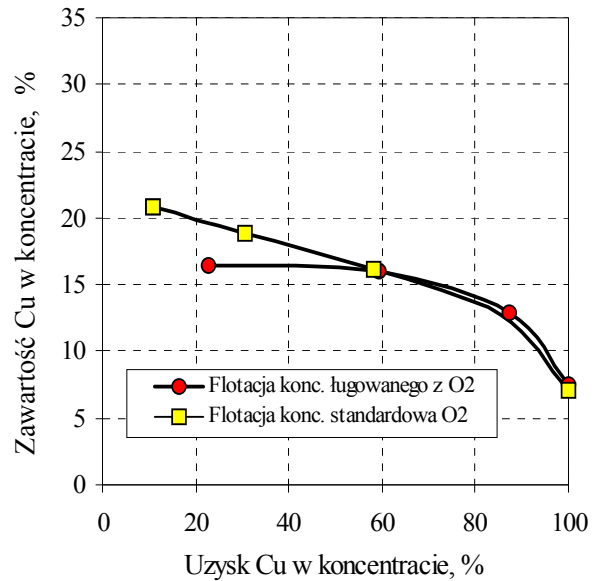
Rys. 11.4.1. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu z argonem



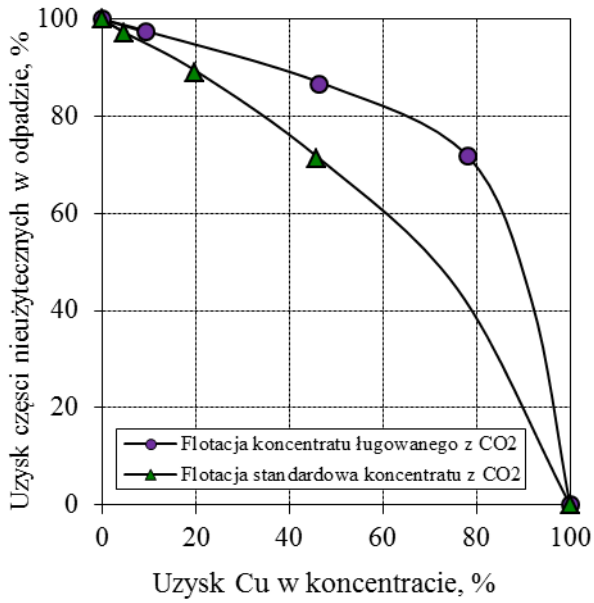
Rys. 11.4.2. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu jak na rys. 11.4.4 w układzie uzysk-zawartość



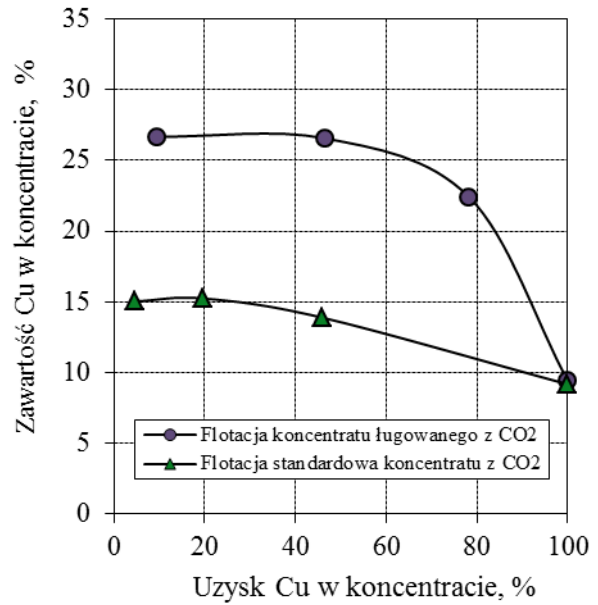
Rys. 11.4.3. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu z tlenem



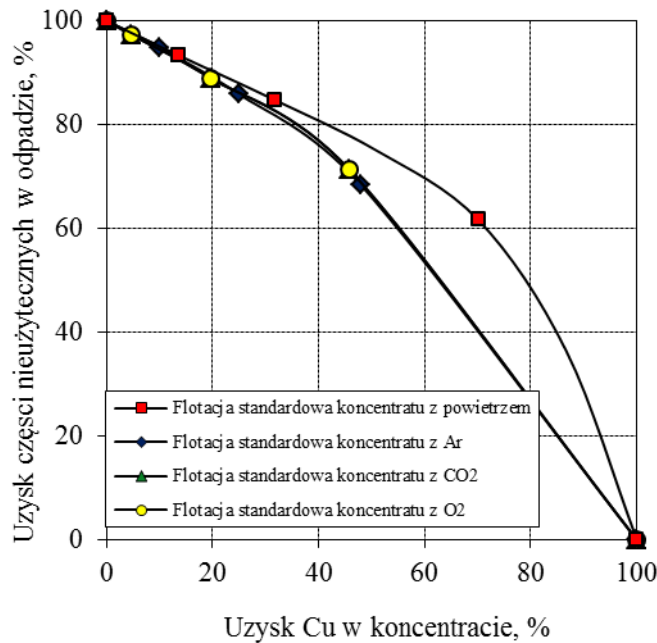
Rys. 11.4.4. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu jak na rys. 11.4.3 w układzie uzysk-zawartość



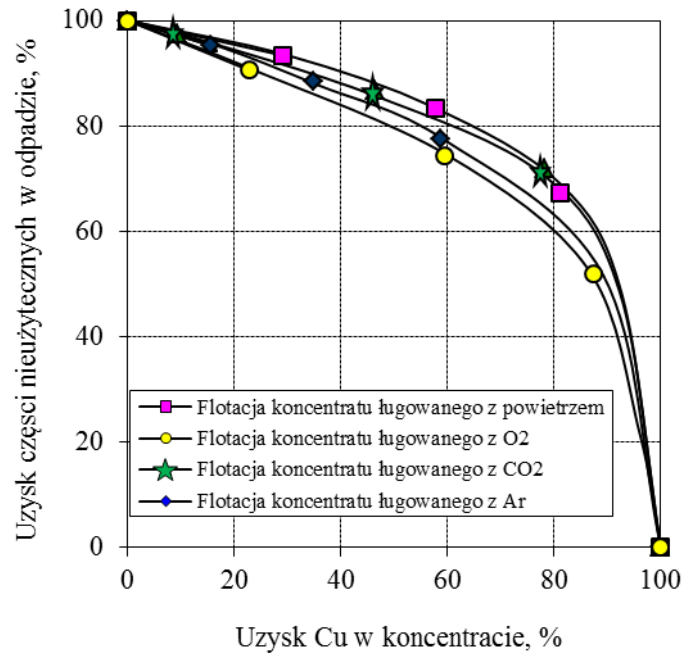
Rys. 11.4.5. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu z ditlenkiem węgla



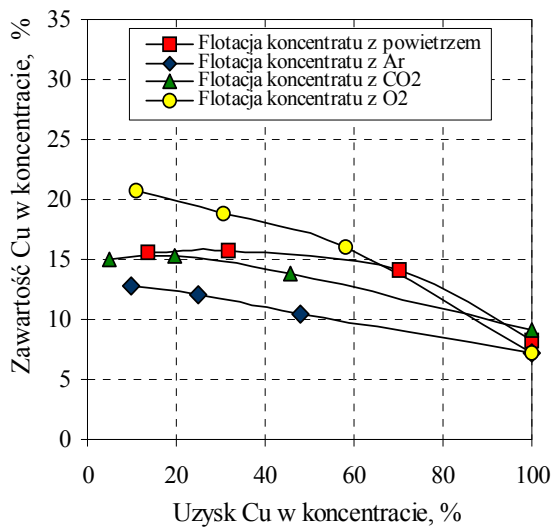
Rys. 11.4.6. Krzywa wzbogacania koncentratu flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu jak na rys. 11.4.5 w układzie uzysk-zawartość



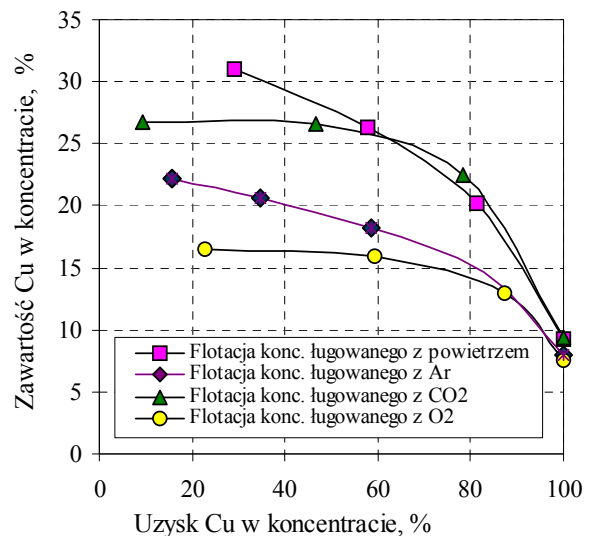
Rys. 11.4.7. Krzywe wzbogacania flotacji czyszczącej koncentratu flotacji głównej w warunkach standardowych (bez jego chemicznej obróbce), z użyciem różnych faz gazowych flotacji



Rys. 11.4.8. Krzywe wzbogacania flotacji czyszczącej koncentratu flotacji głównej po jego chemicznej obróbce, z użyciem różnych faz gazowych flotacji



Rys. 11.4.9. Krzywe wzbogacania koncentratu flotacji standardowej koncentratu, jak na rys. 11.4.7, w układzie uzysk-zawartość



Rys. 11.4.10. Krzywe wzbogacania koncentratu flotacji koncentratu ługowanego, jak na rys. 11.4.8, w układzie uzysk-zawartość

Porównując krzywe na rys. 11.4.7, dotyczące procesu standardowego z użyciem różnych faz gazowych, stwierdzono wyraźne różnice we wzbogalności flotowanego (czyszczonego) koncentratu. Wyraźnie najlepszą wzbogalność gwarantuje proces w warunkach

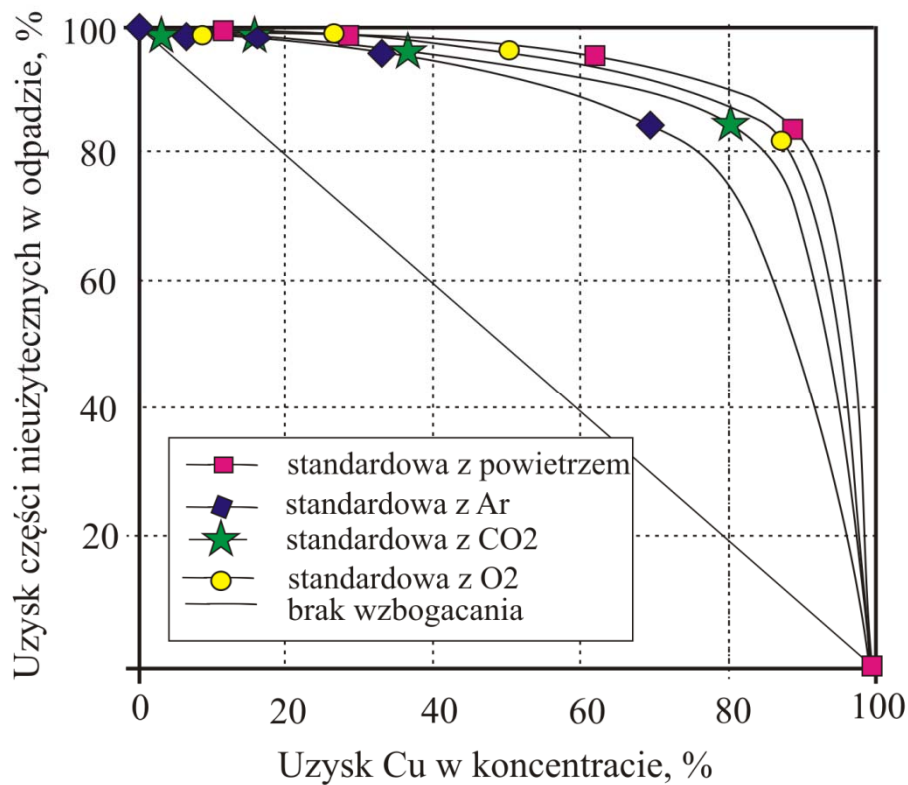
standardowych z użyciem powietrza jako fazy gazowej. Potencjał redox dla tego procesu wyniósł 0,24 V przy pH 7,6. Do porównania potencjału redox dla poszczególnych eksperymentów założono stałą wartość pH. Wartości E_h przeliczono uwzględniając z równania Nernsta nachylenie prostej dla reakcji jednoelektronowych (liczba elektronów biorących udział w reakcji elektronowej wynosi 1) wynoszące 59 mV na jednostkę pH. W tych samych warunkach standardowych, zarówno dla argonu, ditlenku węgla, jak i dla tlenu otrzymano pokrywające się krzywe wzbogacania Fuerstenaua wskazujące na gorszą w stosunku do powietrza wzbogalność w obecności tych trzech gazów. Obserwowano dwukrotne obniżenie potencjału redox 0,11 V przy pH 7,6 oraz pogorszenie wzbogalności miedzi w czyszczeniu koncentratu przy zastosowaniu argonu. Również ujemny wpływ na selektywność flotacji, w stosunku do flotacji z powietrzem, zaobserwowano dla ditlenku węgla, przy którym potencjał redox nieznacznie obniżył się (E_h 0,23 V, pH 7,6). Czysty tlen natomiast spowodował podwyższenie potencjału redox zawiesiny flotacyjnej do 0,28 V przy pH 7,6 i także przyczynił się do obniżenia się wzbogalności procesu.

Porównując krzywe na rys. 11.4.8, można zaobserwować większe zróżnicowanie przebiegu flotacji w eksperymentach po chemicznej obróbce koncentratu. W atmosferze powietrza zaobserwowano wyższą selektywność procesu przy E_h 0,40 V i pH 7,6 w stosunku do procesu standardowego. Nieznaczne pogorszenie wzbogalności materiału ługowanego w stosunku do procesu z użyciem powietrza, następuje przy potencjale około 0,39 V i pH 7,6 z zastosowaniem ditlenku węgla jako flotacyjnej fazy gazowej. Zastosowanie natomiast argonu do flotacji po chemicznej obróbce, spowodowało prawie dwukrotne obniżenie potencjału redox (0,20 V przy pH 7,6) oraz wyraźny spadek wzbogalności. Dla czystego tlenu zastosowanego do flotacji materiału ługowanego, przy E_h 0,43 V i pH 7,6 stwierdzono najgorszą wzbogalność w stosunku do wszystkich pozostałych gazów użytych w tej serii eksperymentów.

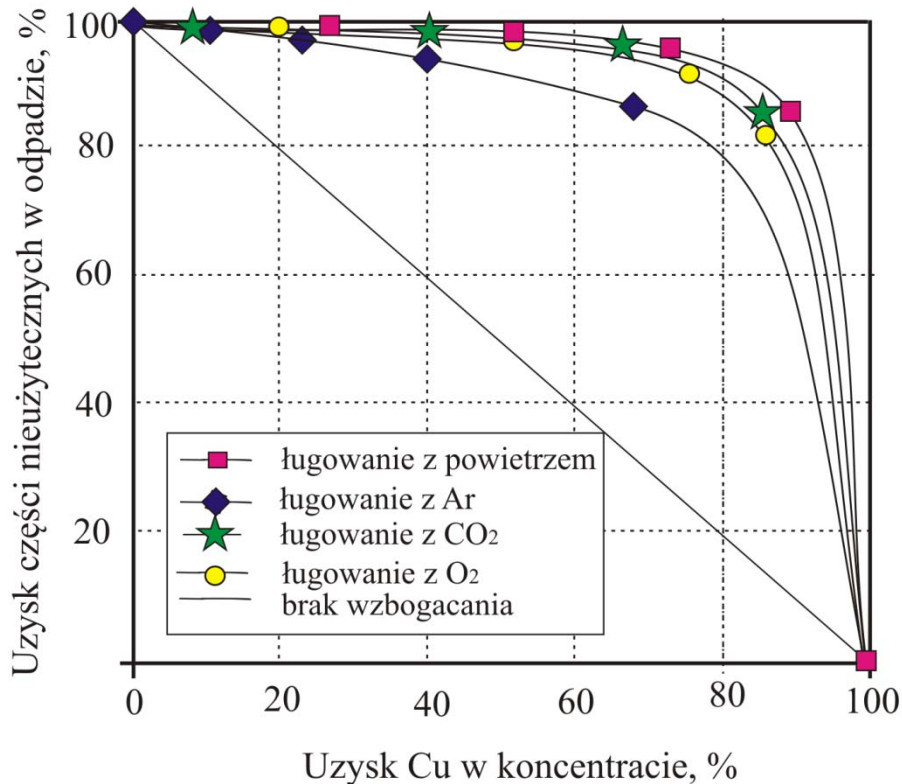
Selektywna flotacja przebiega przy określonych wartościach potencjału redox i pH, dla zbyt niskiego i zbyt wysokiego potencjału następuje pogorszenie wzbogalności. Krzywe wzbogacania dla poszczególnych faz gazowych użytych we flotacji standardowej i flotacji z chemiczną obróbką półproduktu sugerują, że wzbogacanie w obu procesach przebiega najkorzystniej dla powietrza. Zastosowanie argonu i tlenu obniża skuteczność flotacji. Używając odpowiednie gazy (redukujący, obojętny lub utleniający) można regulować proces flotacji, a więc zmieniać jego selektywność.

Na podstawie pełnych bilansów, dla wszystkich produktów wzbogacania, wykreślono krzywe wzbogacania dla poddanego chemicznej obróbce koncentratu z flotacji głównej i porównawczo dla flotacji standardowej. Otrzymane wyniki przedstawiono graficznie na

rys. 11.4.11 i 11.4.12 w postaci krzywych Fuerstenaau. Tak przedstawione wyniki nie odzwierciedlają jednoznacznie opisywanych procesów, gdyż na przebieg krzywych w zdecydowany sposób wpływa wprowadzony do bilansu nieługowany odpad końcowy z flotacji głównej – przez ostatnie punkty z prawej strony wykresu. Skumulowanie wszystkich produktów eksperymentów z nieługowanym odpadem zaciemnia wpływ zastosowanych operacji na przebieg krzywych.



