

Cyna (łac. *stannum* – Sn) – pierwiastek reprezentatywny należący do głównej rodziny węglowców (IV grupa układu okresowego pierwiastków – C, Si, Ge, Sn, Pb). Jest pierwiastkiem dość pospolitym (rozpowszechnienie $4 \cdot 10^{-3}\%$ wag.). Znane są trzy odmiany alotropowe: cyna α (cyna szara), cyna β (cyna biała), cyna γ .

Spośród minerałów cyny (tabela 1) największe znaczenie przemysłowe ma kasyteryt. Ze względu na to, że od ponad pół wieku nie odkryto żadnego większego złoża kasyterytu istnieje konieczność eksploatacji mniej korzystnych rud cyny.

Tabela 1. Cyna – kopaliny użyteczne

Nazwa	Wzór chemiczny	Teor. zaw. Sn %	Ukł kryst.	Twardość	Gęstość
Kasyteryt	SnO ₂	78,77	tetr.	6,0–7,0	6,8–7,0
– kasyteryt drzewiasty (wood-tin)	SnO ₂	naskorupienia			
Hydrokasyteryt (warlamowit)	(Sn, Fe) (O, OH) ₂	niedokładnie poznany			
Teallit	PbSnS ₂	30,51	romb.	2,5	6,36
Stannin	Cu ₂ FeSnS ₄	29,58	tetr.	4,0	4,4–4,6
Franckeit	5PbS·3SnS ₂ ·Sb ₂ S ₃	17,09	romb.	2,5–4,0	5,90
Kylindryt (cylindryt)	6PbS·6SnS ₂ ·Sb ₂ S ₃	26,54	pseudoreg.	2,5	5,46
Canfieldyt	4Ag ₂ S·(Sn, Ge)S ₂	10,14			
	4Ag ₂ S·GeS ₂	Ge – 6,44%			
Malayait	SnCa[O SiO ₄]				

Przeróbka mechaniczna

Wybór metody wzbogacania

Przemysłowe znaczenie mają rudy zawierające kasyteryt i częściowo stannin. Duże zasoby znajdują się w złożach, w których głównymi minerałami są franckeit i hydrokasyteryt. Inne minerały cyny nie mają większego znaczenia. Głównym źródłem cyny są złoża zawierające kasyteryt. Jest on kruchy i dlatego wymaga zastosowania odpowiedniego przygotowania rudy do wzbogacania. Kasyteryt zawiera domieszki Fe, Ta, Ti, Nb i innych metali. Wpływa to na

właściwości flotacyjne kasyterytu. Wybór metody wzbogacania zależy też od wielkości ziaren kasyterytu (tabela 2) oraz od składu mineralnego rudy.

Przeróbka mechaniczna rud zawierających stannin nie przedstawia dużych trudności, jednak ze względu na to, że zawartość cyny w nim wynosi około 28%, a także ma on podobne właściwości flotacyjne jak inne siarczki, jego późniejsza przeróbka metalurgiczna jest złożona.

Wzbogacanie rud zawierających franckeit i hydrokasyteryt nie jest możliwe znanymi metodami przeróbki, ponieważ zawierają one znaczne ilości Ge,

Tabela 2. Trudności wzbogacania rud Sn w zależności od wielkości ziarn kasyterytu

Wielkość ziaren	Klasa, mm	Wymagana wielkość ziaren nadawy po rozdrobnieniu		Uzysk cyny w koncentracie, %	Wzbogalność rudy
		wstępnym, mm	końcowym, mm		
Bardzo gruboziarniste	+1,0	6(8)–0	1–0	>85	Bardzo łatwo wzbogalalne
Gruboziarniste	1–0,5	4(6)–0	0,5–0	85–75	Łatwo wzbogalalne
Średnioziarniste	0,5–0,1	2–0	0,2–0	75–65	Dobrze wzbogalalne
Drobnoziarniste	0,1–0,01	1–0	0,074–0	65–50	Trudno wzbogalalne
Bardzo drobnoziarniste	–0,074	1–0	0,074–0	50–35	Bardzo trudno wzbogalalne
Skrajnie drobnoziarniste	–0,040	–	–	<35	Skrajnie trudno wzbogalalne (przeróbka mechaniczno-chemiczno-metalurgiczna)

Bi, Zn, Pb, In, Cd co wymusza kompleksową przeróbkę na drodze metalurgicznej.

W zależności od typu rudy stosuje się mniej lub bardziej złożone układy przygotowania nadawy do wzbogacania. Rudy złóż pierwotnych wymagają układów pozwalających na możliwe całkowite uwolnienie minerałów bez ich przemienienia podczas rozdrabniania i mielenia (uniknięcie strat cyny w szlamach) oraz odpowiedniej klasyfikacji w celu usunięcia szlamów przed procesem wzbogacania.

Rudy złóż okruchowych wymagają prostszych układów przygotowawczych i są w zasadzie łatwo wzbogacalne.

Rudy cyny wzbogaca się metodami grawitacyjnymi, kombinowanymi grawitacyjno-flotacyjnymi i flotacyjnymi.

Metody przeróbki rud cyny

W wyniku wzbogacania rud cyny uzyskuje się koncentraty o różnej zawartości składnika użytecznego. Zależy to od typu rudy, a także od żądań odbiorców. Wyróżnia się handlowe typy koncentratów o zawartości cyny począwszy od 5 do 15% Sn, równocześnie normuje się zawartość domieszek. Uzyskane w wyniku wzbogacania koncentraty cyny poddaje się operacjom uzupełniającym mającym na celu rozdzielanie cyny od innych składników użytecznych.

Przygotowanie nadawy do wzbogacania jest jednym z ważniejszych etapów przeróbki tych rud. Ze względu na kruchość kasyterytu łatwo można doprowadzić do jego przemienienia. Wybór układu rozdrabniania i mielenia zależy głównie od wielkości ziaren kasyterytu w rudzie. Rudy z grubszymi i średnimi ziarnami (wielkość ziaren kasyterytu 0,1–1 mm i więcej) rozdrabnia się w kruszarkach szczękowych (I stopień rozdrabniania) i w kruszarkach walcowych (II stopień). Dla drobniejszego rozdrabniania używa się kruszarek stożkowych, a do mielenia – młynów prętowych. Dla rud ze średnimi i drobnymi ziarnami stosuje się stopniowe rozdrabnianie grube, średnie i drobne, a następnie mielenie połączone z przesiewaniem i klasyfikacją mokrą w celu wydzielenia odpowiednich klas ziarnowych (zarówno według wielkości, jak i współczynnika równopadania) kierowanych następnie do różnych procesów wzbogacania grawitacyjnego i flotacyjnego.

Rudy złóż okruchowych zawierające znaczne ilości minerałów ilastych poddawane są rozmywaniu i rozdrabnianiu najczęściej na mokro w obracających się bębnoch przy użyciu silnego strumienia wody lub też w płuczkach korytowych zaopatrzonych w mieszadła mechaniczne. Dla tego typu rudy stosuje się klasyfikację na sitach, np. przesiewacze bębnowe, wibracyjne, typu Dorr-Oliwer, sita łukowe Bartles, przesiewacze Wemco.

Klasyfikację rud pochodzenia pierwotnego prowa-

dzi się, w przypadku grubego mielenia na sitach łukowych, drobno zmieloną rudę klasyfikuje się w klasyfikatorach hydraulicznych z włączeniem w układ klasyfikatora mechanicznego w celu odszlamowania nadawy. Bardzo drobno zmieloną rudę ($-0,074$ mm) klasyfikuje się w hydrocyklonach lub hydroseparatorach. Klasyfikację przy ziarnistości poniżej 0,15 mm prowadzi się często przy zastosowaniu peptyzatorów. W tym celu stosuje się szkło wodne, sodę kalcynowaną, heksametafosfat sodu. W niektórych szlamach wskutek utleniania pirytu następuje zakwaszenie środowiska, co powoduje koagulację większości zanieczyszczeń. Taki materiał nie może być kierowany do procesów wzbogacania bez uprzedniego zdyspergowania chemicznego lub dynamicznego. Peptyzatory w znacznym stopniu poprawiają wyniki wzbogacania grawitacyjnego drobnych klas ziarnowych. Zużycie szkła wodnego wynosi 3–6 kg/t szlamów, a przy przeróbce starych zwałów wzrasta ono 3–4 razy.

W procesach klasyfikacji zużywa się znaczne ilości wody. Z tego też powodu szlamy i drobne ziarna należy zagęszczać przed procesem wzbogacania. Stosuje się w tym celu zagęszczacze promieniowe oraz stożki zagęszczające, znane też są rozwiązania z zastosowaniem odstoników ziemnych.

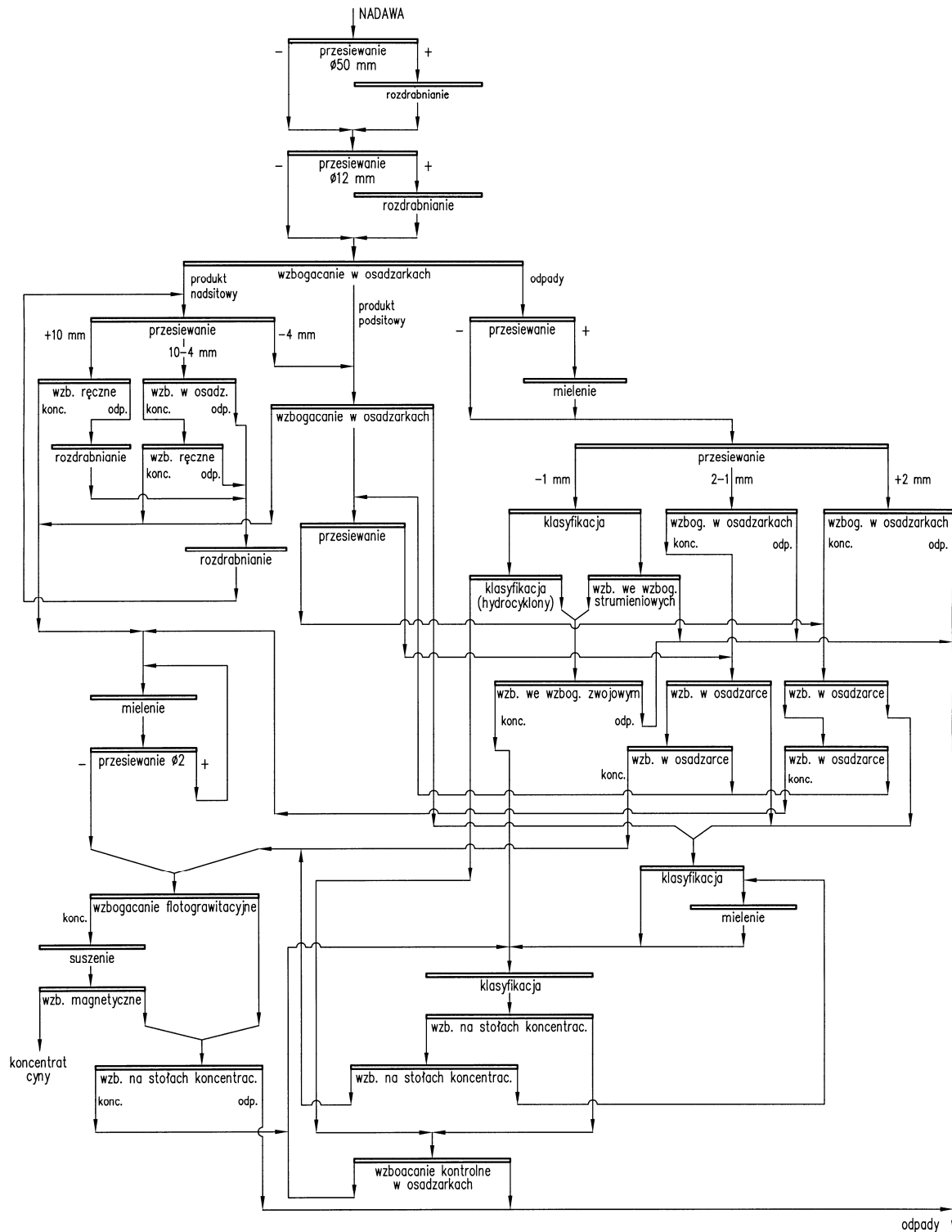
Wzbogacanie ręczne rud Sn ma miejsce w małych zakładach, gdzie stosowanie skomplikowanych układów technologicznych nie ma ekonomicznego uzasadnienia. Ręczne wzbogacanie stosuje się dla ziaren o wielkości powyżej 40(50) mm wydzielonych z rudy surowej, a także poddanych przemyciu. Wzbogaca się również rudy bezpośrednio na miejscu eksploatacji. Z rud pegmatytowych i kasyterytowych wydziela się ręcznie koncentraty, natomiast z rud kasyterytowo-siarczkowych wydziela się tylko czyste ziarna skały płonnej. Wzbogacanie ręczne czasami stosuje się (rys. 1) do wybierania ziaren o podwyższonej zawartości Sn z grubych klas ziarnowych (10–50 mm) koncentratu uzyskanego po wstępnym wzbogacaniu nieklasyfikowanej rudy w osadzarkach oraz klas 10–4 mm koncentratu uzyskanego w procesie wtórnego wzbogacania w osadzarkach.