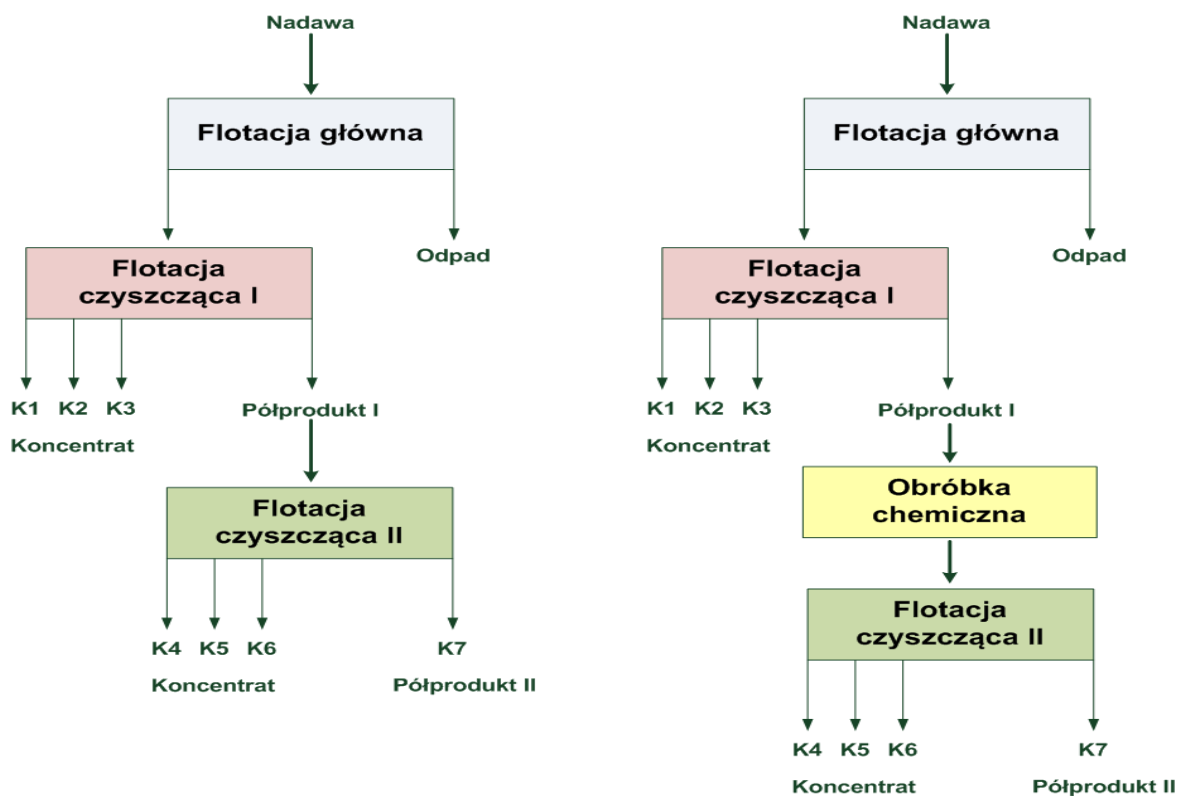
Rys.11.4.11. Krzywe wzbogacania rudy miedzi dla flotacji standardowej z użyciem fazy gazowej flotacji odpowiednio dla: powietrza atmosferycznego, argonu i ditlenku węgla



Rys. 11.4.12. Krzywe wzbogacania rudy miedzi dla flotacji z chemiczną obróbką koncentratu flotacji głównej z użyciem fazy gazowej flotacji odpowiednio dla: powietrza atmosferycznego, argonu i ditlenku węgla

11.5. Eksperymenty flotacyjne z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia (seria III eksperymentów)

Na rys. 11.5.1 (rysunek ten jest powtórzeniem rys. 10.1.1 i 10.1.2 w rozdz. 10.1) pokazano schematy eksperymentów wykonanych w III serii badań z próbką 2 badanej rudy miedzi. Doświadczenia te, obejmujące ługowanie i flotację półproduktu (odpadu z operacji I czyszczenia koncentratu) zaplanowano jako symulujące w pewnym stopniu istniejące rozwiązanie układu w I ciągu technologicznym ZWR Polkowice, wyposażonego w instalację ługowania półproduktu – odpadu z operacji flotacji czyszczącej I.



Rys. 11.5.1. Schematy eksperymentów flotacji standardowej (porównawczej) i flotacji z ługowaniem półproduktu

W tabeli 11.5.1. zestawiono bilans eksperymentu standardowego, w którym po flotacji czyszczącej I półprodukt (odpadu z tej operacji), poddano operacji flotacji czyszczącej II. W tabeli 3.5.2 zestawiono analogiczny bilans eksperymentu, w którym półprodukt (odpad z operacji I czyszczenia) był poddany ługowaniu kwasem siarkowym z założonym stopniem rozkładu minerałów węglanowych wynoszącym 70%. Wyniki obu tych eksperymentów przedstawiono także graficznie w postaci krzywych wzbogacania na rys. 11.5.2 do 11.5.4 oraz na krzywych kinetyki flotacji na rys. 11.5.5.

Jak widać z rys. 11.5.2 do 11.5.4, wprowadzenie operacji ługowania półproduktu wskazuje, w ogólnym bilansie wszystkich operacji, na niewielkie polepszenie wzbogalności w końcowych skumulowanych frakcjach (rys. 11.5.3). Krzywe zarówno w układzie Fuerstenaue jak i Halbicha wskazują na zmienny przebieg procesu. Krzywa kinetyki flotacji natomiast jednoznacznie wskazuje na nieco wyższą skuteczność procesu zbilansowanego razem z operacją czyszczenia półproduktu ługowanego. Jak zatem widać, wpływ ługowania samego półproduktu na przebieg wzbogacania w zbilansowanym w taki sposób eksperymencie, choć wyraźny, to należy oceniać jako względnie niewielki lub mało widoczny, m.in. z powodu wyższej zawartości miedzi w nadawie wyliczonej z bilansu w eksperymencie z ługowaniem

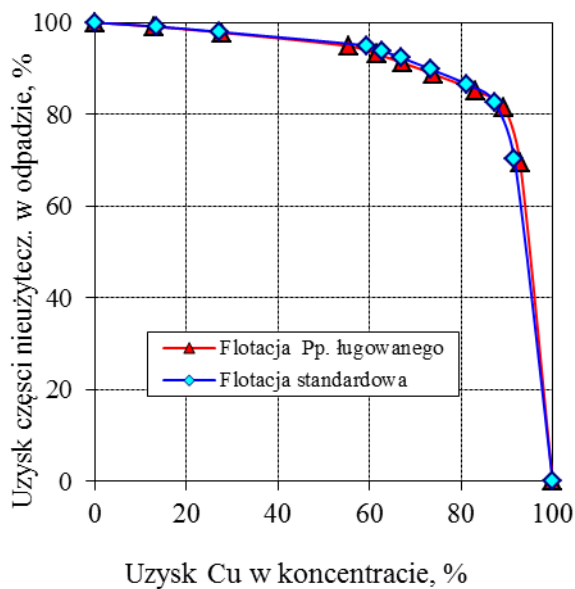
półproduktu (tabela 11.3.2), niż oznaczona nadawa pierwotna w eksperymencie bez ługowania. Wynika to także w dużym stopniu z faktu, że wydzielony półprodukt niesie ze sobą ponad 37% miedzi (uzysk) przy jej niskiej zawartości wynoszącej tylko około 2,0%. Wskaźniki te są bardzo podobne do wskaźników stwierdzanych w rzeczywistym procesie przemysłowym, w którym krążący w obiegu technologicznym odpad operacji I flotacji czyszczącej zawiera przeciętnie 2-3% Cu i niesie z sobą 30-35% miedzi (Łuszczkiewicz i in. 2007). Produkt ten, w opinii technologów jest uważany za bardzo trudno wzbogacalny. Trudną wzbogacalność półproduktu – odpadu flotacji czyszczącej, została potwierdzona także w opisywanych tu eksperymentach III serii doświadczeń.

Tabela 11.5.1. Bilans eksperymentu flotacji standardowej wg schematu na rys. 11.5.1

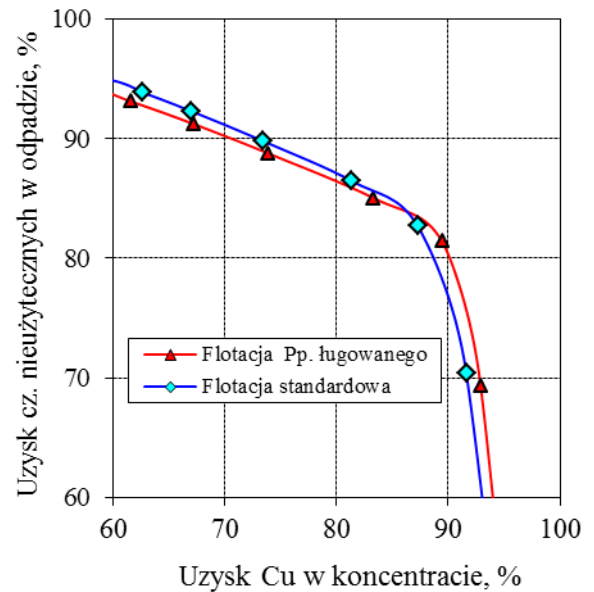
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
K-1	1,11	19,42	19,42	13,67	13,67	99,09
K-2	1,36	15,80	17,43	13,64	27,31	97,93
K-3	3,44	14,65	15,81	32,08	59,39	94,95
SK-5	1,14	4,52	13,99	3,27	62,66	93,85
SK-6	1,60	4,26	12,19	4,33	66,99	92,29
SK-7	2,56	3,94	10,30	6,42	73,41	89,79
SK-8	3,42	3,66	8,75	7,95	81,36	86,45
SK-9	3,80	2,44	7,45	5,90	87,26	82,68
SK-10	12,23	0,56	4,70	4,36	91,62	70,32
O	69,35	0,19	1,57	8,38	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,57		100,00		
Nadawa oznaczona		1,58				

Tabela 11.5.2. Wyniki flotacji z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia

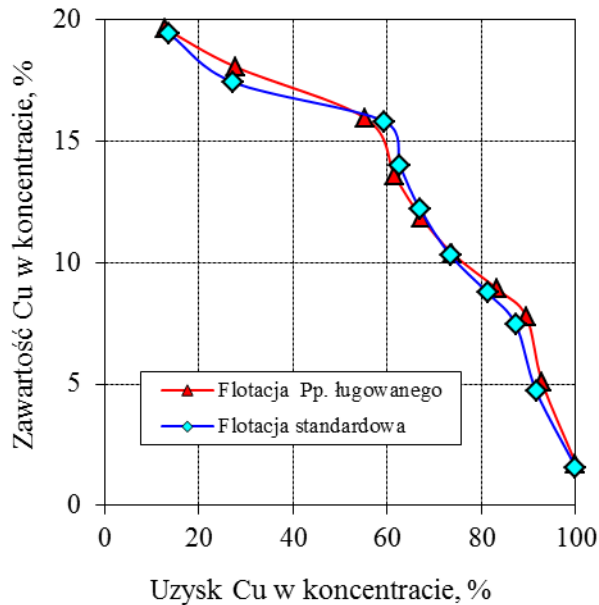
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
K-1	1,14	19,62	19,62	12,88	12,88	99,07
K-2	1,53	16,89	18,05	14,90	27,79	97,78
K-3	3,34	14,25	15,94	27,57	55,36	94,86
ŁK-5	1,84	5,84	13,56	6,23	61,59	93,10
ŁK-6	1,97	4,98	11,84	5,66	67,26	91,19
ŁK-7	2,49	4,57	10,37	6,59	73,85	88,77
ŁK-8	3,85	4,25	8,91	9,47	83,32	85,02
ŁK-9	3,68	2,88	7,79	6,14	89,45	81,38
ŁK-10	11,89	0,50	5,06	3,44	92,89	69,34
O	68,26	0,18	1,73	7,11	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,73		100,00		



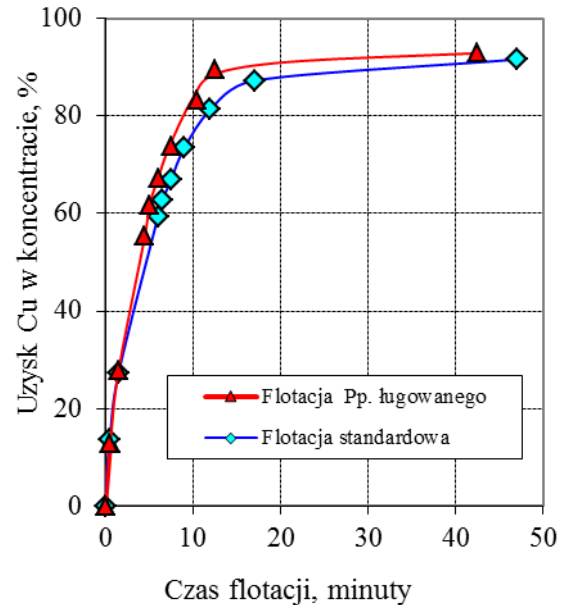
Rys. 11.5.2. Wyniki flotacji standardowej i flotacji z ługowanym półproduktem (Pp), których bilans zestawiono w tabelach 11.5.1 i 11.5.2



Rys. 11.5.3. Powiększony fragment wykresu na rys. 11.5.2



Rys. 11.5.4. Wyniki flotacji standardowej i flotacji z ługowanym półproduktem, jak na rys. 11.5.2, w postaci krzywej uzysk-zawartość



Rys. 11.5.5. Krzywe kinetyki flotacji standardowej i flotacji z ługowanym półproduktem (tabele 11.5.1 i 11.5.2)

Dla dokładniejszej analizy wpływu kwaśnego ługowania, z bilansów w tabelach 11.5.1 i 11.5.2, wybrano frakcje dotyczące samych flotacji czyszczących II i zestawiono w tabelach 11.5.3 (jako flotacja półproduktu standardowa) i 11.5.4 (flotacja półproduktu po jego ługowaniu). Na podstawie obu tych bilansów na rys. 11.5.6 do 11.5.9 wykreślono krzywe wzbogacania półproduktów we flotacji po ługowaniu, które porównano z analogicznymi krzywymi otrzymanymi dla flotacji standardowej półproduktu. Jak widać z przedstawionych w tabelach bilansów, w wyniku ługowania zawartość w nadawie do flotacji zwiększyła się z 2,0% Cu do ponad 2,5% i efekt ługowania, choć niewielki, jest jednak wyraźny. Wskazują na to przebiegi krzywych wzbogacania na rys. 11.5.7 i 11.5.8. O ile w początkowych frakcjach flotacji, pomimo wyższych zawartości Cu i wyższych uzysków krzywe na rys. 11.5.6, się pokrywają, to sumarycznie krzywa wzbogacania nadawy ługowanej obejmująca wszystkie frakcje produktu pianowego przesuwa się w kierunku większej wypukłości. Wskazuje to na nieco lepszą wzbogalność materiału ługowanego i straty metalu w uwzględnionym odpadzie są nieco mniejsze niż we flotacji nadawy nieługowanej. Potwierdzeniem korzystnych zmian wzbogalności w wyniku ługowania są przebiegi krzywych Halbicha (zależność zawartości w koncentracie od uzysku Cu w koncentracie) pokazane na rys. 11.5.8 oraz krzywe kinetyki flotacji (rys. 11.5.9), wskazujące na szybszy proces w przypadku materiału ługowanego. Analizując krzywe na rys. 11.5.6 i 11.5.7, można dyskutować, czy wzbogalności materiału ługowanego

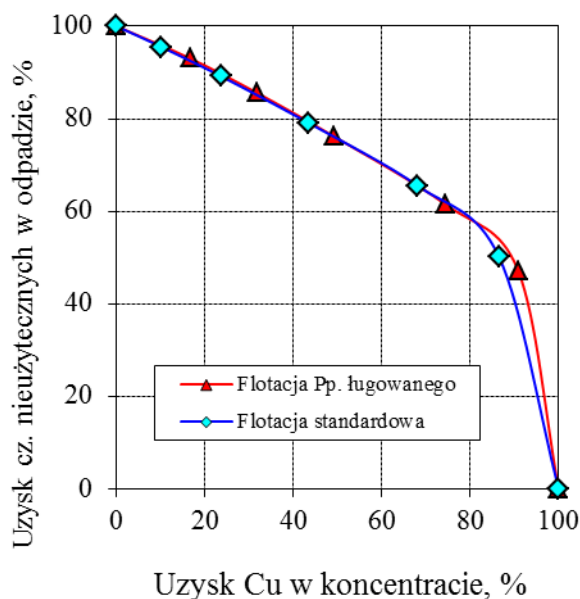
i nieługowanego istotnie się różnią. Jak można zauważyć na krzywej Halbicha (rys. 11.5.8), przebieg procesu przesunął się niemal równolegle na wyższy poziom zawartości, bez wyraźnego efektu wizualnego zmiany wzbogacalności przy zastosowanych proporcjach rys. 11.5.7. Niewątpliwie kształty krzywych Fuerstenaua półproduktu na rys. 11.5.6 i krzywych dla pełnego bilansu na rys. 11.5.2, wskazują na nieznacznie gorszą wzbogacalność samego nieługowanego półproduktu.

Tabela 11.5.3. Bilans oddzielny flotacji czyszczącej standardowej półproduktu według schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.5.1)

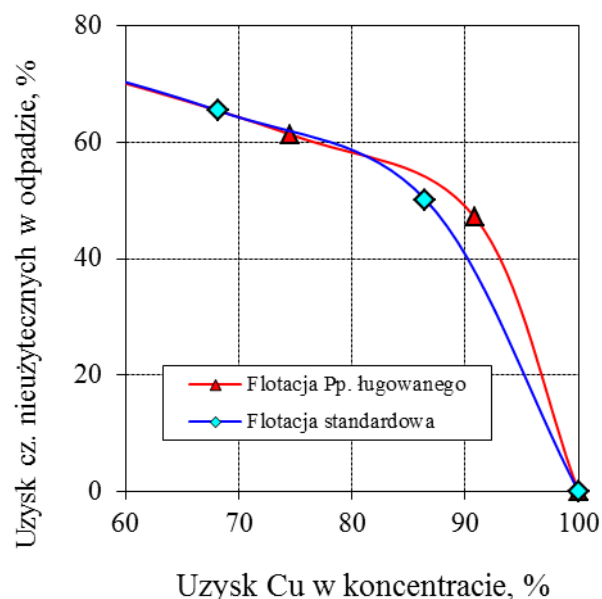
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
SK-5	4,60	4,52	4,52	10,14	10,14	95,52
SK-6	6,46	4,26	4,37	13,44	23,58	89,21
SK-7	10,35	3,94	4,16	19,92	43,50	79,06
SK-8	13,81	3,66	3,96	24,68	68,18	65,48
SK-9	15,36	2,44	3,50	18,30	86,48	50,18
SK-10	49,43	0,56	2,05	13,52	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	2,05		100,00		
Nadawa oznaczona		2,01				

Tabela 11.5.4. Bilans oddzielny flotacji czyszczącej półproduktu po jego ługowaniu według schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.5.2)

Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-5	7,17	5,84	5,84	16,60	16,60	93,07
ŁK-6	7,64	4,98	5,40	15,09	31,70	85,62
ŁK-7	9,69	4,57	5,07	17,56	49,26	76,14
ŁK-8	14,97	4,25	4,76	25,23	74,48	61,43
ŁK-9	14,32	2,88	4,26	16,35	90,84	47,17
ŁK-10	46,21	0,50	2,52	9,16	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	2,52		100,00		
Nadawa oznaczona		2,61				



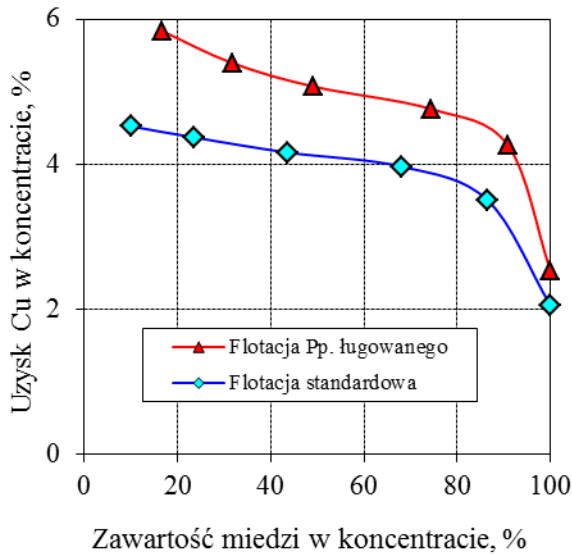
Rys. 11.5.6. Wyniki flotacji czyszczącej standardowej półproduktu (Pp.) i analogicznej flotacji po jego ługowaniu, jak w tabelach 11.5.3 i 11.5.4



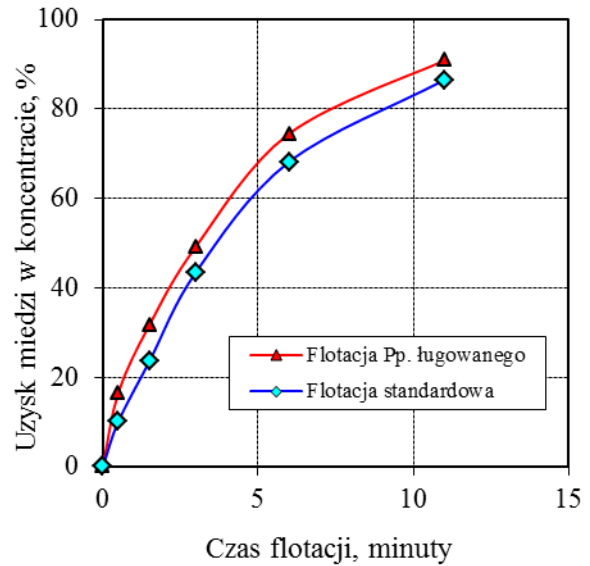
Rys. 11.5.7. Powiększony fragment wykresu krzywej Fuerstenaua z rys. 11.5.6

Analizując wyniki w tabelach 11.5.1 i 11.5.2 nasuwa się pytanie, czy proces ługowania wyraźnie przyczynia się do podwyższenia skuteczności flotacji skoro w uzyskanym odpadzie zawartość Cu zmniejszyła się z poziomu 0,56% we flotacji standardowej do 0,50% po flotacji materiału ługowanego, przy mniejszym wychodzie tego odpadu. Elementem utrudniającym ocenę, jest fakt, że większa zawartość Cu w ługowanej nadawie stymuluje niższe wyliczane uzyski w porównywanych produktach z flotacji nadawy nieługowanej. Odpowiedź na to pytanie daje analiza krzywych Fuerstenaua. Spodziewano się także ją znaleźć w wynikach analiz mineralogicznych, zwłaszcza analiz uwolnienia kruszców, przedstawionych w dalszej części.