W celu zabezpieczenia odpowiedniej dokładności wzbogacania do procesu kieruje się tylko takie rudy, w których łatwo wzrokowo rozróżnić można ziarna skały płonnej i ziarna zawierające kasyteryt. Zabarwienie kasyterytu zmienia się od prawie bezbarwnego, poprzez żółte, różowe, rubinowe, ciemne do smołowoczarne, co zależy od składu i ilości domieszek, np. tlenków Fe, Mn, Nb, Ta i innych.

Wzbogacanie grawitacyjne jest podstawową metodą wzbogacania rud Sn. W zależności od wielkości ziaren kasyterytu stosuje się: wzbogalniki z cieczą ciężką, osadzarki, stoły koncentracyjne, wzbogalniki strumieniowe lub wzbogalniki zwojowe. Układy technologiczne są proste, komplikują się

tylko w przypadku występowania znacznych domieszek innych minerałów ciężkich, a także w przypadku niskiej zawartości cyny w rudzie surowej. Wówczas zachodzi konieczność zwiększenia liczby operacji czyszczących wraz z zawrotami dla otrzymania wysokiej czystości koncentratów przy odpowiednio wysokim uzysku. Przykładowy schemat zastosowania urządzeń wzbogacania grawitacyjnego w zakładzie przeróbki rud cyny pokazano na rys. 1.

Wzbogacanie w cieczach ciężkich jest stosowane w przypadkach, gdy skład mineralny rudy oraz sposób występowania kasyterytu pozwala na usunięcie do odpadów znacznej ilości gruboziarnistego materiału nie zawierającego składników użytecznych. W wyniku tego uzyskuje się znaczne obniżenie kosztów rozdrabniania rudy przy równoczesnym zmniejszeniu obciążenia pozostałych urządzeń do wzbogacania grawitacyjnego. W praktyce przemysłowej prowadzi się



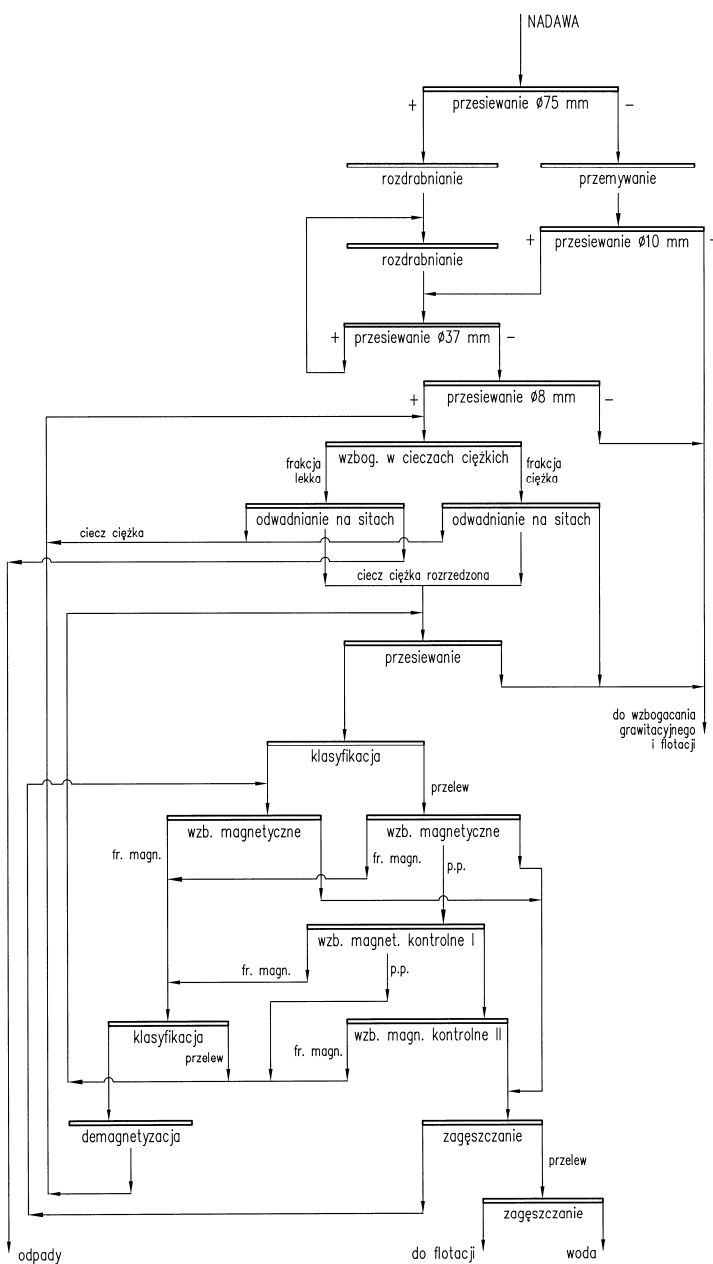
Rys. 1. Schemat grawitacyjnego wzbogacania rud cyny ze złoża pierwotnego

go we wzbogacalnikach stożkowych, bębnowych lub kołowych, stosując jako obciążnik – żelazokrzem (gęstość cieczy ciężkiej 2,5–2,78 g/cm³), arsenopiryt (2,72–2,74 g/cm³), a także mieszaninę magnetytu 60% i żelazokrzemu 40% (2,63 g/cm³). Obciążnik odzyskuje się poprzez przemywanie produktów i separację magnetyczną dla żelazokrzemu i magnetytu lub flotację dla arsenopiryty. Zużycie obciążnika wynosi: żelazokrzemu 280–500 g/t, arsenopiryty 2,6 kg/t. Do wzbogacania w cieczach ciężkich kieruje się szerokie klasy ziarnowe 40–2 mm (np. 32–4, 30–10, 37–8, 19–2 mm), otrzymując w wyniku wzbogacania ostateczne odpady o wychodzie 30–50% i więcej. Przykładowy schemat wzbogacania, w którym ciecze ciężkie zastosowano jako operację wstępną przedstawiono na rys. 2. W wyniku wzbogacania klasy +8 mm o za-

wartości 0,52% Sn i wychodzie 73% uzyskuje się frakcję ciężką o wychodzie (w stosunku do całości rudy) 10% i zawartości 0,95% Sn oraz frakcję lekką o wychodzie 63% i zawartości 0,26% Sn. Uzysk Sn we frakcji ciężkiej wynosi 67–70%. W niektórych zakładach przerobczych prowadzi się próby wzbogacania rud Sn w cyklonach z cieczą ciężką, stosując jako obciążnik żelazokrzem. Pozwala to na wzbogacanie rudy o ziarnistości +1 mm. Cyklony stosuje się także do wzbogacania klasy ziarnowej 3–0,074 mm w jednorodnej cieczy ciężkiej, w tetrabromoetanie.

Wzbogacanie w osadzkach jest najczęściej stosowaną metodą wzbogacania średnioziarnistego materiału zarówno jako operacja wstępna, główna, a także jako operacja wzbogacania kontrolnego. Największa wielkość ziaren nadawy kierowana do wzbogacania w osadzkach nie przekracza w zasadzie 15–20 mm, najczęściej 3–6 mm. Dolna granica bywa różna. Przyjmuje się, że najdokładniej wzbogacają się ziarna o wielkości 0,5(1,0) mm, są jednak takie zakłady, w których do wzbogacania kieruje się klasę 2–0 mm tylko po wstępnym odszlamowaniu materiału. Badania wykazują jednak, że w tym przypadku najdrobniejsze ziarna kasyterytu (0,2 mm) nie rozdzielają się z wystarczającą dokładnością. Jeżeli jednak wzbogacanie w osadzkach z pościelą odbywać się będzie pod niedużym obciążeniem (do 10 t/h na 1 m szerokości osadzarki), pościel będzie miała gęstość znacznie niższą niż kasyteryt i dokładnie usunięte będą szlamy, można w praktyce, osiągnąć zadowalające wyniki wzbogacając ziarna do 0,053 mm. Skala klasyfikacji ziaren przed wzbogacaniem jest różna i zależy głównie od rodzaju rudy, wielkości ziaren kasyterytu, rodzaju minerałów towarzyszących, itp.

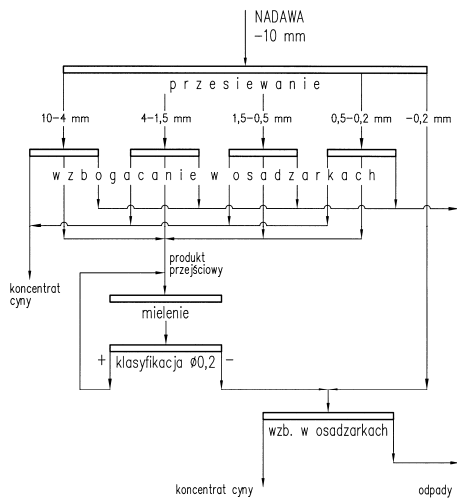
Konstrukcja osadzarek (zastosowany typ) nie ma większego znaczenia dla procesu wzbogacania. Urządzenia różnych firm dają zbliżone wyniki. Najczęściej stosowane są osadzarki membranowe, w których przy wzbogacaniu klas grubych ziarna koncentratu osadzają się na sicie, a przy wzbogacaniu ziaren drobnych koncentrat wydziela się w produkcie podsitowym (osadzarki z pościelą). Przyjmuje się następujące optymalne warunki pracy: w pierwszym przypadku skok przelewowy wynosi 42–45 mm, wysokość progu przelewowego 80 mm, zużycie wody podsitowej 2–2,5 l/cm² sita, w drugim przypadku skok membrany wynosi 50 mm, częstotliwość 130–160 skoków/min, zużycie wody 9–11 l/s na m² sita. Jako pościel stosuje się wycinki metalowe o grubości 8–12 mm uzyskane przy perforacji blach sitowych, śrut, arsenopiryt, magnetyt i inne minerały. Ziarnistość pościeli powinna być 3–4 razy większa (według innych źródeł 1,5–2,5) od ziaren



Rys. 2. Wzbogacanie wstępne rud cyny w cieczach ciężkich

wzbogacanej klasy ziarnowej rudy. Przy wzbogacaniu rudy nieklasyfikowanej w osadzarkach z pościelą można uzyskać dwa koncentraty: gruboziarnisty jako produkt nadsitowy i drobnoziarnisty – produkt podsitowy.

Przykładowy schemat wzbogacania rud Sn przedstawia rys. 3, a rezultaty wzbogacania według tego schematu zestawiono w tabeli 3.



Rys. 3. Schemat wzbogacania kwarcowych rud cyny w osadzarkach

Stoły koncentracyjne są najkorzystniejszymi urządzeniami do wzbogacania grawitacyjnego rud Sn o ziarnistości < 2 mm, najczęściej wzbogaca się ziarna poniżej 1 mm. Dolna granica wielkości ziaren wynosi 0,2 mm, a czasami 0,1 mm. Ziarna poniżej 0,1 mm można wzbogacać na stołach koncentracyjnych szlamowych pod warunkiem, że są one w zasadzie większe niż 15–30 μm . Przy przewadze ziaren drobniejszych stosuje się nieruchome stoły koncentracyjne różnych typów, stoły koncentracyjne okrągłe, stoły koncentracyjne krążące. Najlepsze wyniki wzbogacania osiąga się przy podziale materiału surowego na wąskie klasy ziarnowe według współczynnika równopadania przy klasyfikacji hydraulicznej lub według wielkości przy klasyfikacji na sitach. Przy wzbogacaniu rodzaj napędu stołu koncentracyjnego wywiera mały wpływ na rezultaty wzbogacania. Znaczenie natomiast ma sposób rowkowania powierzchni stołu. Zaleca się stosowanie następujących zasad:

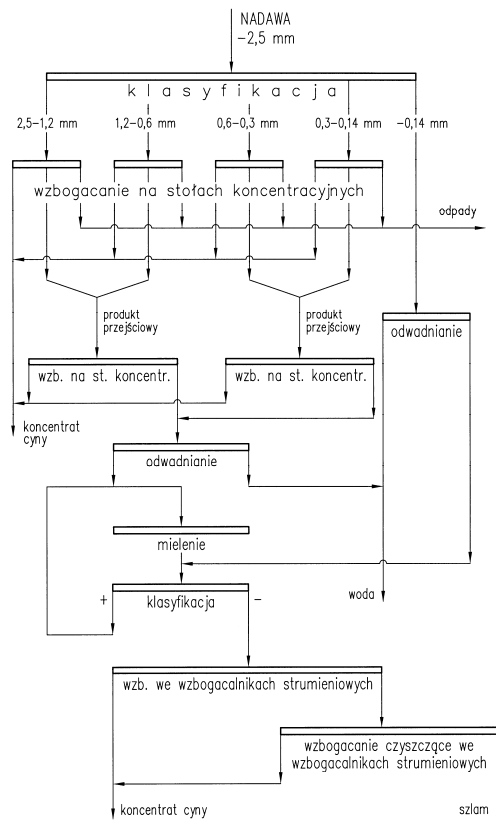
- dla drobnych piasków używa się niskich listewek o dość znacznych wzajemnych odległościach, wprowadzając listewki wyższe co 3–6 rowków; pozwala to na zmniejszenie strat cyny w odpadach,
- dla ubogich rud stosuje się listewki o znacznej szerokości, przy czym umieszcza się je gęsto (szerokość rowka jest mniejsza od szerokości listwy) – ułatwia to wydzielanie się ziaren skały płonnej z mieszaniny znajdującej się w rowku; takie rozwiązanie zaleca się także przy gruboziarnistym materiale,
- dla operacji wzbogacania głównego stosuje się rowkowanie całej powierzchni stołu,
- dla operacji czyszczących stosuje się stoły częściowo rowkowane,
- dla wzbogacania najdrobniejszych ziaren stosuje się stoły bez listwowania, lecz wyklada się płytę roboczą materiałami włóknistymi.

Stoły koncentracyjne ze względu na ich stosunkowo małą wydajność zestawia się w jednostki wielopokładowe. Przykład zastosowania stołów koncentracyjnych pokazano na rys. 4, a osiągnięte rezultaty wzbogacania rud Sn w tabeli 3.

Wzbogacanie we wzbogacalnikach zwojowych stosuje się w wielu zakładach przerobczych rud Sn. Mogą one zastępować osadzarki drobnoziarniste i stoły koncentracyjne lub też współpracować z nimi. Mają one tę zaletę, że zajmują stosunkowo małą powierzchnię, są tanie w eksploatacji, charakteryzują się dużą wydajnością, a rezultaty wzbogacania są zbliżone do wyników wzbogacania w osadzarkach i na stołach koncentracyjnych. Wzbogacalniki zwojowe stosuje się w operacjach głównych, uzupełniających (rys. 1), a także dla odzysku kasyterytu z odpadów. W celu osiągnięcia wysokich wskaźników wzbogacania nadawa musi być podawana równomiernie, a zagęszczenie wynosić od 4:1 do 12:1. Ziarnistość materiału może, przy wzbogacaniu rud ze złóż okrucowych, dochodzić do 12(16) mm. Przy rudach pochodzących ze złóż pierwotnych wzbogaca się klasy ziarnowe 0,1–2(3) mm. Do procesu nie należy kierować materiału zailonego lub zawierającego pojedyncze duże ziarna. Przy ziarnistości 3,0–0,074 mm uzysk minerałów ciężkich wynosi 90–96%, natomiast ziarna minerałów ciężkich większych

Tabela 3. Przykładowe wyniki wzbogacania rud Sn w osadzarkach i na stołach koncentracyjnych

Produkt	Osadzarki			Stoły koncentracyjne		
	Wychód, %	Zawartość Sn, %	Uzysk Sn, %	Wychód, %	Zawartość Sn, %	Uzysk Sn, %
Nadawa	100,00	0,60	–	100,00	0,80	–
Koncentrat	0,92	60,00	52	1,34	55,00	93
Odpady	99,08	0,05	8	98,66	0,07	7



Rys. 4. Schemat wzbogacania rud cyny na stołach koncentracyjnych

od 3 mm i mniejszych od 0,074 mm wydziela się przy uzyskach 52–63%. Zastosowanie wzbogacalników zwojowych w pierwszym stadium wzbogacania pozwala na podawanie do procesu materiału bez wstępnej klasyfikacji zmniejszając w następnych etapach wzbogacania ilość stołów koncentracyjnych. Wzbogacalniki te stosuje się czasami w węźle mielenia, co pozwala na wydzielanie uwolnionych ziaren kasyterytu i niedopuszczenie do ich przemielenia.

Wzbogacanie we wzbogacalnikach strumieniowo-wachlarzowych znalazło zastosowanie zarówno w wersji szeregowej jak i stożkowej, również przy wzbogacaniu rud cyny. Powodem tego jest ich znaczna wydajność – 10–30 razy wyższa niż stołów koncentracyjnych przy osiąganiu równie dobrych wyników pod warunkiem prawidłowego uregulowania procesu. Stosuje się je głównie do wzbogacania drobnych klas ziarnowych.

Wzbogacanie we wzbogacalnikach strumieniowych prostych (tzw. żłoby, śluzy) stosuje się w niektórych zakładach do wydzielania bardzo drobnego kasyterytu (o ziarności do 10 μm) zamiast wzbogacania flotacyjnego. Stosuje się je też w operacjach kontrolnych dla wydzielania resztek minerałów ciężkich z odpadów zakładu przerobczego. Zastosowanie tych urządzeń pozwala na poprawę uzysku cyny o około 2–3%.

Do wzbogacania rud Sn można stosować proces wzbogacania magnetohydrodynamicznego, w którym

wskutek nałożenia się pól elektromagnetycznych i elektrycznych uzyskuje się efekt pozornego zwiększenia gęstości elektrolitu. Przypomina to wzbogacanie w cieczach ciężkich. Wzbogacaniu poddaje się materiał o ziarności < 6 mm rozdzielony na klasy 6–2 oraz 2–0,2 mm. W wyniku tego procesu można usunąć około 60–75% materiału o małej zawartości cyny. Pozwala to na zmniejszenie ilości urządzeń grawitacyjnych.