Analizując różnice w różnych diskutowanych tu wskaźnikach procesu standardowego i procesu z ługowaniem, należy pamiętać, że zwykle każdy półprodukt z operacji czyszczenia koncentratu, także w badanym przypadku, jest z natury produktem trudno wzbogacalnym, oraz że zawartość miedzi w tym półprodukcie jest stosunkowo niska – wynosi około 2%. W skali całego, pełnego bilansu eksperymentu, jak wspomniano na początku tego rozdziału, półprodukt niesie w sobie około 37% miedzi, rozumianej jako uzysk metalu w stosunku do całej ilości tego metalu w badanej próbce rudy.



Rys. 11.5.8. Wyniki flotacji standardowej i flotacji półproduktu ługowanego, jak na rys. 11.5.6, w postaci krzywej uzysk-zawartość



Rys. 11.5.9. Krzywe kinetyki flotacji półproduktu standardowej i flotacji po jego ługowaniu

W tabelach od 11.5.5 i 11.5.6 zestawiono kompletne bilanse miedzi i oznaczanych minerałów kruszcowych we frakcjach otrzymanych w eksperymentach flotacji wraz z frakcjami z flotacji czyszczącej półproduktu, w wersji standardowej i w wersji z półproduktem ługowanym. W tabelach 11.5.7 i 11.5.8 zestawiono analogiczne bilanse miedzi i oznaczanych minerałów kruszcowych jedynie samych flotacji czyszczących, odpowiednio półproduktu nieługowanego (flotacja standardowa) i półproduktu ługowanego. W tabelach 11.5.9 i 11.5.10 zestawiono wyniki analizy uwolnienia we frakcjach otrzymanych w obu eksperymentach z półproduktem. Ze względu na pracochłonność i koszty analiz mineralogicznych zmniejszono ilość próbek skierowanych do sporządzenia preparatów mikroskopowych. Poszczególne frakcje otrzymane w obu eksperymentach pogrupowano i połączono z zachowaniem proporcji masowych w taki sposób, że zamiast 11 próbek z jednego eksperymentu otrzymano 5 próbek do analiz. W tabelach od 11.5.5 do 11.5.10, nazwy próbek zawierają informacje, z których frakcji (próbek pierwotnych) utworzono produkt do analizy mineralogicznej. Np. próbka SK 5-7, oznacza, że do analizy mineralogicznej połączono z zachowaniem proporcji masowych frakcje K5+K6+K7 wymienione w tabeli 11.5.1.

Tabela 11.5.5. Bilans Cu i skład mineralogiczny produktów w eksperymencie flotacji standardowej, jak w bilansie w tabeli 11.5.1. Bilans kruszców w wierszach jest rozkładem ilościowym odniesionym do 100% (suma wszystkich oznaczanych kruszców = 100%)

Nazwa próbki	Wychód	Cu, %	Uzysk Cu %	Ilość kruszców	Bornit	Chalkozyn digenit	Chalkopiryt	Covellin	Piryt markasyt	Sfaleryt	Tennantyt	Galena	Złoto rodzime
SK 1-3	5,91	15,81	59,27	26,01	23,05	50,55	6,37	5,32	8,69	2,93	0,31	2,78	0,00
SK 5-7	5,30	4,22	14,19	7,28	26,29	40,92	6,18	7,78	16,64	0,88	0,01	1,29	0,00
SK 8-9	7,22	3,02	13,83	5,56	29,36	33,29	12,54	7,94	14,89	0,71	0,00	1,24	0,03
SK 10	12,23	0,56	4,35	1,13	32,58	25,79	7,03	8,66	25,16	0,10	0,00	0,69	0,00
SK 11	69,35	0,19	8,37	0,52	19,81	22,22	10,22	2,25	43,91	0,00	0,00	0,00	1,59
Nadawa z bilansu	100,00	1,58	100,00	2,97	24,70	41,47	7,84	5,91	16,10	1,76	0,16	1,86	0,20

Tabela 11.5.6. Bilans Cu i skład mineralogiczny produktów w eksperymencie flotacji z ługowanym półproduktem, jak w bilansie w tabeli 11.5.2. Bilans kruszców w wierszach jest rozkładem ilościowym odniesionym do 100% (suma wszystkich oznaczanych kruszców = 100%)

Próbki	Wychód	Cu, %	Uzysk Cu %	Ilość kruszców, %	Bornit, %	Chalkozyn digenit, %	Chalkopiryt, %	Covellin, %	Piryt markasyt, %	Sfaleryt, %	Tennantyt %	Galen	Złoto rodzime, %
ŁK 1-3	6,01	15,94	55,35	22,31	27,08	44,59	7,76	2,78	10,40	3,37	0,49	3,53	0,00
ŁK 5-7	6,30	5,07	18,49	6,97	28,74	47,29	5,22	5,27	10,09	1,31	0,08	2,00	0,00
ŁK 8-9	7,54	3,58	15,61	7,07	20,34	45,09	9,86	6,45	14,51	1,33	0,59	1,83	0,00
ŁK 10	11,89	0,50	3,44	1,27	22,29	37,08	3,86	11,57	16,04	3,63	0,07	5,46	0,00
ŁK 11	68,26	0,18	7,11	0,57	24,25	17,81	10,41	3,04	36,72	1,72	0,00	6,06	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,73	100,00	3,15	25,43	41,43	7,79	4,52	14,76	2,38	0,35	3,33	0,00

Tabela 11.5.7. Bilans miedzi i minerałów kruszczowych w samej flotacji czyszczącej standardowej półproduktu według schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.5.5)

Nazwa próbki	Wychód	Miedź		Kruszce ogólnie, %		Bornit, %		Chalkozyn+digenit, %		Chalkopiryt, %		Covellin, %	
		Cu, %	Uzysk Cu %	Ilość kruszców	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk
SK 5-7	21,40	4,22	43,84	7,81	41,71	2,36	38,17	2,94	41,00	0,44	24,02	0,70	40,45
SK 8-9	29,17	3,02	42,72	6,59	43,40	1,96	43,31	2,32	44,00	0,84	62,49	0,53	41,94
SK 10	49,43	0,56	13,44	1,49	14,90	0,50	18,52	0,47	15,00	0,11	13,49	0,13	17,62
Nadawa z bilansu	100,00	2,06	100,00	4,33	100,00	1,32	100,00	1,54	100,00	0,39	100,00	0,37	100,00
Nadawa oznacz.		2,01		4,02		1,36		1,58		0,27		0,25	

c.d. tabeli 11.5.7

Nazwa próbki	Wychód	Piryt+markasyt, %		Sfaleryt, %		Galena, %		Tennantyt, %	
		Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk	Ilość rzeczyiw.	Uzysk
SK 5-7	21,40	1,21	40,46	0,06	53,28	0,09	45,61	0,00	100,00
SK 8-9	29,17	0,83	37,68	0,04	44,62	0,07	45,70	0,00	0,00
SK 10	49,43	0,28	21,86	0,00	2,10	0,01	8,68	0,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	0,64	100,00	0,03	100,00	0,04	100,00	0,00	100,00
Nadawa oznacz.		0,47		0,05		0,04			

Tabela 11.5.8. Bilans miedzi i minerałów kruszczowych w samej flotacji czyszczącej po ługowaniu półproduktu według schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.5.6)

Nazwa próbki	Wychód	Miedź		Kruszce ogólnie		Bornit		Chalkozyn+digenit		Chalkopiryt		Covellin	
		Cu, %	Uzysk Cu %	ilość kruszców	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk
ŁK 5-7	24,50	5,07	49,26	9,51	42,39	2,65	48,49	4,70	45,46	0,61	34,70	0,49	31,89
ŁK 8-9	29,29	3,58	41,58	8,24	44,92	1,76	38,49	3,83	44,19	0,85	58,26	0,56	43,84
ŁK 10	46,21	0,50	9,16	1,52	12,69	0,38	13,02	0,57	10,35	0,07	7,04	0,20	24,27
Nadawa z bilansu	100,00	2,52	100,00	5,45	100,00	1,34	100,00	2,54	100,00	0,43	100,00	0,37	100,00
Nadawa oznacz.		2,61		4,98		1,15		2,53		0,36		0,32	

c.d. tabeli 11.5.8

Nazwa próbki	Wychód	Piryt+markasyt		Sfaleryt		Galena		Tennantyt	
		ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk	ilość rzeczyw.	uzysk
ŁK 5-7	24,50	0,80	33,35	0,10	34,41	0,16	35,82	0,01	10,17
ŁK 8-9	29,29	1,03	50,79	0,09	37,00	0,13	34,86	0,04	87,06
ŁK 10	46,21	0,20	15,87	0,05	28,60	0,07	29,32	0,00	2,77
Nadawa z bilansu	100,00	0,59	100,00	0,07	100,00	0,11	100,00	0,01	100,00
Nadawa oznacz.		0,51		0,07		0,05		0,0	

W zbiorczych tabelach 11.5.5 i 11.5.6, bilanse ilościowe kruszców w wierszach, są określone jako względne rozkłady odniesione do 100% i pionowo w kolumnach podsumowane w ostatnim wierszu, jako średnie ważone rozkłady zawartości w nadawie z uwzględnieniem rzeczywistych ilości kruszców w produktach. Natomiast w tabelach 11.5.7 i 11.5.8, dotyczących samych flotacji czyszczących półproduktów, zestawiono rzeczywiste ilości oznaczanych minerałów kruszczowych wraz z wyliczonymi uzyskami tych minerałów w produktach flotacji.

Według danych tabel 11.5.5 i 11.5.6 wyliczono, że rozkłady w procentach minerałów kruszczowych w badanej próbce nadawy (pierwotnej rudy – w opisywanej tu III serii doświadczeń), uśrednionych koncentratkach i odpadach oraz w czyszczonym nieługowanym i ługowanym półprodukcie przedstawiono w tabeli 11.5.9.

Tabela 11.5.9. Rozkłady względne ilości minerałów kruszczowych w nadawie pierwotnej oraz w produktach eksperymentów opisanych na rys. 11.5.1

Minerał	Nadawa	Koncentrat główny	Odpad główny	Półprodukt nieługowany	Półprodukt po ługowaniu
Chalkozyn z digenitem	24,7	46,6	22,0	28,7	24,2
Bornit	41,5	26,1	21,5	35,0	45,0
Chalkopiryt	7,8	7,1	10,3	9,1	7,1
Covellin	5,9	4,6	2,6	8,0	6,6
Piryt z markasytem	16,1	9,0	37,8	17,3	12,8
Sfaleryt	1,8	3,2	1,4	0,7	1,6
Galena	1,9	3,2	3,5	1,2	2,4
Inne	0,4	0,4	0,8	0,0	0,3
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Na podstawie tej tabeli trudno jednoznacznie ocenić wpływ ługowania na skład mineralny kruszców, mając na uwadze złożoność przeliczeń bilansów mineralogicznych oraz wiele operacji związanych z przygotowaniem próbek, preparatyką i wreszcie samymi oznaczeniami mikroskopowymi, które wszystkie mogą wpływać na błędy oznaczeń mineralogicznych. Można jednak przyjąć z dużym prawdopodobieństwem, na podstawie względnych ilości procentowych, że w wyniku flotacji I czyszczącej w eksperymencie opisanym na rys. 11.5.1, chalkozyn z digenitem zwiększył swój udział w koncentracie wobec jego udziału w nadawie. Odkondu się to kosztem bornitu i pirytu z markasytem, które zwiększyły swój udział w półpro-

dukcje flotacji II czyszczącej. Porównując półprodukty ługowane i nieługowane, można zauważyć, że w wyniku ługowania wzrósł w materiale udział chalkozynu z digenitem kosztem mniejszego udziału bornitu i pirytu z markasytem.

Wykreślone na podstawie bilansów flotacji czyszczącej półproduktu, zestawionych w tabelach 11.5.7 i 11.5.8, krzywe wzbogacania poszczególnych minerałów, pokazano na rysunkach od 11.5.10 do 11.5.20. Krzywe wykreślone zwłaszcza w układzie Fuerstenaua, ujawniają zachowanie obserwowanych minerałów kruszcowych we flotacji materiału ługowanego i nieługowanego. Jak widać z tych rysunków, ługowanie wpływa korzystnie na flotację chalkozynu z digenitem, bornitu i chalkopirytu. Wpływ ten należy jednak uznać jako niewielki, a nawet dyskusyjny, jeśli analizuje się tylko wizualny efekt na załączonych rysunkach, narysowanych w określonej skali. W przypadku chalkozynu z digenitem wpływ ten widoczny jest także na krzywych Halbicha. Podobnie widoczny jest wzrost zawartości w chalkopirytu i covellinu w produktach flotacji materiału ługowanego, jednak w przypadku obu minerałów, dla obu eksperymentów, obserwuje się wyraźną zależność procesu od czasu. W początkowych bowiem frakcjach, w obu eksperymentach, w przypadku chalkopirytu i tylko z ługowaniem, w przypadku covellinu, zawartości kruszcu są niższe niż w później wydzielanych (rys. 11.5.15 i 11.5.17).

W przeciwieństwie do trzech głównych minerałów siarczkowych miedzi - chalkozynu, chalkopirytu i bornitu, covellin wyraźnie gorzej flotuje po ługowaniu, niż we flotacji standardowej, co pokazano na rys. 11.5.6 i 11.5.17.

Piryt z markasytem we flotacji materiału ługowanego początkowo flotuje gorzej niż nadawa nieługowana, jednak w trakcie trwania procesu zawartości skumulowane zrównują się na krzywej Halbicha, natomiast krzywa Fuerstenaua wskazuje, że sumarycznie piryt w materiale ługowanym jest nieco lepiej wzbogacalny niż we flotacji standardowej (rys. 11.5.18 i 11.5.19).

Proces ługowania wyraźnie niekorzystnie wpłynął na flotowalność galeny i sfalerytu. Jak widać z rys. 11.5.20 i 11.5.21 oba minerały zachowują się bardzo podobnie.

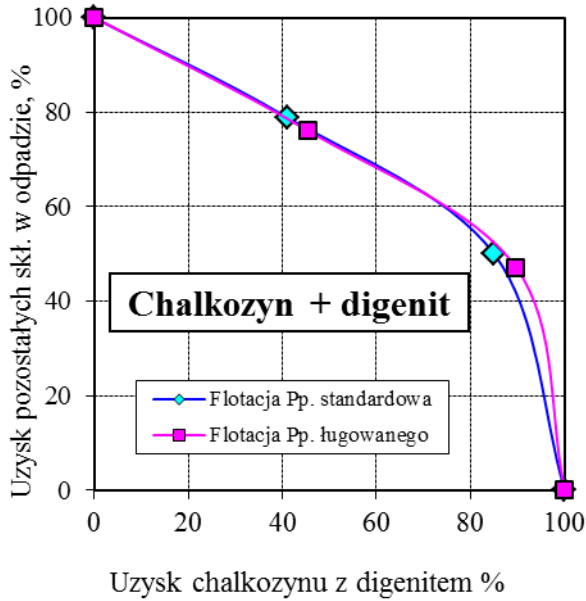
Porównanie krzywych wzbogacania poszczególnych minerałów kruszcowych w trakcie flotacji czyszczącej półproduktu w warunkach standardowych i po jego ługowaniu, zestawionych na jednym wykresie wskazuje na różną wzbogacalność tych minerałów. Na rys. 11.5.22 wykreślono krzywe wzbogacalności analizowanych minerałów kruszcowych w eksperymencie standardowym. Na rysunku tym zebrano wszystkie krzywe dla eksperymentu standardowego pokazane na rys. 11.5.10 do 11.5.21. Na rys. 11.5.23 zebrano wszystkie krzywe dla flo-

tacji czyszczącej ługowanego półproduktu, wcześniej wykreślone oddzielnie dla poszczególnych minerałów kruszcowych na rys. od 11.5.10 do 11.5.21.

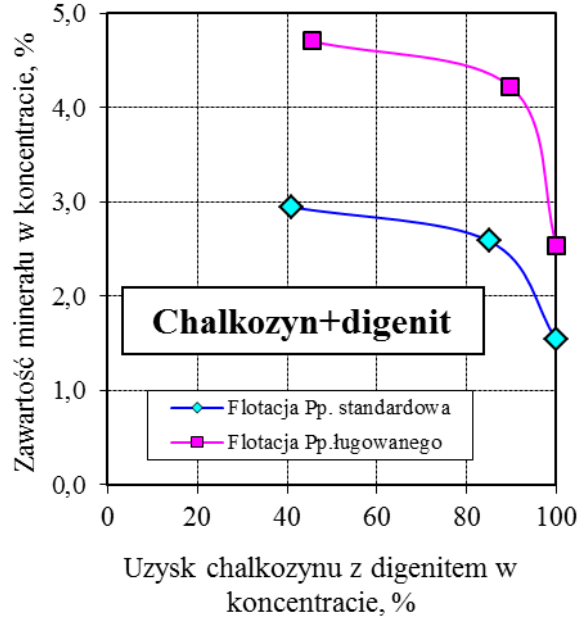
Jak widać z rys. 11.5.22, w standardowej flotacji półproduktu, różnice we wzbogacalności poszczególnych minerałów można ocenić jako istotne. Krzywe sfalerytu i galeny wskazują jednoznacznie najlepszą wzbogacalność obu tych minerałów w stosunku do pozostałych kruszców. Gorszą wzbogacalnością, widoczną w końcowej fazie procesu (na poziomie uzysków minerałów w koncentracie >80%), charakteryzują się chalkozyn z digenitem i chalkopiryty, a dalej covellin z bornitem. W początkowych frakcjach zbieranych koncentratów (przy uzyskach składników nieużytecznych ~80%), chalkopiryty flotował najgorzej z wszystkich minerałów, podczas gdy przebiegi wzbogacalności chalkozynu, bornitu, covellinu i piryty z markasytem, były do siebie zbliżone. W sumarycznym końcowym koncentracie najgorzej flotowalnym okazał się piryty z markasytem.