Wzbogacanie flotograwitacyjne. Dla poprawy jakości koncentratu cyny stosuje się połączenie procesów wzbogacania grawitacyjnego i flotacji pianowej. Urządzenia do flotograwitacji są to zwykle, odpowiednio przystosowane, stoły koncentracyjne lub osadzarki. Do procesu wzbogacania kieruje się koncentrat grawitacyjny mieszając go uprzednio przez około 8–10 minut z H_2SO_4 , ksantogeanem, naftą lub innymi odczynnikami. Następnie prowadzi się wzbogacanie utlenionych minerałów według gęstości z równoczesną flotacją siarczków. W ten sposób usuwa się z koncentratów domieszki siarczków i minerały skały płonnej. Pozwala to uzyskać w warunkach przemysłowych koncentraty o zawartości do 70% Sn przy uzysku cyny 75%. Przykład zastosowania wzbogacania flotograwitacyjnego pokazano na rys. 1.

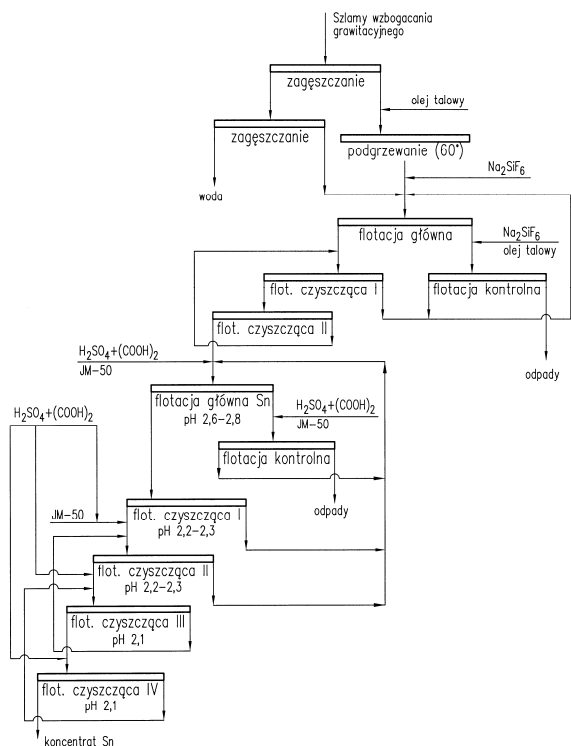
Wzbogacanie magnetyczne i elektrostatyczne w operacjach przeróbki cyny stosuje się do poprawy jakości koncentratów handlowych.

Wzbogacanie magnetyczne służy do oddzielania związków żelaza – pirotynu, syderytu, itd. (rys. 1), a także domieszek wolframitu i granatów.

Wzbogacanie elektrostatyczne stosuje się do rozdzielania scheelitu i kasyterytu.

Wzbogacanie flotacyjne stosowane jest jako operacja pomocnicza. Służy ona do wydzielania siarczków i scheelitu lub też wydzielania koncentratów siarczkowych o przeznaczeniu handlowym. Flotacja kasyterytu stosowana jest dla jego odzysku z produktów szlamowych, gdy procesy grawitacyjne są mało efektywne. Przykładowy schemat flotacyjnego wydzielania siarczków, a następnie flotacji kasyterytu ze szlamów wzbogacania grawitacyjnego przedstawiono na rys. 5. Rezultaty wzbogacania flotacyjnego zestawiono w tabeli 4. Do wzbogacania przeznaczają się rudę lub koncentraty grawitacyjne nie przestwarzając wymaganej przy flotacji ziarności nadawy. Spowodowane to jest występowaniem drobnoziarnistego kasyterytu, który przy domielaniu byłby tracony w szlamach i produktach flotacji. Proces flotacji jest niestabilny, a ponadto część siarczkowych minerałów utlenia się w czasie wzbogacania grawitacyjnego. Z tego też powodu produkty flotacji kieruje się często do kontrolnych operacji wzbogacania grawitacyjnego.

Flotacyjne wydzielanie siarczków jest jednym z bardziej skomplikowanych procesów. Szereg badań i obserwacji procesów przemysłowych pozwala na wy-



Rys. 5. Schemat flotacyjnego wzbogacania szlamów z procesów grawitacyjnych

sunięcie pewnych wskazówek do prowadzenia tego procesu. Ważnym problemem jest dobór odczynników pianotwórczych lub mieszaniny odczynników flotacyjnych, którego dokonuje się eksperymentalnie. Jako odczynniki zbierające stosuje się aerofloty lub ksantogeniany, przy czym ksantogeniany wyższych rzędów należy stosować ostrożnie, gdyż mogą powodować straty cyny. Zużycie odczynników jest różne w różnych zakładach. Flotację prowadzi się przy podwyższonym pH jako proces ciągły, choć często dla lepszej regulacji stosuje się proces periodyczny. Otrzymany przy flotacji siarczków produkt pianowy zawiera stosunkowo dużo cyny i można go uważać za produkt przejściowy, który wymaga dalszej przeróbki, np. wtórnego wzbogacania flotacyjnego lub po domieleniu wzbogacania na drodze grawitacyjnej i flotacyjnej.

Flotacyjne wzbogacanie kasyterytu jest trudne. Jest on zanieczyszczony domieszkami w postaci stałego roz-

tworu, powierzchnia ziaren jest często zanieczyszczona goethytem. Oprócz tego rudy Sn są złożone, zawierają bowiem 10–15 minerałów innych niż kasyteryt. Występują tu pośród siarczków – piryt, stannin, marmatyt, chalkopiryt, z krzemianów – kwarc, chloryty, miki, turmalin, topaz, z innych – kalcyt, dolomit, syderyt, baryt, rutyl, fluoryt. Wiele z nich ma podobne właściwości flotacyjne co kasyteryt, a minerały siarczkowe powodują tworzenie się soli metali ciężkich, zwłaszcza siarczynu żelazowego. W przypadku obecności minerałów siarczkowych należy je usunąć łącznie w pierwszym stadium, stosując flotację ksantogenianami, aminami lub kwasem tłuszczowym. Sole rozpuszczalne (siarczan żelazawy) powinny być usunięte przez strącanie i dekantację, przemywanie lub za pomocą jonowymiennych żywic. Część rozpuszczalnych soli można zneutralizować za pomocą farb alizarynowych, alkalicznych metafosforanów, cyjanoków, siarczków, fluorków lub krzemianów.

Jeżeli rudy nie zawierają minerałów siarczkowych, można prowadzić flotację w słabo alkalicznym ośrodku stosując sodę kalcynowaną, metafosforany, pirofosforany, szkło wodne lub kombinację tych odczynników w celu depresji skały płonnej. Jeżeli kasyteryt pokryty jest goethytem, można go flotować podobnie jak minerały Fe, a następnie ługować koncentrat kwasem, a po oddzieleniu cieczy pozostałość ponownie flotować.