Analizowane minerały w poszczególnych frakcjach czyszczonego półproduktu, po jego ługowaniu, zachowują się odmiennie niż we flotacji standardowej. Jak widać z rys. 11.5.23, najgorzej flotowalnymi okazały się galena ze sfalerytem, następnie nieznacznie lepiej flotował covellin. W początkowych frakcjach flotacji, przy uzyskach składników nieużytecznych ~75%, przebieg krzywych sfalerytu, galeny, covellinu, chalkopiryty i piryty z markasytem były bardzo do siebie zbliżone, podczas gdy bornit z chalkozynem z wyższym uzyskiem przechodziły do wydzielanych frakcji. W sumarycznym koncentracie końcowym, przy uzyskach składników nieużytecznych ~45%, najlepiej wzbogacalnym okazał się chalkopiryty, następnie nieco gorzej chalkozyn, bornit i piryty z markasytem.

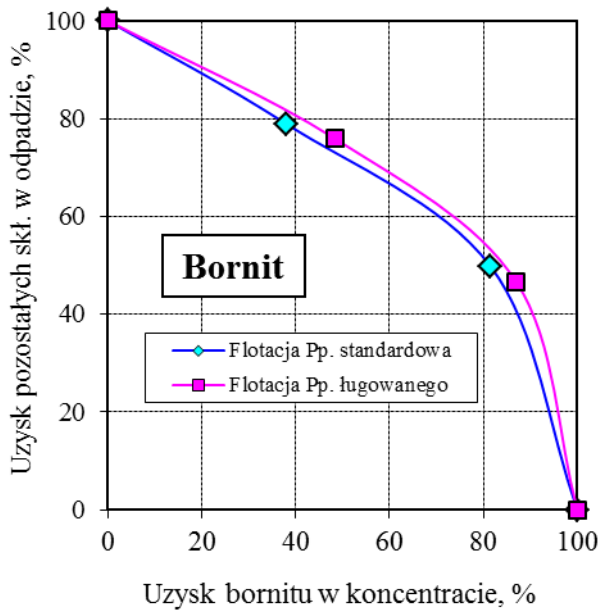
W zakończeniu rozważań o zachowaniu się poszczególnych minerałów kruszcowych w trakcie flotacji półproduktu należy podkreślić, że materiał ten jest z natury jako „odpad” z operacji czyszczenia koncentratu głównego produktem trudno wzbogacalnym. Przygotowanie próbek do analiz mineralogicznych wykazało, że we wszystkich frakcjach flotacyjnych w materiale nieługowanym, udział ziarn <0,04 mm wynosił 74–80%, podczas gdy po ługowaniu udział ten zwiększył się do 86-90%. Można zatem przypuszczać, że wpływ drobniejszego uziarnienia był raczej czynnikiem utrudniającym przebieg flotacji, a mimo wszystko krzywe kinetyki flotacji, pomimo niewielkich różnic sugerują jednak szybszy przebieg procesu materiału ługowanego (rys. 11.5.9).



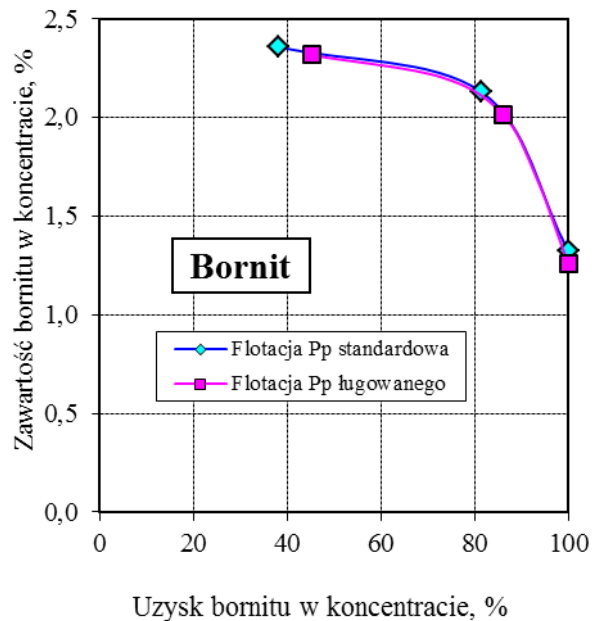
Rys. 11.5.10. Krzywa wzbogacania chalkozynu z digenitem w półprodukcie w trakcie jego flotacji (czyszczenie koncentratu) standardowej i flotacji z ługowaniem



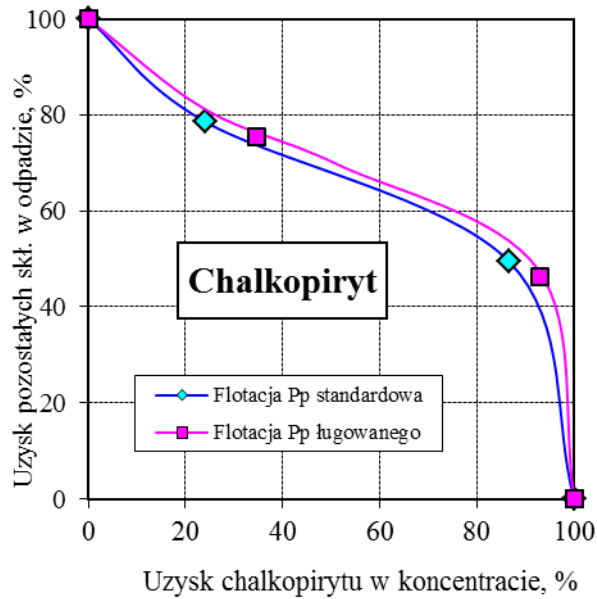
Rys. 11.5.11. Wyniki flotacji standardowej i flotacji z ługowanym półproduktu jak na rys. 11.5.10 w układzie uzysk-zawartość



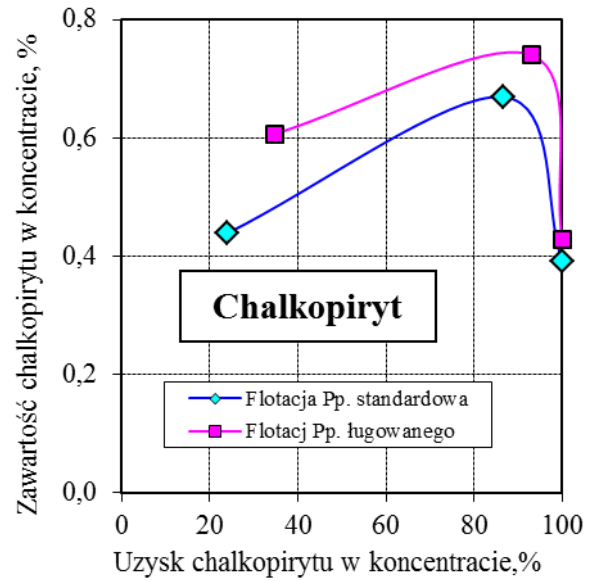
Rys. 11.5.12. Krzywa wzbogacania bornitu w półprodukcie w trakcie jego flotacji (czyszczenie koncentratu) standardowej i flotacji z ługowaniem



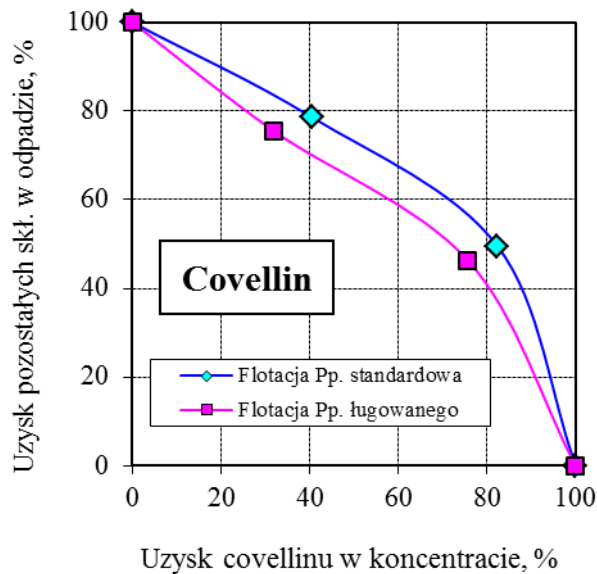
Rys. 11.5.13. Wyniki flotacji standardowej i flotacji z ługowanym półproduktu jak na rys. 11.5.12 w układzie uzysk-zawartość



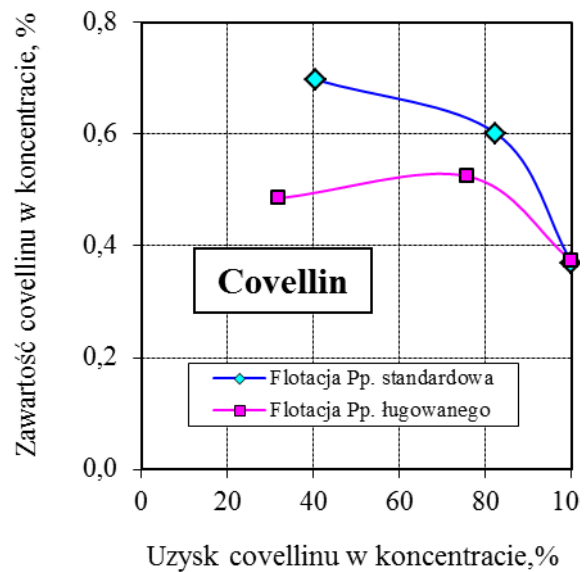
Rys. 11.5.14. Krzywa wzbogacania chalkopirytu w półprodukcie w trakcie jego flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu



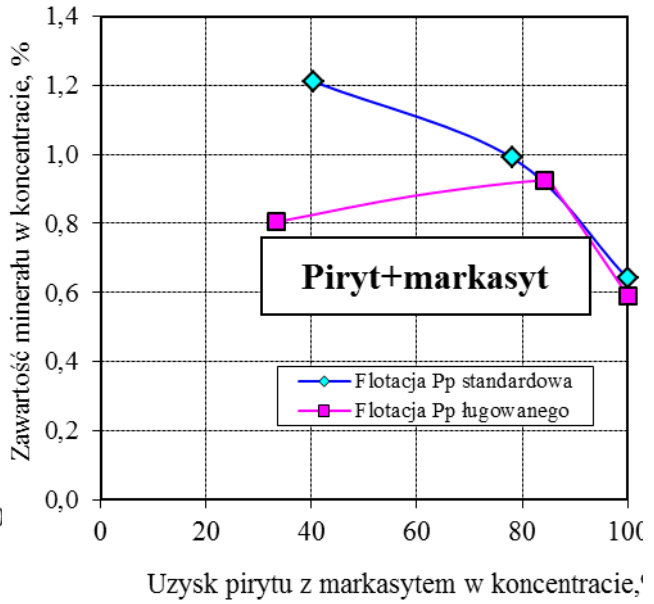
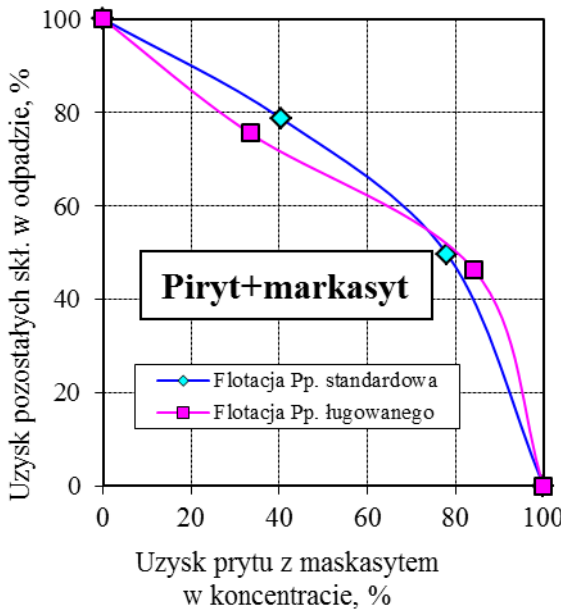
Rys. 11.5.15. Wyniki flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu półproduktu jak na rys. 11.5.14 w układzie uzysk-zawartość



Rys. 11.5.16. Krzywa wzbogacania covellinu w półprodukcie w trakcie jego flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu

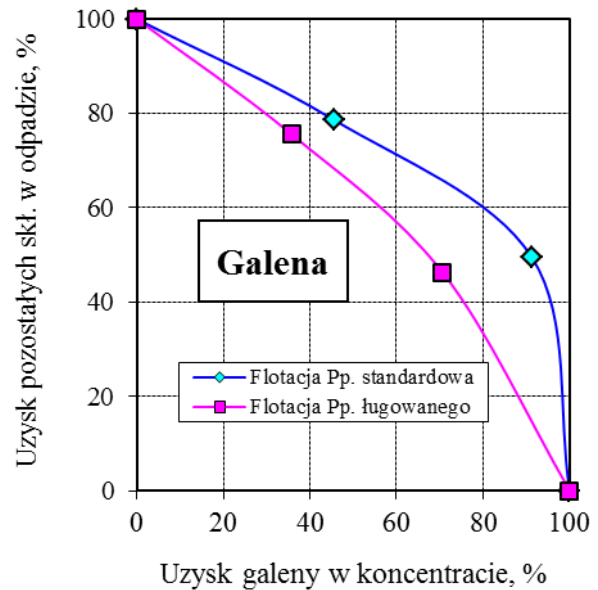
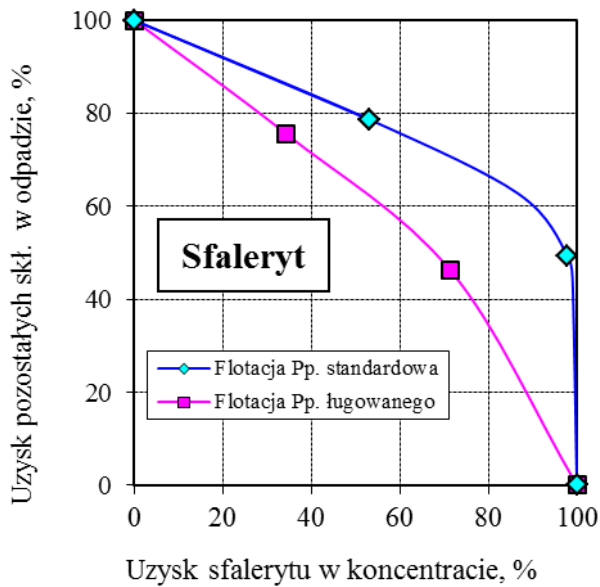


Rys. 11.5.17. Wyniki flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu półproduktu jak na rys. 11.5.16 w układzie uzysk-zawartość



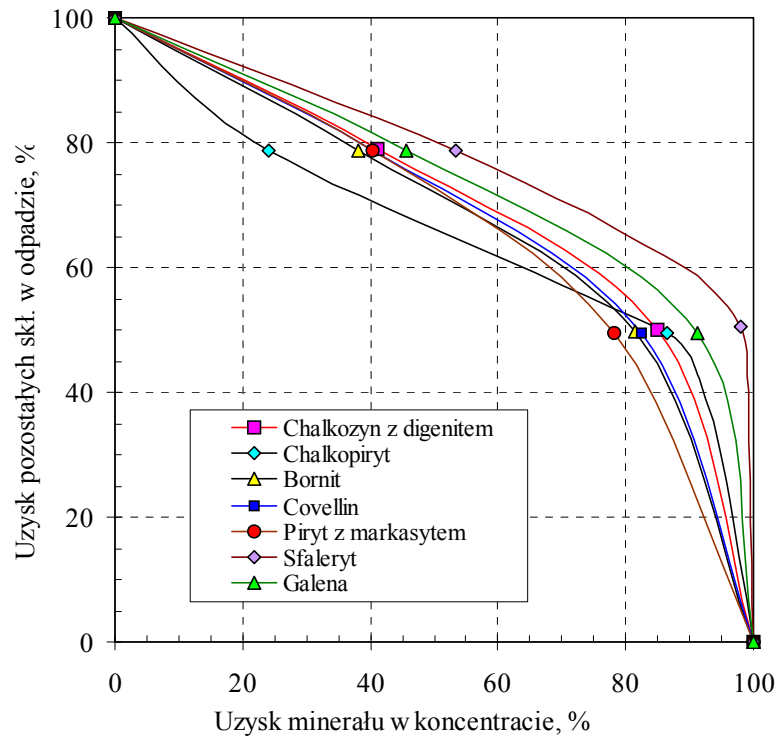
Rys. 11.5.18. Krzywa wzbogacania pirytu z markasytem w półprodukcie w trakcie jego flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu

Rys. 11.5.19. Wyniki flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu półproduktu jak na rys. 11.5.18 w układzie uzysk-zawartość

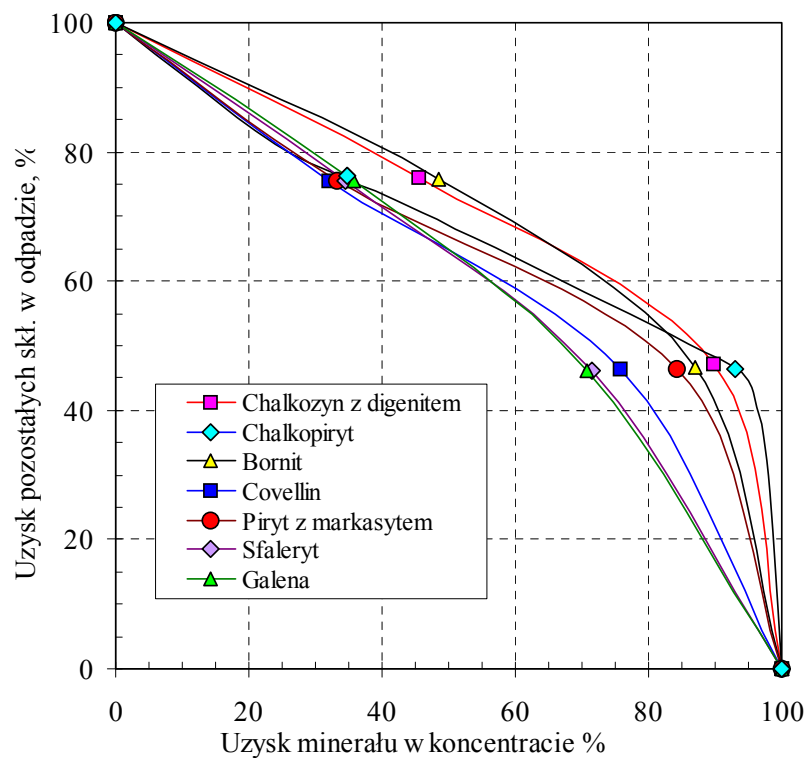


Rys. 11.5.20. Krzywa wzbogacania sfalerytu w półprodukcie w trakcie jego flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu

Rys. 11.5.21. Krzywa wzbogacania galeny w półprodukcie w trakcie jego flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu



Rys. 11.5.22. Krzywe wzbogacania oznaczanych minerałów kruszcowych w trakcie flotacji czyszczącej półproduktu w warunkach standardowej



Rys. 11.5.23. Krzywe wzbogacania oznaczanych minerałów kruszcowych w trakcie flotacji czyszczącej ługowanego półproduktu

W tabelach 11.5.10 i 11.5.11 zestawiono wyniki analizy uwolnienia kruszców ogólnych (bez ich wyszczególniania) we flotacji standardowej i flotacji po ługowaniu półproduktu. Jak widać z tych tabel, w wyniku ługowania w nadawie wyraźnie zmniejszyła się ilość zrostów, w których obecne są minerały o charakterze węglanów. Wyszczególniona w tabeli kolumna ze zrostami minerałów węglanowych z minerałami ilastymi, wskazuje ilościowy udział substancji często określanej jako substancja łupkowa. Udział zrostów związanych z substancją węglanową i łupkową w nadawie nieługowanej wynosił ponad 11%, a po ługowaniu udział ten zmniejszył się do nieco ponad 4% (w oznaczanej niezależnie nadawie do 2%), tym samym ilość wolnych (uwolnionych) kruszców wzrosła z około 86% do około 95%.

Odpowiedź na wcześniej postawione pytanie, czy proces ługowania wpływa na polepszenie wzbogacalności nadawy można znaleźć w przedstawionych wynikach. Ilość wolnych ziarn zwiększyła się wyraźnie o około 10%, jednak w zrostach pozostała jeszcze pewna ilość miedzi dość dobrze korelująca się z uzyskiem miedzi w odpadzie z flotacji półproduktu (SK, ŁK 10).

Analiza uwolnienia w całym eksperymencie standardowym (tabela 11.5.12) wskazuje, że większość zrostów (około 25%) trafiła do odpadów końcowych, wydzielonych w eksperymencie, jak pokazano na rys 11.5.1, w operacji flotacji głównej.

Tabela 11.5.10. Wyniki analizy uwolnienia we flotacji standardowej półproduktu

Nazwa próbki	Wychód	Cu, %	Ilość kruszców	Zrosty z węglanami %	Zrosty min. ilaste +węglany, %	Zrosty z kwarcem, %	Kruszce w zrostach, %	Kruszce wolne, %
SK 5-7	21,40	4,16	7,81	3,90	1,16	1,11	6,16	93,84
SK 8-9	29,17	3,02	6,59	5,54	2,20	1,66	9,40	90,60
SK 10	49,43	0,56	1,49	11,61	3,74	3,51	18,86	81,14
Nadawa z bilansu	100,00	2,05	4,33	8,19	2,74	2,45	13,39	86,61
Nadawa oznacz.		2,01	4,02	8,56	2,81	1,42	12,80	87,20

Tabela 11.5.11. Wyniki analizy uwolnienia we flotacji półproduktu po ługowaniu

Nazwa próbki	Wychód	Cu, %	Ilość kruszców	Zrosty z węglanami %	Zrosty min. ilaste +węglany, %	Zrosty z kwarcem, %	Kruszce w zrostach, %	Kruszce wolne, %
ŁK 5-7	24,50	5,07	9,51	0,77	0,57	0,85	2,19	97,81
ŁK 8-9	29,29	3,58	8,24	2,03	1,67	1,79	5,49	94,51
ŁK 10	46,21	0,50	1,52	4,62	2,02	2,29	8,94	91,06
Nadawa z bilansu	100,00	2,52	5,45	2,92	1,56	1,79	6,27	93,73
Nadawa oznacz.		2,61	4,98	1,68	0,38	2,62	4,67	95,33

Tabela 11.5.12. Wyniki analizy uwolnienia kompletnej flotacji standardowej

Nazwa próbki	Wychód	Cu, %	Ilość kruszców	Zrosty z węglanami %	Zrosty min. ilaste +węglany, %	Zrosty z kwarcem, %	Kruszce w zrostach, %	Kruszce wolne, %
SK 1-3	5,91	15,81	26,01	2,06	2,15	0,65	4,86	95,14
SK 5-7	5,30	4,16	7,81	3,90	1,16	1,11	6,16	93,84
SK 8-9	7,22	3,02	6,59	5,54	2,20	1,66	9,40	90,60
SK 10	12,23	0,56	1,49	11,61	3,74	3,51	18,86	81,14
SK 11	69,35	0,19	0,52	21,77	2,94	4,33	29,03	70,97
Nadawa z bilansu	100,00	1,57	2,97	17,25	2,84	3,65	23,73	76,27
Nadawa oznacz.								

W zakończeniu rozważań tego rozdziału, w szczególności na podstawie obserwacji różnic w zachowaniu się poszczególnych minerałów kruszczowych, można przyjąć prawdopodobne wytłumaczenie niewielkich różnic we wzbogacalności flotacji ługowanego i nieługowanego półproduktu, widocznych na rys. 11.5.2 i 11.5.3, a także na rys. 11.5.6. Pomimo wzrostu stopnia uwolnienia, przyczyną niewielkich różnic we wzbogacalności mogły być zmiany proporcji ilościowych poszczególnych minerałów kruszczowych w kolejnych frakcjach flotowanych półproduktów ługowanego i nieługowanego.

11.6. Eksperymenty flotacji półproduktu z I czyszczenia z użyciem argonu i ditlenku węgla (IV seria eksperymentów)

Eksperymentami porównawczymi do tej serii badań były doświadczenia flotacyjne wykonane według schematu pokazanego na rys. 11.5.1, które omówiono w rozdz. 11.5. Flotacje z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia wykonane w ramach IV serii eksperymentów prowadzono przy użyciu różnych gazów stanowiących fazę gazową wprowadzaną do zawiesiny flotacyjnej. Na podstawie tabel od 11.6.1 do 11.6.4, zawierających bilanse masowe tych doświadczeń, wykreślono krzywe wzbogacania pokazane na rys. od 11.6.1 do 11.6.3 oraz od 11.6.5 do 11.6.7, a na rys. 11.6.4 i 11.6.8 przedstawiono krzywe kinetyki flotacji.

W tabeli 11.6.1. zestawiono bilans eksperymentu, w którym do flotacji głównej oraz czyszczącej I użyto powietrza jako fazy gazowej, natomiast proces ługowania i flotację czyszczącej II (półproduktu) prowadzono w atmosferze argonu. W ten sam sposób wykonano eksperyment z użyciem ditlenku węgla jako fazą gazową dla flotacji czyszczącej II (tabela 11.6.2).

Tabela 11.6.1. Wyniki flotacji z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia z użyciem argonu

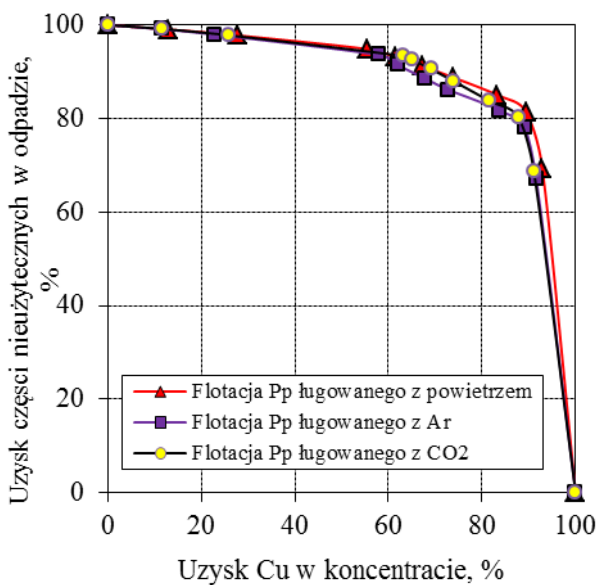
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	1,08	17,07	17,07	11,68	11,68	99,09
ŁK-2	1,28	13,60	15,18	11,09	22,77	97,97
ŁK-3	4,86	11,44	12,66	35,29	58,06	93,60
ŁK-5	2,22	2,85	10,35	4,02	62,08	91,40
ŁK-6	2,84	3,12	8,68	5,62	67,70	88,61
ŁK-7	2,50	3,24	7,76	5,15	72,85	86,16
ŁK-8	4,51	3,82	6,84	10,93	83,78	81,75
ŁK-9	3,83	2,20	6,07	5,35	89,13	77,95
ŁK-10	10,81	0,36	4,25	2,47	91,60	67,01
O	66,08	0,20	1,57	8,40	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,57		100,00		
Nadawa z oznaczona		1,56				

Tabela 11.6.2. Wyniki flotacji z chemiczną obróbką półproduktu z I czyszczenia z użyciem ditlenku węgla

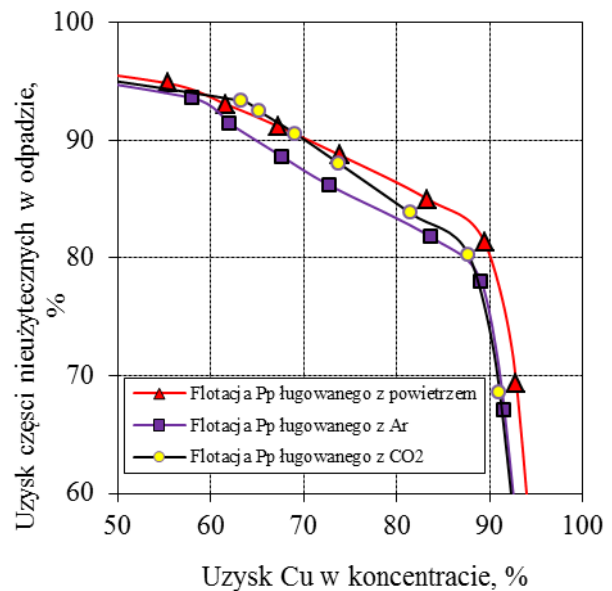
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracie, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-1	1,00	18,50	18,50	11,48	11,48	99,17
ŁK-2	1,57	14,51	16,06	14,23	25,71	97,81
ŁK-3	4,96	12,04	13,41	37,17	62,88	93,38
ŁK-5	0,90	3,34	12,34	1,87	64,74	92,49
ŁK-6	1,94	2,78	10,55	3,36	68,10	90,58
ŁK-7	2,56	2,86	9,03	4,55	72,65	88,06
ŁK-8	4,30	3,22	7,58	8,62	81,27	83,83
ŁK-9	3,62	2,92	6,77	6,58	87,85	80,26
ŁK-10	11,52	0,46	4,52	3,30	91,15	68,60
O	67,64	0,21	1,61	8,85	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,61		100,00		0,00
Nadawa z oznaczona		1,53				

Wprowadzenie do operacji flotacji czyszczącej II, różnej fazy gazowej, zarówno argonu jak i ditlenku węgla, spowodowało niewielki spadek wzbogacalności w porównaniu z eksperymentami wykonanymi przy użyciu powietrza (rys.11.6.2 i 11.6.3). Prawdopodobnie na różnice w selektywności procesu wpływa potencjał redox zawiesiny flotacyjnej. Podobny wpływ fazy gazowej na selektywną flotację minerałów siarczkowych zaobserwowano w II serii eksperymentów omówionych w rozdz. 11.4.

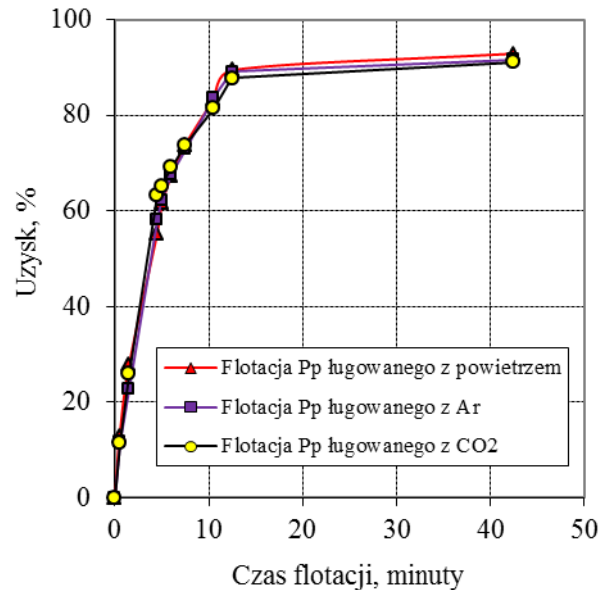
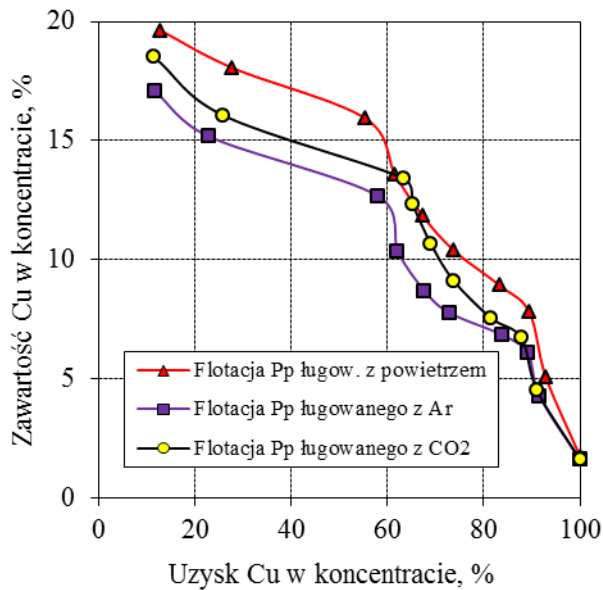
Podczas prowadzenia eksperymentów monitorowano potencjał redox i pH dla wszystkich produktów flotacyjnych. W IV serii eksperymentów, flotację główną i flotację czyszczącą prowadzono z użyciem powietrza, prawdopodobnie dlatego zaobserwowano zbliżone wartości E_h i pH dla poszczególnych produktów tych operacji. Koncentraty z flotacji głównych otrzymano przy około E_h 0,18 V i pH 7,5, natomiast odpady przy E_h 0,27 V i pH 7,8. Koncentraty z flotacji czyszczącej I charakteryzowały się wartościami E_h 0,22 V i pH 7,7. Różne fazy gazowe użyto dopiero w II operacji czyszczącej. Zastosowanie argonu do obróbki chemicznej półproduktu z operacji czyszczącej I i do flotacji czyszczącej II spowodowało obniżenie potencjału redox (E_h 0,31V i pH 7,6) w porównaniu z flotacją po ługowaniu z użyciem standardowego gazu – powietrza (E_h 0,37 V i pH 7,6). W wykonanych w analogiczny sposób eksperymentach dla ditlenku węgla, zaobserwowano podwyższenie potencjału redox (E_h 0,44 V przy pH 7,6).



Rys. 11.6.1. Wyniki pełnego eksperymentu flotacji z ługowanym półproduktem, których bilans zestawiono w tabelach 11.5.2, 11.6.1 i 11.6.2



Rys. 11.6.2. Powiększony fragment wykresu na rys. 11.6.1



Rys. 11.6.3. Wyniki pełnego eksperymentu Rys. 11.6.4. Krzywe kinetyki pełnego eksperymentu flotacji z ługowanym półproduktem jak na rys. 11.6.2 w postaci krzywej uzysk-zawartość (tabela 11.5.2, 11.6.1 i 11.5.2)

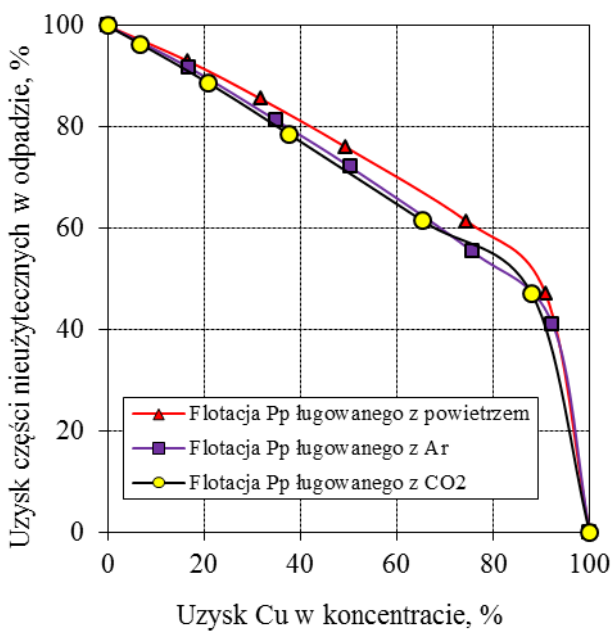
Wyniki flotacji po chemicznej obróbce samej frakcji odpadu z operacji flotacji czyszczącej I (półproduktu), który poddano 70% stopniu rozkładu minerałów węglanowych zestawiono w tabeli 11.6.3 i 11.6.4. Na podstawie bilansu flotacji samej frakcji półproduktu poddanego chemicznej obróbce (tabela 11.6.3 i 11.6.4) zinterpretowano graficznie otrzymane wyniki, co pokazano na rys. 11.6.5 do 11.6.8.