Kasyteryt flotuje się kwasami tłuszczowymi, np. kwasem oleinowym, olejem talowym w słabo kwaśnym środowisku, zbieraczami kationowymi, a także alkilosiarczanami w silnie kwaśnym środowisku. W warunkach przemysłowych dobrymi zbieraczami są również zbieracze karboksylowe, odczynniki typu Reagent AP-845, Aerozol 22, IM-50, OP-4. Aktywatorami kasyterytu są jony Ba i Ca w środowisku zasadowym. Depresorami są taniny, krzemiany, sole żelaza, ołowiu, glinu i miedzi, a także farby alizarynowe, mąka sorgo, a czasami szkło wodne.

Praktyka wzbogacania rud cyny

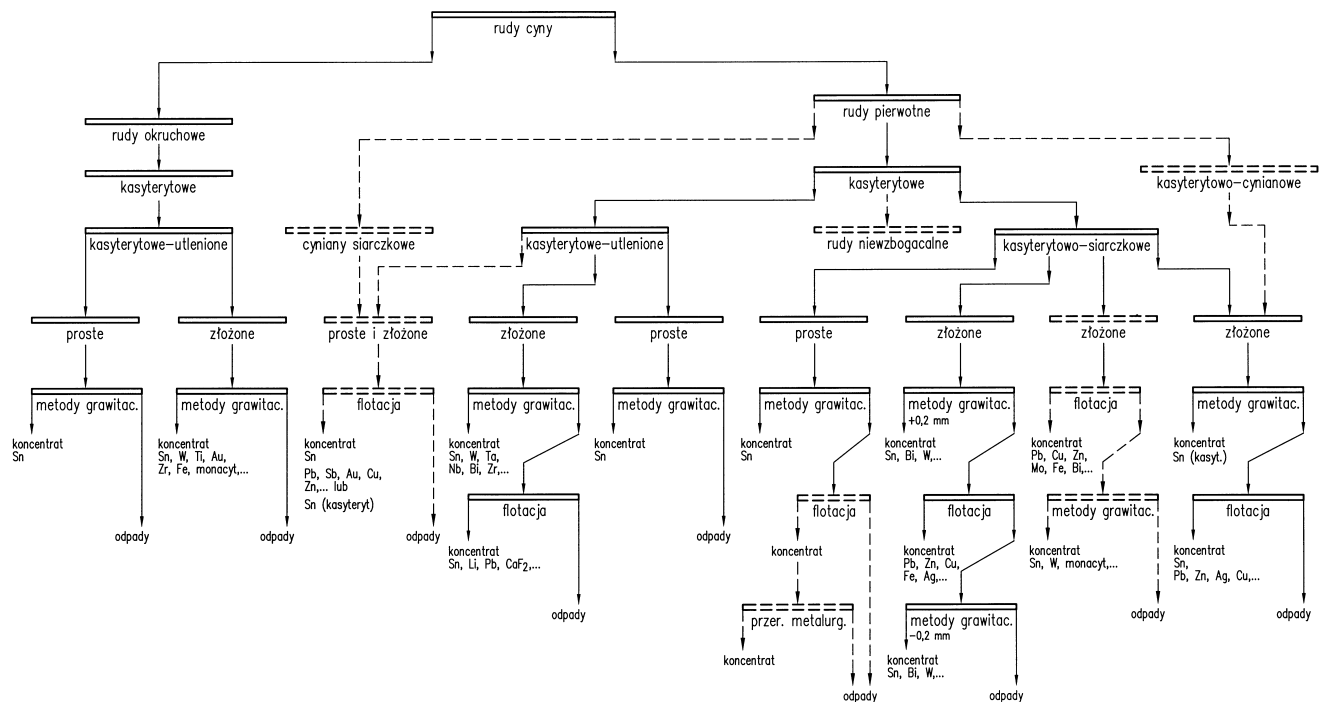
Zakłady przeróbki rud Sn mają różne złożone układy technologiczne. Zależy to od składu mineralnego przerabianej rudy. Uproszczonej klasyfikację według zastosowanych metod przerobczych pokazano na rys. 6. Roz-

Tabela 4. Przykładowe wyniki wzbogacania flotacyjnego kasyterytu ze szlamów procesów grawitacyjnych

Produkt	Afryka Południowa			Catavi (Boliwia)			Colquiri (Boliwia)		
	Wychód, %	Zawartość Sn, %	Uzysk Sn, %	Wychód, %	Zawartość Sn, %	Uzysk Sn, %	Wychód, %	Zawartość Sn, %	Uzysk Sn, %
Nadawa	100,0	0,49	100,0	100,00	0,45	100,00	100,00	1,27	100,00
Koncentrat:									
cyny	1,5	19,60	61,6	1,28	21,64	63,61	3,69	23,80	69,06
siarczków	2,3	0,68	3,3	2,67	0,80	2,57	6,79	0,85	4,55
Odpady	83,2	0,12	21,3	66,83	0,09	13,22	83,04	0,35	22,83
Szlamy	13,0	0,40	13,8	29,22	0,32	20,60	6,48	0,70	3,56

wiązania poszczególnych węzłów technologicznych są różne i związane z własnościami przerabianego materiału. Rozwiązania te są kombinacją metod omówionych poprzednio. Koncentraty w większości przypadków nie odpowiadają normom żądanym przez odbiorców. Jest to spowodowane znacznymi domieszkami siarczków i innych minerałów ciężkich. Przykładowe składy mineralne i chemiczne koncentratów cyny przedstawiono w tabelach 5 i 6. Koncentraty zawierające znaczne ilości innych

minerałów kierowane są do złożonych operacji uzupełniających mających na celu usunięcie domieszek lub też otrzymanie koncentratów handlowych takich, jak siarczki Pb, Zn, Cu, wolframit, scheelit, columbit, złoto, srebro i inne. Jeden z wielu możliwych schematów operacji uzupełniających pokazano na rys. 7. Układy technologiczne operacji uzupełniających są różne i zależą od składu i zawartości domieszek. W tabeli 7 zestawiono metody wydzielenia niektórych minerałów z koncentratów cyny.