Tabela 11.6.3. Bilans oddzielny flotacji czyszczącej półproduktu po ługowaniu w atmosferze argonu wg schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.6.1)

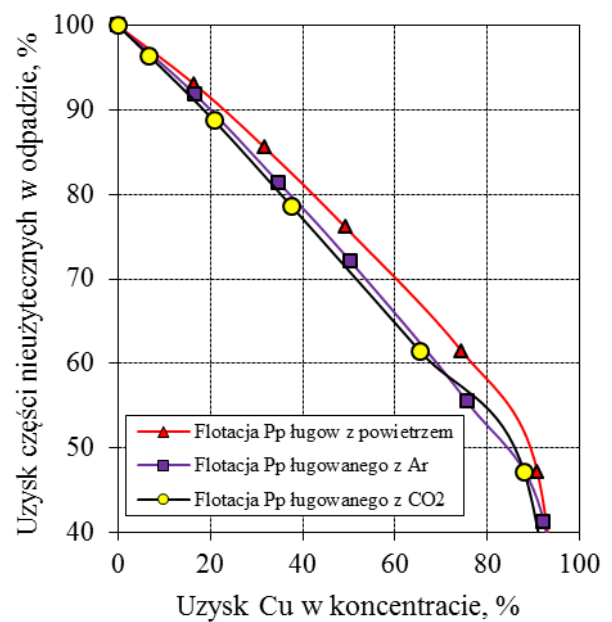
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β , %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracji, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-5	8,32	3,82	3,82	16,76	16,76	91,84
ŁK-6	10,62	3,24	3,49	18,14	34,91	81,37
ŁK-7	9,36	3,12	3,37	15,41	50,31	72,12
ŁK-8	16,87	2,85	3,18	25,36	75,67	55,42
ŁK-9	14,34	2,20	2,94	16,64	92,31	41,12
ŁK-10	40,48	0,36	1,90	7,69	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,90		100,00		

Tabela 11.6.4. Bilans oddzielny flotacji czyszczącej półproduktu po jego ługowaniu z użyciem jako fazy gazowej ditlenku węgla wg schematu na rys. 11.5.1 (fragment tabeli 11.2.2)

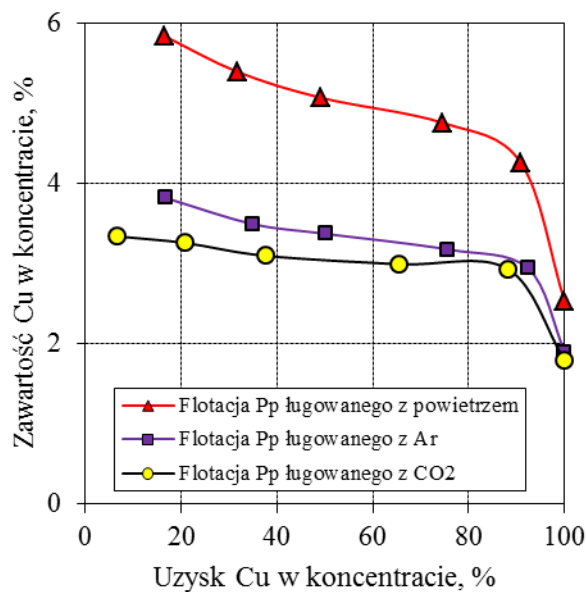
Produkty	Wychód, %	Zawartość Cu, %	Zawartość kumulowana Cu β, %	Uzysk Cu, w produkcie, %	Uzysk kumulowany Cu w koncentracji, %	Uzysk kumulowany części nieużytecznych w odpadach
ŁK-5	3,61	3,34	3,34	6,75	6,75	96,45
ŁK-6	7,80	3,22	3,26	14,07	20,82	88,75
ŁK-7	10,29	2,92	3,10	16,83	37,65	78,58
ŁK-8	17,32	2,86	2,99	27,73	65,38	61,45
ŁK-9	14,57	2,78	2,93	22,67	88,05	47,04
ŁK-10	46,41	0,46	1,79	11,95	100,00	0,00
Nadawa z bilansu	100,00	1,79		100,00		



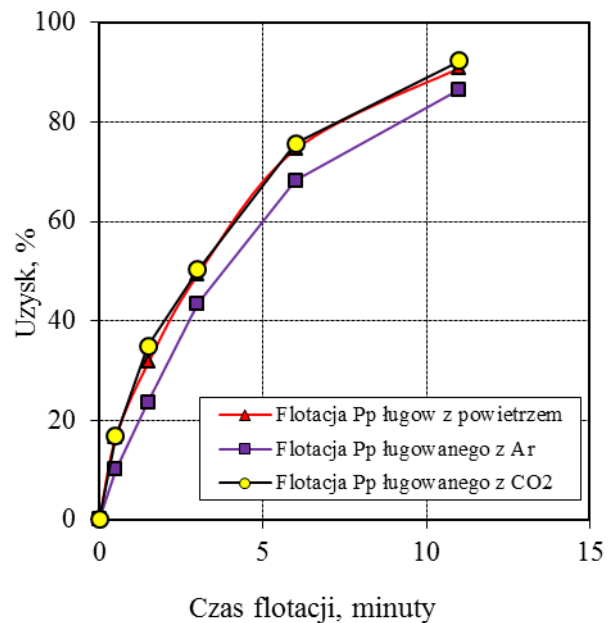
Rys. 11.6.5. Wyniki flotacji ługowanego półproduktu jak w tabelach 11.6.3 i 11.6.4 w postaci krzywych Fuerstenaua



Rys. 11.6.6. Powiększony fragment wykresu z rys. 11.6.5



Rys. 11.6.7. Wyniki ługowanego półproduktu jak na rys. 3.6.5 w postaci krzywej uzysk-zawartość



Rys. 11.6.8. Krzywe kinetyki flotacji półproduktu po jego ługowaniu

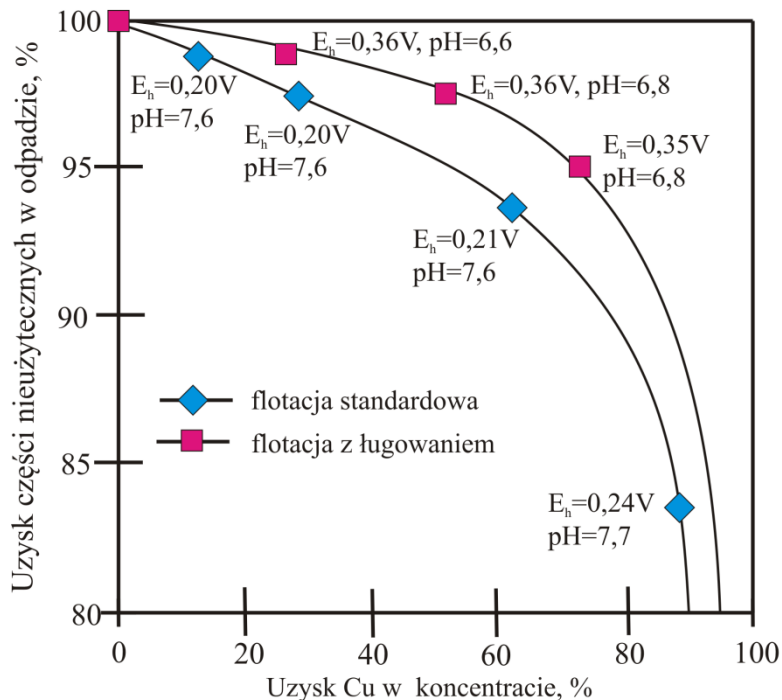
Krzywe wzbogacalności Halbicha przedstawiające zależności uzysku od zawartości miedzi w koncentracji pokazano na rys. 11.6.7. Krzywe te wskazują znaczącą różnicę w wynikach flotacji w przypadku zastosowania powietrza jako fazy gazowej, natomiast argon i ditlenek węgla spowodowały spadek selektywności flotacji pomimo, że krzywe Fuerstenaue (rys. 11.6.5 i 11.6.6) wskazują na niewielką różnicę we wzbogacalności w operacjach z poszczególnymi gazami. Na podstawie krzywej kinetyki flotacji półproduktu po ługowaniu (rys. 11.6.8) można przypuszczać, że prowadzenie procesu w atmosferze argonu spowodowało spowolnienie flotacji, na co zapewne wpłynęło obniżenie potencjału redox.

11.7. Ocena wpływu potencjału redox na proces wzbogacania

Potencjał redox (E_h) zawiesiny flotacyjnej jako kluczowy parametr w procesach flotacji minerałów siarczkowych zależy od obecności utleniaczy lub reduktorów, decydujących o adsorpcji zbieracza na powierzchni tych minerałów. Obecność tlenu wpływa na wzrost E_h zawiesin flotacyjnych. Potencjał redox takiej zawiesiny rośnie ze wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu i ze spadkiem pH. Po dodaniu odczynnika zbierającego do zawiesiny flotacyjnej potencjał maleje, co jest dowodem zachodzącego wiązania kolektora z powierzchnią minerału siarczkowego.

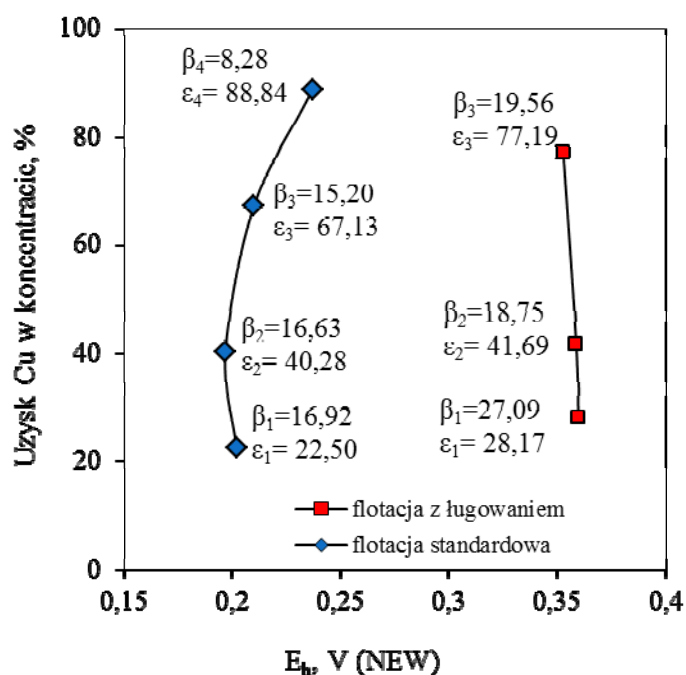
Z przeprowadzonych badań wynika, że zawiesina rudy miedzi po zmieleniu w młynku stalowym i przeniesieniu do komory flotacyjnej ma pH 7,1÷7,4, natomiast potencjał redox

wahał się w obszarze od 0,10 V do 0,18 V (NEW). Otrzymane wyniki są zbliżone do danych przedstawionych dla rudy polkowickiej przez Lekkiego (1996), który przy pH 7,1 zawiesiny w komorze flotacyjnej stwierdzał potencjał E_h na poziomie 0,21 V. W celu porównania wartości potencjału redox dla wykonanych przez autorkę eksperymentów, koniecznym jest przyjęcie założonego stałego poziomu pH, dla którego przeliczono wartości E_h , uwzględniając nachylenie prostej z równania Nernsta. Przeliczenia te wykonano dla założonego stałego poziomu pH 7,6. Można przypuszczać, na podstawie eksperymentów wykonanych w ramach I serii doświadczeń, dla materiału ługowanego i nieługowanego, że flotacja z zastosowaniem procesu chemicznego, zachodzi przy wyższych potencjałach (około 0,40 V i pH 7,6), niż flotacja porównawcza (około 0,21 V i pH 7,6).



Rys. 11.7.1. Zestawienie rzeczywistych wartości pH i E_h dla materiału ługowanego i nieługowanego naniesione na krzywą wzbogacania rys. 11.3.2 rozdz. 11.3 dla serii I eksperymentów

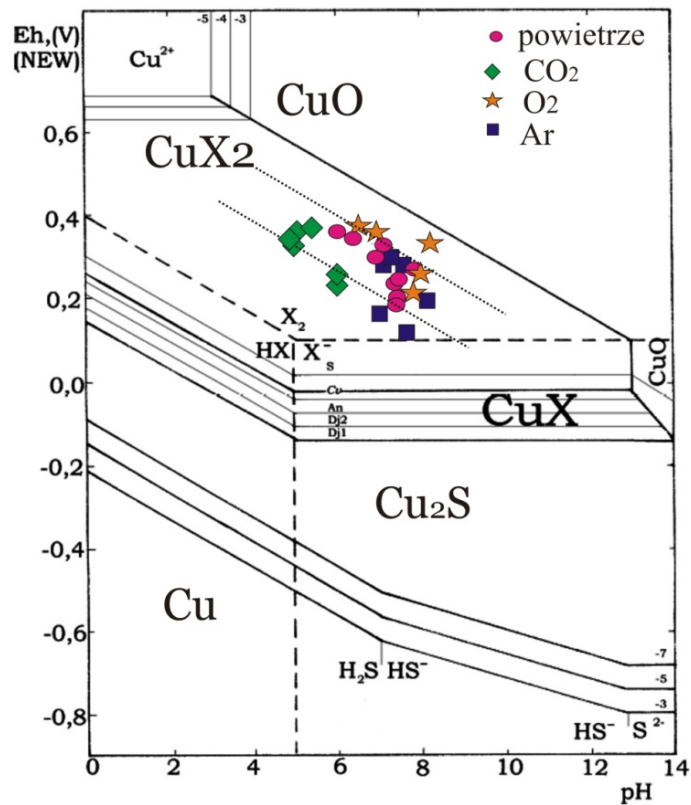
Rys. 11.7.1 jest powtórzeniem rys. 11.3.2. Na rysunku tym naniesiono rzeczywiste wartości E_h oraz pH dla produktów flotacji z I serii eksperymentów. Na rys. 11.7.2 pokazano zależność uzysku miedzi od rzeczywistych, zmierzonych wartości potencjału redox z zaznaczonymi zawartościami i uzyskami miedzi w produktach flotacji.



Rys. 11.7.2. Zależność uzysku miedzi w koncentracji od rzeczywistej wartości E_h dla serii I eksperymentów

Z rys. 11.7.1 i 11.7.2 wynika, że dla flotacji z ługowaniem obserwuje się potencjały znacząco wyższe, o około 0,19 V, w porównaniu z flotacją bez ługowania. Skutkiem tego są wyżej uzyski i wyższa zawartość miedzi w koncentracji.

Przy zastosowaniu chemicznej obróbki flotowanego materiału stwierdza się nieco wyższe wartości potencjału redox niż we flotacji standardowej bez ługowania. Porównując krzywe wzbogacania dla III i IV serii eksperymentów, w których stosowano różne fazy gazowe (powietrze, argon i ditlenek węgla) we flotacjach standardowych oraz we flotacjach z zastosowaniem chemicznej obróbki zauważono, że proces flotacji z wykorzystaniem ługowania przebiega najkorzystniej przy potencjale redox około 0,37 V i pH 7,6. Wartość taką potencjału redox otrzymano używając najczęściej stosowany we flotacji gaz, jakim jest powietrze atmosferyczne.



Rys. 11.7.3. Równowagi metastabilne dla układu Cu-S-HX-H₂O z naniesionymi rzeczywistymi wartościami E_h i pH dla produktów flotacji z serii I-IV

Skuteczny rozdział we wzbogacaniu rud miedzi zachodzi przy odpowiednich wartościach pH i E_h, co jednoznacznie potwierdzają diagramy E_h-pH. Na diagram pokazany na rys. 2.2.6, omówiony w części literaturowej w rozdz. 2.2, naniesiono rzeczywiste punkty pomiarowe z wykonanych eksperymentów (rys. 11.7.3). Wybrano ten właśnie diagram, ponieważ przedstawia on hydrofilność chalkozynu, najbardziej bogatego w miedź i najważniejszego w badanych rudach minerału siarczkowego miedzi. Na pokazanym wykresie równowagowym dla układu Cu-S-HX-H₂O, naniesione punkty doświadczalne znajdują się w obszarze stabilności ksantogenianu miedzi(II), czyli w obszarze hydrofobowym. Na podstawie powyższego diagramu oraz krzywych wzbogacania (rys. 11.4.7 i 11.4.8) można przyjąć, że proces flotacji minerałów siarczkowych najkorzystniej przebiega przy E_h 0,25-0,35V (NEW) oraz pH 7,0-8,0 ponieważ przy tych wartościach zaobserwowano wyższe uzyski miedzi w koncentracji w porównaniu z flotacją standardową. Prawdopodobnie w zakresie pH 7,0-8,0 przy potencjale redox zbyt niskim (poniżej 0,10 V) i zbyt wysokim (powyżej 0,40 V) obserwowana flotacja minerałów siarczkowych miedzi będzie charakteryzować się niższymi wskaźnikami. Prowadząc eksperymenty flotacyjne z użyciem Ar, CO₂, O₂ jako fazą gazową flotacji, zauważono, że argon oraz ditlenek węgla obniżają potencjał redox, natomiast tlen nieznacznie go

podwyższa. Można się zatem spodziewać, że takie warunki mają wpływ na mniej selektywny przebieg wzbogacania minerałów siarczkowych miedzi.

Analizując przebieg krzywych wzbogacania dla materiału ługowanego i nieługowanego z zastosowaniem różnych gazów, stwierdzono wyraźny wpływ potencjału redox i pH na przebieg wzbogacania rudy miedzi. Monitorowanie lub regulowanie E_h i pH powinno zatem umożliwić przeprowadzenie skutecznej i selektywnej flotacji minerałów siarczkowych. Zarówno potencjał redox jak i pH możemy regulować stosując odpowiednie gazy jako medium flotacyjne. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, w wykonanych eksperymentach potwierdzono wpływ gazu inertnego na obniżenie potencjału redox. Zastosowanie argonu spowodowało pogorszenie flotowalności minerałów siarczkowych poprzez obniżenie potencjału redox. Niekorzystnie na proces wzbogacania wpływa również tlen, ponieważ podwyższa potencjał redox, co prawdopodobnie prowadzi do utlenienia powierzchni minerałów siarczkowych, pogarszając tym ich właściwości flotacyjne.

W trakcie opisywanych eksperymentów, w roztworach po ługowaniu, mierzono za pomocą elektrody jonoselektywnej, stężenie jonów miedzi. Pomiaru te wykazały, że podczas zastosowanych we wszystkich eksperymentach warunków ługowania nieutleniającego (stopień wyługowania węglanów wynosił 70%), miedź nie ulega roztwarzaniu. Mierzone stężenie jonów miedzi(II) w roztworze po ługowaniu okazało się znikome, bliskie granicy dokładności pomiaru. W roztworze po chemicznej obróbce stężenie jonów miedzi wahało się w zakresie od $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$ ($32 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$) do 10 mg/dm^3 ($16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). Najwyższe stężenie jonów miedzi(II) w roztworze, stwierdzono dla ługowania z użyciem tlenu. Potwierdzono zatem, że badany proces ługowania, w zastosowanych warunkach, przebiega w sposób „technologicznie bezpieczny” i ma charakter jednoznacznie nieutleniający w stosunku do minerałów kruszcowych miedzi.

IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedmiotem rozprawy było zbadanie wybranych zagadnień związanych ze specyficzną metodą wzbogacania, stanowiącą połączenie ługowania chemicznego i flotacji, którą, jak opisano w części literaturowej, opracowano w ubiegłych latach dla trudno wzbogacalnych półproduktów i odpadów powstających w różnych węzłach przemysłu metali nieżelaznych, głównie we wzbogacaniu rud miedzi. Zadaniem części chemicznej procesu jest rozpuszczenie części trudno wzbogacalnych składników użytecznych i ich odzysk z wyprowadzonych z układu roztworów, lub innym wariantcie, rozpuszczenie części składników nieużytecznych w celu uwolnienia drogą chemiczną ziarn minerału użytecznego, zamkniętego w otocze składnika płonnego i tym samym, umożliwienia skutecznej flotacji uwolnionych ziarn. W części literaturowej opisano przykłady takich technologii, które najczęściej wiążą się z typowymi operacjami hydrometalurgicznymi, w których część składników użytecznych odprowadza się w postaci roztworu, a stałą pozostałość poddaje się flotacji. Nowy proces chemiczno-flotacyjny, zastosowany eksperymentalnie w krajowym przemyśle miedziowym w jednym z zakładów przerobczych rud miedzi, jest natomiast typowym procesem uwalniania minerałów użytecznych, polegającym na wylugowaniu (rozpuszczeniu) kwasem węglanowych składników płonnych rudy. Proces prowadzony jest w takich warunkach, by składnik użyteczny (miedź) pozostał w układzie w nienaruszonej postaci pierwotnej, jako minerał siarczkowy. Wiążąc temat tej rozprawy z tym nowym, w warunkach krajowych rud miedzi procesem, autorka stwierdziła, że wielu problemom technologicznym jakie ujawniły się w jego prowadzeniu, trudno zapobiegać bez wyjaśnienia szeregu zjawisk, mających prawdopodobnie inny przebieg, lub nie występujących w standardowym procesie flotacji. Celem rozprawy była próba wyjaśnienia wpływu kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich właściwości flotacyjne. Jako przedmiot badań wybrano krajową rudę miedzi z jednego z rejonów wydobywczych LGOM, które reprezentowały typowy materiał kierowany do wzbogacania w Zakładach Wzbogacania Rud w KGHM Polska Miedź S.A. Główne badania, związane z realizacją celu pracy, objęły dwa rodzaje produktów flotacji rudy, otrzymanych w warunkach procesu w skali laboratoryjnej:

- koncentrat z flotacji głównej. Materiał ten stanowił produkt, który można traktować jako frakcja łatwo wzbogacana, wydzielona z badanej rudy miedzi
- półprodukt, stanowiący odpad z flotacji czyszczącej koncentratu. Materiał ten można traktować jako przykład frakcji trudno wzbogacalnej wydzielonej z badanej rudy miedzi. Materiał ten także można traktować jako odpowiednik produktu, obecnie

poddawanego obróbce chemicznej i flotacji w jednym z zakładów przemysłowych wzbogacania rud miedzi.

Oba wybrane produkty poddawano operacji czyszczenia polegającego na flotacji frakcjonowanej, do której nadawa wcześniej była ługowana kwasem siarkowym, i porównawczo, wykonywano analogiczne operacje czyszczenia, ale w sposób standardowy, bez ługowania. Wybór takich materiałów jako przedmiotu badań wpływu kwaśnego ługowania na flotację rudy podyktowany był możliwością odniesienia się do rzeczywistych uwarunkowań technologicznych Zakładów Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A.

Wyniki opisanych w rozprawie badań obejmują wycinek szerokiego i mało rozpoznanego problemu flotacji materiałów stanowiących pozostałość po procesach ługowania za pomocą kwasu siarkowego. Szczególną uwagę w badaniach zwrócono na wpływ potencjału utleniająco-redukcyjnego ługowanej zawiesiny flotacyjnej, który odgrywa kluczową rolę we flotacji minerałów siarczkowych.

Jak podkreślono we wstępie do rozprawy oraz opisano w części literaturowej, zjawiska towarzyszące flotacji materiałów poddanych wcześniej intensywnej obróbce chemicznej, jakim jest ługowanie rudy kwasem siarkowym, są w niewielkim tylko stopniu rozpoznane w porównaniu do szeroko opisanych zagadnień fizykochemicznych związanych ze standardową flotacją różnych substancji mineralnych występujących w stanie naturalnym w przyrodzie.

Przedstawione w rozprawie wyniki badań i ich analiza doprowadziły do następujących wniosków:

1. Badania procesu ługowania kwasem siarkowym w warunkach niedomiaru stechiometrycznego potwierdziły nieutleniający charakter procesu gwarantujący selektywny rozkład minerałów węglanowych, stanowiących jeden z głównych składników rud miedzi z LGOM.
2. Badając wpływ kwaśnego ługowania na wybrane półprodukty wzbogacania rudy, potwierdzono, że nieutleniające ługowanie minerałów węglanowych zawartych w rudzie miedzi, prowadzi do zwiększenia stopnia uwolnienia minerałów kruszczowych, co może wpłynąć na zmiany właściwości flotacyjnych ługowanego materiału, w porównaniu do materiału nieługowanego.
3. Pomiary E_h i pH potwierdziły, że obie te wartości mają wpływ na selektywność procesu wzbogacania. W zależności od ich wartości stwierdzono różną wzbogalność rudy mie-

dzi. Dla zawiesin flotacyjnych poddanych wcześniej chemicznej obróbce zaobserwowano wyższe wartości potencjału redox przy stałej wartości pH (około 0,40 V przy pH 7,6) niż we flotacji standardowej bez ługowania (około 0,21 V przy pH 7,6). Prawdopodobnie na wyżej uzyski oraz wyższą zawartość miedzi w koncentracie po chemicznej obróbce mają wpływ odpowiednie wartości E_h oraz pH. Potwierdzono również, że flotacja rudy miedzi może przebiegać niekorzystnie, jeśli proces będzie prowadzony przy potencjale redox zbyt niskim (poniżej 0,10 V) i zbyt wysokim (powyżej 0,40 V) w zakresie pH 7,0-8,0.

4. Proces flotacji z ługowaniem, biorąc pod uwagę rzeczywiste (mierzone) wartości E_h , przebiega przy E_h od 0,25 do 0,35 V(NEW) oraz pH 7,0-8,0, co prawdopodobnie powoduje korzystniejsze wyniki flotacji nadaw ługowanych w porównaniu z nadawami nieługowanymi we flotacji standardowej. Spostrzeżenia te można odnieść do skali technologicznej, dla której celowym wydaje się wprowadzenie kontroli potencjału redox wraz z pH w trakcie procesu technologicznego flotacji ługowanych produktów. Może to znacznie usprawnić prowadzenie procesu, od którego w dużym stopniu zależą wyniki technologii całego ciągu technologicznego, w którym pracuje instalacja ługowania półproduktów kwasem siarkowym.
5. Analizując wzbogacalność badanych materiałów przy użyciu różnych gazów (powietrza, argonu, ditlenku węgla i czystego tlenu), jako faz gazowych zarówno we flotacjach standardowych, jak i flotacjach z chemiczną obróbką nadawy, zauważono, że flotacja przebiega najkorzystniej przy zastosowaniu konwencjonalnej fazy gazowej, jaką jest powietrze atmosferyczne, natomiast argon, tlen i ditlenek węgla spowodowały spadek selektywności flotacji.
 - a) W przypadku eksperymentów z flotacją czyszczącą koncentratu z flotacji głównej stwierdzono, brak różnic we wzbogacalności materiału nieługowanego przy zastosowaniu argonu, ditlenku węgla i tlenu. Dla materiału ługowanego natomiast, stwierdzono niewielkie, jednak wyraźne różnice wzbogacalności z poszczególnymi gazami. Najbardziej niekorzystny wpływ na wzbogacalność stwierdzono przy zastosowaniu tlenu, nieco mniej niekorzystny okazał się argon, a najkorzystniejszą wzbogacalność stwierdzono przy zastosowaniu powietrza atmosferycznego. Stwierdzono, że argon oraz ditlenek węgla obniżają potencjał redox, natomiast tlen nieznacznie go podwyższa w porównaniu z flotacją prowadzoną z powietrzem. Prawdopodobnie te zjawiska mają wpływ na obniżenie selektywności flotacji minerałów siarczkowych.

- b) W przypadku eksperymentów z flotacją półproduktu z czyszczenia koncentratu z flotacji, główne różnice wzbogacalności materiału ługowanego i nieługowanego z zastosowaniem różnych gazów okazały się niewielkie, choć wyniki sugerowały korzystniejszy wpływ na wzbogacalność powietrza atmosferycznego, wobec nieznacznie gorszej wzbogacalności z użyciem argonu i ditlenku węgla, jako faz gazowych we flotacji.
6. W trakcie flotacji wydzielonego, trudno wzbogacalnego półproduktu operacji czyszczenia koncentratu, stwierdzono, że ługowanie powoduje zmiany w zachowaniu się poszczególnych siarczkowych minerałów kruszczowych, które obserwowano jako skutek ługowania nadawy:
- a) W przypadku sumarycznego koncentratu z flotacji głównej (I seria eksperymentów), jako materiału łatwo wzbogacalnego, stwierdzono, że w stosunku do koncentratu nieługowanego, w koncentracie po ługowaniu zwiększa się względny udział bornitu, chalkozynu i chalkopirytu kosztem zmniejszenia udziału pirytu z markasytem, covellinu, sfalerytu i galeny. Choć zmiany te są niewielkie, to uwzględnienie innych wskaźników (uwolnienie, zawartości Cu i ilości kruszców), może sugerować, że należy je uznać jako istotne.
- b) W przypadku flotacji półproduktu (odpadu) z flotacji czyszczącej, (III seria eksperymentów), w materiale po ługowaniu stwierdzono wyraźny wzrost udziału chalkozynu z digenitem przy równoczesnym zmniejszeniu względnego udziału pozostałych minerałów kruszczowych.
- c) Porównując różnice we wzbogacalności poszczególnych minerałów kruszczowych we flotacji półproduktu ługowanego i nieługowanego, stwierdzono nieznaczny lub dyskusyjny wzrost flotowalności chalkozynu z digenitem i chalkopirytu w wyniku ługowania. Stwierdzono także, że praktycznie brak wpływu ługowania na wzbogacalność bornitu, a także pirytu z markasytem. W przypadku covellinu, sfalerytu i galeny obserwuje się wyraźne pogorszenie flotowalności w materiale ługowanym w stosunku do nieługowanego.
- d) Porównanie zachowania się poszczególnych minerałów kruszczowych we flotacji specyficznego materiału, jakim był badany półprodukt (nieługowany), wskazuje, pomimo niezbyt wielkich różnic, że najlepiej wzbogacalnym minerałem jest sfaleryt następnie galena, następnie w kolejności podobnie, ale nieco gorzej flotowalne są chalkozyn

z digenitem, chalkopiryt i covellin. Najgorzej flotowalnym okazał się piryt z markasytem.

Analogiczne porównanie zachowania się minerałów kruszczowych po ługowaniu półproduktu wskazuje, że najgorzej wzbogacalnymi okazują się sfaleryt z galeną oraz covellin, a wyraźnie korzystniejszą charakterystykę ma piryt z markasytem, najlepiej wzbogacalnymi okazują się bornit, chalkopiryt i chalkozyn.

7. Przedstawione w rozprawie wyniki badań złożonego problemu, jakim jest flotacja materiałów poddawanych chemicznej obróbce, stanowią jedyne pewne fragmenty opisu szerokiego zakresu zjawisk wymagających dalszych badań o charakterze podstawowym.

V. LITERATURA

- Ansems A., Bloebaum R.K., 1984. *Chemical comminution*. Powder Technology, Vol. 40, No. 1-3, 265-268.
- Banaś M., Kijewski P., Salamon W., 1996a. *Metale towarzyszące w złożu rud miedzi*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. z.o.o., Lubin.
- Banaś M., Kijewski P., Salamon W., 1996b. *Pierwiastki towarzyszące szkodliwe dla procesu produkcji i środowiska naturalnego*, W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. z.o.o., Lubin.
- Batterham R.J., 2008. *Current practices shaping the science and practice of mineral processing*. W: Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing 24-28 Sept. 2008, Vol. 1, Wang D.D., Sun C.Y., Wang F.L., Zhang L.C., Han L. (Eds), Science Press, 54-59.
- Bean J.J., 1960. *LPF at Miami – Analysis of latest operations*. Mining Engineering, Vol. 12, No. 12, 1265-1270.
- Bergh L.G., Jamsa-Jounela S.-L., Hodouin D., 2001. *State of the art in copper hydrometallurgical processes control*. Control Engineering Practice, Vol. 9, No. 9, 1007-1012.
- Borkowski J., Małysa E., Sanak-Rydlowska S., Pasik J., Plich W., 1992. *Badania nad oczyszczaniem koncentratów blendy cynkowej z ZGH Bolesław*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 8, Zeszyt 2, Kraków, 253-257.
- Brożek M., Młynarczykowska A., 2009. *Kinetyka flotacji*, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków, 11-14, 25-26.
- Chandra A.P., Gerson A.R., 2009. *A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite*, Advances in Colloid and Interface Science 145, 97-110.
- Chmielewski T., Adamski Z., Kołodziej B., 1974. *Analiza stężenia kwasu siarkowego w elektrolicie porafinacyjnym*, Instrukcja laboratoryjna do ćwiczeń z chemii analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska.
- Chmielewski T., 2004. *Ługowanie i bioługowanie miedzi*, W: Materiały IX Seminarium – Hydrometalurgia miedzi Współczesne technologie i wyzwania, Lubin, 59-76.
- Chmielewski T., Charewicz W., 2003. *Systemy ługowania siarczków miedzi*, W: Materiały VIII Seminarium - Hydrometalurgia siarczkowych surowców miedzi, Lubin, 25-55.
- Chmielewski T., Łuszczkiewicz A., Konopacka Ż., 2007. *Wydzielanie i koncepcja przeróbki czarnych łupków z lubińskich rud miedzi*, Materiały konferencyjne, W: Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji Przeróbki Rud Metali Nieżelaznych ICNOP, Wojcieszycy, 171-184.
- Chmielewski T., Walkowiak W., Charewicz W., 2004. *Wybrane techniczno-ekonomiczne i rynkowe uwarunkowania rozwoju hydrometalurgicznych technologii produkcji miedzi*, W: Materiały IX Seminarium – Hydrometalurgia miedzi Współczesne technologie i wyzwania, Lubin, 7-38.
- Chodyncka L., Zawislak L., 1993. *Kopaliny chemiczne*, W: Mineralogia i petrografia kopalin metalicznych i chemicznych, Skrypty uczelniane nr 1768, Gliwice, 133-135.

- Cichy K., Szołomicki Z., Reguła C., 2007. *Nowe Technologie w procesie wzbogacania rud Zn-Pb w Zakładach Górniczo-Hutniczych Bolesław S.A.* Rudy i Metale Nieżelazne, R 52, No. 10, 595-600.
- Clitheroe J.B., Lacy F.H., 1973. *Method for processing copper values.* US Patent 3,728,430.
- Cramer L.A., 2003. *Recent trends in base metal and precious metal processing.* W: Proceed. XXII International Mineral Processing Congress, South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, L. Lorenzen and D. Bradshaw (Eds), Vol 1, 150-160.
- Dreisinger D., 2006. *Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper.* HYDROMETALLURGY, Vol. 83, No. 1-4, 10-20.
- Drzymała J., 2001. *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWr., Wrocław.
- Drzymała J., 2006. *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology, Part I*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 19-29.
- Drzymała J., 2007. *Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology, Part II*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 27-35.
- Drzymała J., Ahmed H.A.M., 2005. *Mathematical equations for approximation of separation results using the Fuerstenau upgrading curves*, Int. J. Miner. Process., 76, 55– 65.
- Drzymała J., Foszcz D., Łuszczkiewicz A., 2009. *Ocena przemysłowego wzbogacania rud, Cuprum* Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud nr 1, 2, (50, 51), 75-90.
- Duyvesteyn W.P.C., Sabacky B.J., 1995. *Ammonia leaching process for Escondida copper concentrates.* Trans. Instn. Min. Metall. (sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.), vol. 104, Sept.-Dec., C125-C140.
- Ekmekci Z., Demirel H., 1997. *Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite*, Int. J. Miner. Process. 52, 31-48.
- El-Shall H, Somasundaran P., 1984. *Physico-chemical aspects of grinding: a review of use of additives.* Powder Technology, 38 275 – 293.
- Fuerstenau D.W., 2007. *A century developments in the chemistry of flotation processing.* W: Froth Flotation: A Century of Innovation, M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.-H. Yoon (Eds), Society for Mining Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado, 3-64.
- Fuerstenau M. C., Han K. N., 2003. *Principles of mineral processing.* Society for Mining Metallurgy & Exploration, Littleton, Colorado.
- Gaudin A.M., *Flotation.* Second Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc. N.York, Toronto, London 1957. Tłumaczenie polskie: *Flotacja.* Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1963.
- Girczys J.K., Sobik-Szołtysek J., 1997. *Problemy wykorzystania osadników poflotacyjnych rud Zn-Pb rejonu bytomskiego.* Rudy i Metale Nieżelazne, R 42, nr 7, s. 297÷302.
- Glembockij W.A., Klassen W.I., Plaksin I.N., 1961. *Flotation*, (I.N. Plaksin, Ed.), Gosgortekhzdat, Moskva. In Russian (Глембоцкий В.А., Классен В.И., Плаксин И.Н., Флотация. Госгортехиздат, Москва 1961).
- Goncalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C., 2003. *The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore*, Minerals Engineering 16, 1213–1216.
- Gorman J.E., Pagel R.F., Nenniger E.H., 1976. *Preleaching zinc concentrates at AMAX's Sauguet refinery*, Engineering and Mining Journal, vol. 177, No. 8, 65÷69.

- Grano S.R., Lauder D.W., Johnson N.W., Ralston J., 1997. *An investigation of galena recovery problems in the Hilton concentrator of Mount Isa Mines Limited, Australia*, Minerals Engineering vol. 10, No. 10, 1139-1163.
- Grano S.R., Ralston J., Smart R.St.C., 1990. Influence of electrochemical environment on the flotation behavior of Mt. Isa copper and lead-zinc ore. *Int. J. Miner. Process.* 30, 69-97
- Gupta C.K., 2003. *Chemical metallurgy. Principles and practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Guy P.J., Trahar W. J., 1985. *The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation*, W: Flotation of Sulphide Minerals, K.S.E. Forsberg (Ed.) Elsevier, 91-109.
- Habashi F., 1998. *Handbook of extractive metallurgy*. Vol.1, Metal Industry, Vol. 2, Primary Metals, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, N. York.
- Harris G.B., White C.W., Zheng L., 2007. *Recovery of copper from oxide waste by leaching, ion exchange and electrowinning*. W: John E. Dutrizac Symposium on Copper Hydrometallurgy, Proceed. Sixth International Copper-Cobre Conference Copper 2007, Toronto, August 25-30.
- Hintikka V.V., Leppinen J.O., 1995. *Potential control in the flotation of sulphide minerals and precious metals*, Minerals Engineering, Vol.8, No 10, 1151-1158.
- Holmes J. A. Fisher J. F. C., 1972. *Development of a process for the extraction of Cu from tailings and low-grade materials at the Chingola Division of Nchanga Consolidated Copper Mines, Zambia*. W: Proceed. Internat. Symposium on Advances in Extractive Metallurgy and Refining, Institution of Mining and Metallurgy, London, 169-188.
- Howard P.H. Datta R.S., 1977. *Chemical comminution: a process for liberating the mineral matter from coal.*, W: Symposium on Desulfurization of Coal and Coal Char, National Meeting, American Chemical Society, New Orleans, March 20-25, 62-72.
- Huttel J.B., 1953. *How new leach-float plant handles Greater Butte's ore*. Engineering and Mining Journal, Vol. 154, No. 6, 90-93.
- Iwasaki I., 1976. *Mineral dressing and chemical metallurgy combine to process difficult-to-treat ores*. Engineering and Mining Journal, vol. 177, No. 5, 108÷123.
- Iwasaki I., Prasad M.S., 1989. *Processing techniques for difficult-to-treat ores by combining chemical metallurgy and mineral processing*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, vol. 4, No. 3-4, 241-276.
- Kellerwessel H., Kausel E., 1980. *Method of recovering metals*. US Patent 4,242,129.
- Kelly E.G., Spottiswood D.J., *Introduction to Mineral Processing*. J.Wiley& Sons, N.York 1985.
- KGHM, 2010. <http://www.kghm.pl>, strona internetowa KGHM Polska Miedź S.A.
- Kijewski P., Jarosz J., 1996. *Właściwości kopaliny*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. z.o.o., Lubin, 304-305.
- Kirjavainen V., Schreithofer N., Heiskanen K., 2002. *Effect of some process variables on floatability of sulfide nickel ores*, International Journal of Mineral Processing, Vol. 65, No. 2, 59-72.
- Kocabag D., Guler T., 2007. *Two-liquid flotation of sulphides: An electrochemical approach*, Minerals Engineering, 20, 1246-1254.