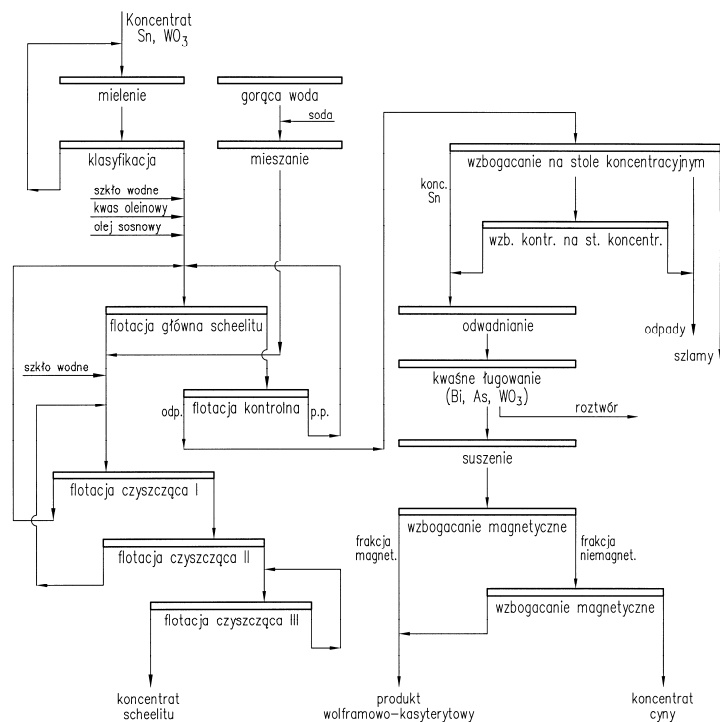
Rys. 6. Metody przeróbki rud cyny w zależności od składu i typu nadawy

Tabela. 5. Skład mineralny koncentratów cynowych

Minerał	Zakład przerobczy						
	Chrystalnieński	Chingański	Kencuchiński	Walkumiejski	Egiechajski	Galimom	Deputacki
	Zawartość cyny, %						
Kasyteryt	30–35	30–35	26–26,5	38–39	25–28	35,5–36	55,7
Piryt	16–16,5	śladowa	16,1	28,00	10,5	9,70	0,3
Pirotyn	18–18,5	śladowa	5,1	2,5–3,0	31,5	0,40	2,0
Arsenopiryt	7,0	5–5,5	8,0	10–11	1,4	1,80	1,3
Chalkopiryt	3,5	2–2,3	2,0	1,40	1,5	1,00	śladowa
Sfaleryt	2,3	2,0	3,4	0,16	0,2	1,50	śladowa
Galena	0,8	0,4	śladowa	śladowa	śladowa	0,45	śladowa
Limonit	śladowa	1,3–1,5	śladowa	0,50	śladowa	2,20	5,5
Wolframit	0,6	1,0	śladowa	śladowa	–	1,00	1,2
Magnetyt	0,3	–	–	–	–	–	–
Minerały nierudne	15,0	30–35	30–35	14,50	20,7	47–47,5	23,8
Fluoryt	1,5	20–30	–	–	–	–	–

Tabela 6. Skład chemiczny koncentratu cyny Catavi (Boliwia)

Produkt	Zawartość pierwiastka (minerału), % wag.												
	Sn	Bi	Fe	Cu	Pb	Zn	S	As	WO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P
Nadawa	1,42	0,03	4,35	0,02	0,02	0,17	2,07	0,11	0,06	13,54	69,55	0,41	0,09
Koncentrat	55,17	0,05	5,76	0,04	0,23	0,80	0,19	0,02	0,35	5,59	10,35	1,32	0,12



Rys. 7. Schemat technologiczny uzupełniającej przeróbki koncentratu

Tabela 7. Metody oddzielania niektórych minerałów z koncentratów cyny

Minerał	Metoda rozdziła
Piryt FeS_2 , arsenopiryt FeAsS , lölingit FeAs_2	Prażenie, a następnie wzbogacanie grawitacyjne i selektywne mielenie w celu przeprowadzenia tlenków żelaza do szlamów. Prażenie w celu utworzenia warstw magnetytu, a następnie wzbogacanie magnetyczne, flotacyjne lub flotograwitacyjne. Wzbogacanie magnetyczne po uprzednim przygotowaniu powierzchni ziarna odczynnikami chemicznymi (proces Murex).
Pirotryn FeS	Flotacja, flotograwitacja, proces Murex, wzbogacanie magnetyczne.
Chalkopiryty CuFeS_2	Flotacja, flotograwitacja.
Chalkozyn Cu_2S	Prażenie, a następnie ługowanie siarczanów.
Bornit Cu_3FeS_3	Kwaśne ługowanie po uprzednim prażeniu. Prażenie chloryzujące.
Miedź rodzima Cu	Selektywne przesiewanie, flotacja drobnego materiału. Kwaśne ługowanie. Ługowanie amoniakalne.
Kupryt Cu_2O	Ługowanie kwaśne.
Tenoryt CuO	Ługowanie kwaśne.
Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Wzbogacanie grawitacyjne. Ługowanie kwaśne.
Antymonit Sb_2S_3	Flotacja.
Bismutyn Bi_2S_3	Flotacja. Obróbka kwasami po prażeniu.
Argentyt Ag_2S	Flotacja. Wyżarzanie i ługowanie tiosiarczanem sodowym lub cyjankami.
Sfaleryt ZnS	Flotacja. Magnetyczne wzbogacanie dla odmian żelazistych.
Stannin $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$	Flotacja.
Galena PbS	Flotacja.
Magnetyt Fe_3O_4	Wzbogacanie magnetyczne.
Hematyt Fe_2O_3	Wzbogacanie grawitacyjne. Wzbogacanie magnetyczne.
Limonit	Prażenie i wzbogacanie grawitacyjne.
Syderyt FeCO_3	Wzbogacanie magnetyczne po uprzednim prażeniu.
Wolframit $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, utlenione minerały miedzi, srebra i innych	Prażenie z sodą kalcynowaną i następnie ługowanie. Ługowanie lub gorąca obróbka w autoklawach z sodą kalcynowaną lub kaustyczną. Flotacja. Wstępne wzbogacanie na stołach koncentracyjnych, a następnie prażenie i ługowanie.
Ilmenit $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	Wzbogacanie magnetyczne.
Columbit $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	Wzbogacanie magnetyczne.
Cyrkon $\text{Zr(SiO}_4)$	Wzbogacanie elektrostatyczne. Wzbogacanie grawitacyjne.