- Kocabag D., Smith M.R., 1985. *The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulphide minerals*, W: Complex Sulphides processing of Ores, Concentrates and By-Products, The Metallurgical Society, Inc., San Diego, California, pp. 55-77.
- Konieczny A., 2006. *Technologie wzbogacania i modele matematyczne dla trudno wzbogalonych frakcji rud miedzi z rejonu Polkowice-Sieroszowice*. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Kraków.
- Konieczny A., Kasińska-Pilut E., Pilut R., 2009. *Problemy technologiczne i techniczne procesu przeróbki mechanicznej rudy miedzi w świetle działalności i roli Oddziału Zakłady Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A.*, Cuprum Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud nr 1, 2, (50, 51), 31-46.
- Kuopanportti H., Suorsa T., Pollanen E., 1997. *Effects of oxygen on kinetics of conditioning in sulphide ore flotation*, Minerals Engineering, Vol. 10, No. 11, 1193-1205.
- Kydros K. A., Matis K. A., Spathis P. K., 1995. *The use of nitrogen in flotation*, W: Flotation science and engineering, K. A. Matis (Ed.), Marcel Dekker, Ltd., N.York, 473-491.
- Laskowski J., 1969. *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Wyd. Śląsk, Katowice, 202-226.
- Laskowski J., 2005. *Testowanie flotacyjnych odczynników pianotwórczych*, Rudy i Metale Nieżelazne, R. 50, Nr 3, 110-113.
- Laskowski J., Łuszczkiewicz A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Last A.W., Stevens J.L., Eaton L., 1957. *L-P-F Treatment of Ray Ore*. Mining Engineering Vol. 9, No. 11, 1236-1238.
- Leja J., Little L.H., Poling G.W., 1963. *Xanthate adsorption studies using infrared spectroscopy*, Trans. Inst. Min. Metall, 72/6, 407.
- Lekki J.J., 1993. *Zastosowanie diagramów równowag metastabilnych mineralów siarczkowych w procesach mineralurgii*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, Wrocław, 13-36.
- Lekki J.J., 1996. *Termodynamiczna interpretacja bezkolektorowej oraz ksantogenianowej flotacji rudy miedzi w kontrolowanych warunkach potencjału redoks*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo Zeszyt 231, 315-331.
- Lekki J.J., 1997. *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenianowej mineralów siarczkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31, Wrocław, 175-196.
- Lekki J.J., 2006. *Ksantogenianowa hydrofobizacja siarczków lubińskich złóż miedziowych*, Cuprum Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, Nr 2 (39), Wrocław.
- Leppinen J.O., Hintikka V.V., Kalapudas R.P., 1998. *Effect of electrochemical control on selective flotation of copper and zinc from complex ores*, Minerals Engineering, Vol. 11, No 1, 39-51.
- Lin H.K., 2003. *Characterization and flotation of sulfur from chalcopyrite concentrate leaching residue*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, Vol. 2, No.1, 1-9.
- Lins F.F., Middea A., Adamian R., 1995. *Hamaker constants of hydrophobic minerals*. W: Processing of hydrophobic minerals and fine coal, Proceedings of the 1st UBC-

- McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing, J.S. Laskowski, G.W. Poling (Eds), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Vancouver, B.C., Canada, 61–75.
- Lynch A.J., Watt J.S., Finch J.A., Harbort G.E., 2007. *History of flotation technology*. W: Froth flotation: A Century of Innovation, M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.-H. Yoon (Eds), Society for Mining Metallurgy and Exploration, 65-91.
- Łętowski F., 1975. *Podstawy hydrometalurgii*, Wyd. WNT, Warszawa.
- Łętowski F., Kołodziej B., Czernecki M., Jędraczek A., Adamski Z., 1979. *A new hydrometallurgical method for the processing of copper concentrates using ferric sulphate*. *Hydrometallurgy*, Vol. 4, No. 2, 169-184.
- Łętowski F., Michalak S., Sokalska G., Drzymała J., Mordalski J., 1982. *Sposób utylizacji odpadów po ługowaniu kwaśnym koncentratów miedziowych*, Patent Tymczasowy, Nr PL 110494 B2.
- Łuszczkiewicz A., 2000a. *Koncepcje wykorzystania odpadów flotacyjnych z przeróbki rud miedzi w regionie legnicko-głogowskim*. *Inżynieria Mineralna*, Nr 1, vol. 1, 25-35.
- Łuszczkiewicz A., 2000b. *Wykorzystanie frakcji czarnych łupków miedzionośnych z rud z rejonu Lubińsko-Głogowskiego*, W: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Mat. Konf. Polkowice, Wyd. Komitet Górnictwa PAN i KGHM Polska Miedź S.A., 37-153.
- Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., 2002. *Badania laboratoryjne i stanowiskowe chemiczno-flotacyjnej modyfikacji odpadu I czyszczenia na eksperymentalnej nitce flotacji w ZWR Polkowice*. Raport Nr I-11/S-84/02, Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.
- Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., 2006. *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*, *Rudy i Metale Nieżelazne*, R. 51, Nr 1, 2-10.
- Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., 2008. *Acid treatment of copper sulfide middlings and rougher concentrates in the flotation circuit of carbonate ores*. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 88, No. 1-2, 45-52.
- Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., Adamski Z., Stec R., Kowalska M., Marszałkowska E., 1998. *Badania laboratoryjne i kompleksowe testy półtechniczne wzbogacania rudy przerabianej na I-II ciągu technologicznym ZWR O/ZG Lubin z zastosowaniem ługowania kwasem siarkowym wybranych produktów w węźle oczyszczania koncentratów*. Sprawozdanie Nr 5/DW/98, Zakład Doświadczalny Sp. z O.O., Lubin.
- Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., Stec R., Marszałkowska E., Henc T., Kowalska M., Gąbka A., Strózik L., 2000. *Badania laboratoryjne chemiczno-flotacyjnej modyfikacji wybranych produktów wzbogacania w ZWR Polkowice*. Raport Nr I-11/S-88/2000, Instytut Górnictwa, Politechnika Wrocławska, październik.
- Łuszczkiewicz A., Konopačka Ž., Muszer A., 2006. *Określenie możliwości ograniczenia strat miedzi i srebra w odpadach poflotacyjnych Zakładów Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A.* Sprawozdanie z badań: Raport Nr S-82/2006, Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.
- Łuszczkiewicz A., Wieniewski A., 2006. *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedzowym*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 30 Zeszyt 3/1, 181-196.

- Majima H., 1969. *How oxidation effects selective flotation of complex sulphide ores*, Can. Met. Quart., 8 No. 3, cytowanie za Kocabag i Smith 1985.
- Małysa E., Sanak-Rydlewska S., 1993. *Możliwość obniżenia zawartości magnezu w koncentratkach blendy cynkowej*, W: Materiały XXV Krakowskiej Konferencji Nauk.-Techn. Przeróbki Kopalin, Sympozja i Konferencje Nr 8, Wyd. Centrum Podst. Probl. Gosp. Sur. Miner. i Energią, Szczawnica, 143-149.
- Mao L., Yoon R.H., 1997. *Predicting flotation rates using equation derived from first principles*, International Journal of Mineral Processing, 51, 171 – 181.
- McGauley P.J., 1970. *Concentration of copper from copper ores, concentrates and solutions*. US Patent 3544306.
- McGowan R.R., Roberts S., Boyce A.J., 2006. *Origin of the Nchanga copper–cobalt deposits of the Zambian Copperbelt*. Mineralium Deposita, Vol. 40, No. 6-7, 617 – 638.
- Mielczarski E., Mielczarski J., 2005. *Infrared spectroscopic studies of galvanic effect influence on surface modification of sulfide minerals by surfactant adsorption*, Environ. Sci. Technol., 39, 6117-6122.
- Mitrofanov S.I., Meshchaninova V.I., Kurochkina A.V., Mainov A.D., Shcherbakov V.A., 1984. *Combined processes of treatment of nonferrous metal ores*. Nedra Publ. Moskva. In Russian. (Митрофанов С.И. Мещанинова В.И. Курочкина А.Д. Майнов А.Д. Щербаков В.А. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. Изд. Недра, Москва 1984).
- Mpongo, M. K. Siame, E., 2006. *Effect of collector, frother and depressant addition on the copper recovery and concentrate grade of the Nchanga underground scavenger circuit of Konkola Copper Mine – Zambia*. African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series, Vol. 7, No. 1, 8–11.
- Nguyen A.V., Schulze H.J., Ralston J., 1997. *Elementary steps in particle-bubble attachment*, Inter. J. Mineral. Process., 51, 183–195.
- Nicol M.J., 2001. *Hydrometallurgy into the next millennium*. AusIMM Proceedings (Australia). Vol. 306, No. 1, 65-69.
- Nieć M., Piestrzyński A., 1996. *Forma i budowa złoża*, W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. Z.o.o., Lubin, 185.
- Pease J. D., Curry D. C., Barns K. E., Young M. F., Rule C., 2007. *Transforming flowsheet design with inert grinding - the IsaMill*, Canadian Mineral Processors 38th Annual Operators Conference, Ottawa, January 17-19, 2006 at the Westin Ottawa (CMP 2006), 1-19.
- Plaksin I.N., 1959. *Interaction of minerals with gases and reagents in flotation*, Trans. AIME, 214: 319.
- Pourbaix M., 1978. *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, Wyd. PWN, Warszawa.
- Prawo geologiczne i górnicze, 1994, 2008. USTAWA z dnia 4 lutego 1994 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. 05.228.1947 ze zm.: Dz. U. Nr 27, poz. 96, Dz. U. z 2008 r. Nr 138 poz. 865, Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. O odpadach wydobywczych (Dz. U. z dnia 31 lipca 2008r.).
- Pryor E.J., 1965. *Mineral processing*. 3rd Ed., Elsevier Science Ltd.

- Rajczyk M., 2000. *Chemiczna modyfikacja koncentratów metali nieżelaznych jako metoda wzrostu efektywności ich wykorzystania*, Rudy i Metale Nieżelazne, R. 45, Nr 2, 89-91.
- Rao S.R., Finch J.A., 2006. *Processing of metallurgical residues by flotation – Bench-scale studies on two industrial products*. Waste Management, Vol. 26, No. 5, 504-508.
- Rao S.R., Labonte G., Finch J.A., 1989. *Electrochemistry in the plant*, W: Innovations in Flotation Technology, P. Mavros and K.A. Matis (Eds), NATO ASI Series, vol. 208, 57-100.
- Rao S.R., Moon K.S., Leja J., 1976. *Effect of grinding media on the surface reactions and flotation of heavy metal sulphides*, W: Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau (Ed.), AIME, New York, Vol. 1, 509–527.
- Rashchi, F., Dashti, A., Arabpour-Yazdi, M., Abdizadeh, H., 2005. *Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue*. Minerals Engineering, Vol. 18, No. 2, 205-212.
- Rawlings D.E, 2004. *Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 76, No. 4, 847-859.
- Richardson P.E., Walker G.W., 1985. *The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite, and pyrite in a electrochemical-flotation cell*, W: Proceed. XV International Mineral Processing Congress, Vol. 2, Publ. BRGM, 198-210.
- Roux E, Goodey J.G., Gaudin A.M., Gaudin A.B., 1978. *Process for upgrading ores containing baddeleyite*, United States Patent 4,067,953.
- Rubinstein J.B., Samygin V.D., 1998. *Effect of particle and bubble size on flotation kinetics*, W: Frothing in flotation II, J.S. Laskowski i E.T. Woodburn (eds.), Gordon and Breach, Australia, Chap. 2, 51–80.
- Rydzewski A., 1996. *Litologia skał złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. Z.o.o., Lubin, 137–141.
- Sanak-Rydlewska S., Małysa E., 1996. *Purification of zinc blende concentrate by chemical/flotation treatment to remove magnesium*. Archives of Metallurgy, Vol. 41, No. 4, 435–440.
- Schulze H.J., 1984. *Physico-chemical elementary processes in flotation*, Developments in Mineral Processing, 4, Elsevier, Amsterdam.
- Schulze H.J., 1992. *Elements of physically – based modelling of the flotation process*, W: Innovation in Flotation Technology, Kluwer Academic Publishers, London, Vol. 208, 171-180.
- Schulze H.J., 1993. *Flotation as a heterocoagulation process: possibilities of calculating the probability of flotation*, W: Coagulation and flocculation. Theory and applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 321-353.
- Shantz R., Morris T.M., 1977. *Dichromate process demonstrated for leaching copper sulphide concentrates*. W: E/MJ Operating Handbook of Mineral Processing, Vol. 1. McGraw Hill, 251-256.
- Spalińska B., Stec R., Sztaba K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.*, W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wydawnictwo Cuprum Sp. z.o.o., wydanie II, Wrocław, 465-472.

- Starowicz A., Henc T., Chmielewski T., Łuszczkiewicz A., 2009. *Analiza możliwości wykorzystania odpadowego kwasu siarkowego do procesu modyfikacji odpadu I czyszczenia*. Ekspertyza wykonana na zlecenie KGHM Polska Miedź S.A. O/ZWR, KGHM EcoRen SA, Lubin, 1-45.
- Sobierajski S., Wieniewski A., Skorupska B., Gramała J., Kubacz N., Chmielarz A., Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., Muszer A., 2006. *Sprawozdanie z prac wdrożeniowych dotyczące wdrożenia wyników pracy pt. Opracowanie koncepcji technologii wzbogacania rud z wykorzystaniem metod chemiczno – flotacyjnych dla rejonu ZWR Polkowice*. Sprawozdanie nr 6316/W/06. Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, czerwiec, 1-53.
- Sutherland K.L., Wark I.W., 1955. *Principles of flotation*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy Inc., Melbourne. (Tłumaczenie rosyjskie: К.Л. Сазерленд, И.В. Уорк, Принципы флотации, Металлургиздат, Москва 1958).
- Szołomicki Z., 1995. *Obróbka chemiczna koncentratu cynku*, W: Materiały I Międzynarodowej Konferencji Przeróbki Kopaliny, Sympozja i Konferencje Nr 19, Wyd. Centrum Podst. Probl. Gosp. Sur. Miner. i Energią, Zakopane, 265-280.
- Szołomicki Z., 1996. *Wybrane aspekty technologii odmagnezowania koncentratów cynkowych kwasem siarkowym dla koncentratu pochodzącego z ZG Trzebieńka*, W: Materiały III Międzynarodowej Konferencji Przeróbki Rud Metali Nieżelaznych ICNOP '96, KGHM Polska Miedź S.A., Wyd. CBPM Cuprum, IMN, Zakopane, 127÷134.
- Sztaba K., 1993. *Przesiewanie*, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice, 22.
- Śmieszek Z., Wieniewski A., Cichy K., Kubacz N., Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., Muszer A., 2002. *Opracowanie koncepcji technologii wzbogacania rud z wykorzystaniem metod chemiczno-flotacyjnych dla rejonu ZWR Polkowice*, Sprawozdanie nr 5949/II/02, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.
- Taggart A.F., 1956. *Handbook of mineral dressing*. J. Willey.
- Talbot H. R., 1947. *The development of metallurgy practice for the treatment of Nchanga mixed oxide-sulfide ores*, Bull. Int. Mining Met., No 482, 29.
- Taylor A., 1996. *Finally on the Wall for Copper Smelting?* Engineering and Mining Journal, vol. 197, No. 2, 39÷41.
- Tomaszewski J., 1985. *Problemy racjonalnego wykorzystania rud miedziowo polimetalicznych ze złoża monokliny przedsudeckiej*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Nr 17, 131-141.
- Tong D., Jiayong C., 1991. *Treatment of oxidized copper ores with emphasis on refractory ores*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. 7, No. 3 & 4, 175–207.
- Trybalski K., Łuszczkiewicz A., Drzymała J., Tumidajski T., Foszcz D., Muszer A., Niedoba T., Henc T., 2008. *Określenie wpływu wzbogalności przerabianych rud na jakość koncentratów miedziowych dla potrzeb optymalizacji górnictwo-hutniczego procesu wytwarzania miedzi*. Etap II. Badania wzbogalności urobku planowanego do wydobywania. Akademia Górniczo-Hutnicza, Sprawozdanie, um. nr AGH 5.5.100.60. Kraków.
- Uberman R., Uberman R., 2007. *Metody wyceny wartości złóż antropogenicznych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 23, Z. 2, 35-48.
- van Deventer J.S.J. Lukey G.C., 2003. *Sustainability in the minerals industry: threat or opportunity?* W: Proceed. XXII International Mineral Processing Congress, South African

- Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, L. Lorenzen and D. Bradshaw (Eds), Vol 1, 23-41.
- Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993. *On the modelling of the flotation process*, Int. J. Miner. Process., 37, 27–43.
- Wark I.W., Cox A.B., 1934. Principles of flotation I, II and III. Trans. AIME 112:189, 245, 267. Cytowane za Fuerstenau D.W., 2007.
- White L., 1980a. *Renovated Atlas Mill will produce uranium, vanadium, and copper*. W: Engineering and Mining Journal Second Operating Handbook of Mineral Processing, McGraw-Hill, inc. New York, 201-205.
- White L., 1980b. *Zambia. Nchanga Consolidated Copper Mines*. W: Engineering and Mining Journal Second Operating Handbook of Mineral Processing, McGraw-Hill, inc. New York, 440-471.
- Whyte R.M., Schoeman N., Bowes K.G., 2001. *Processing of Konkola copper concentrates and Chingola refractory ore in a fully integrated hydrometallurgical pilot plant circuit*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 101, No. 8, 427-436.
- Wills B. A., 1985. *Mineral processing technology*, 3rd Ed. (International series on material science and technology v. 29), Pergamon Press, Oxford, N.York, Toronto, Sydney.
- Wills B.A., 2006. *Wills' Mineral processing technology*, Seventh edition, Napier-Munn T.J. (Ed), Butterworth-Heinemann-Elsevier.
- Witika L. K., Dobias B., 1995. *Electrochemistry of sulfide minerals*, W: Flotation science and engineering, K. A. Matis (Ed.), Marcel Dekker, Ltd., N.York, 157-177.
- Woodcock J.T., Sparrow G.J., Buckard W.J., 2007a. *Flotation of precious metals and their minerals*. W: Froth Flotation: A Century of Innovation, M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.-H. Yoon (Eds), Society for Mining Metallurgy and Exploration, 575-609.
- Woodcock J.T., Sparrow G.J., Buckard W.J., Johnson N.W., Dunne R., 2007b. *Plant practice: sulfide minerals and precious metals*. W: Froth Flotation: A Century of Innovation, M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.-H. Yoon (Eds), Society for Mining Metallurgy and Exploration, 781-843.
- Woods R., 2003. *Electrochemical potential controlling flotation*, Int. J. Miner. Process. 72, 151-162.
- Wyżykowski J., 1979. *Rudy miedzi*. W: Surowce Mineralne Dolnego Śląska, praca zbiorowa pod red. K. Dziedzica, S. Kozłowskiego, A. Majerowicza., L. Sawickiego, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, PAN, Wrocław, 120-130.
- Xiang H.W., Yen X., 1998. *The effect of grinding media and environment on the surface properties and flotation behavior of sulfide minerals*. International Journal of Mineral Processing 7, 49–79.
- Yuan X.M., Palsson B.I., Forssberg K.S.E., 1996. *Flotation of a complex sulphide ore I. Cu/Zn selectivity control by adjusting pulp potential with different gases*, Int. J. Miner. Process. 46, 155-179.
- Zimba H, Chitambo M., Sondashi S. Grobler W.A., *Development of a mineral flotation frother for Nchanga Mine on the Zambian Copperbelt*. W: Proceed. 4th Southern African Conference on Base Metals, 23–27 JULY 2007, Swakopmund, Namibia, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 139-148.