

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Лидија И. Цветићанин

УТИЦАЈ КРУПНОЋЕ ГАЛЕНИТА НА  
КИНЕТИКУ ФЛОТИРАЊА

докторска дисертација

Београд, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Lidija I. Cvetićanin

# EFFECT OF GALENA GRAIN SIZE ON FLOTATION KINETICS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Ментор:

Проф. др Предраг Лазић, ред. проф

Универзитет у Београду,

Рударско-геолошки факултет, Београд

Ужа научна област:

Припрема минералних сировина

Чланови комисије:

Проф. др Душица Вучинић, ред. проф

Универзитет у Београду,

Рударско-геолошки факултет, Београд

Ужа научна област:

Физичка хемија

Проф. др Љубиша Андрић, ред. проф.

Научни саветник, Институт за технологију  
нуклеарних и других минералних сировина,

Београд

Ужа научна област:

Припрема минералних сировина

Датум одбране:

## **ЗАХВАЛНОСТ**

*Ова докторска дисертација резултат је вишегодишњег рада током кога је аутор имао изузетну подршку свог ментора ред. проф. др Предрага Лазића у виду стручних и корисних савета, интелектуалну и моралну подршку. На свему томе сам дубоко и неизмерно захвална.*

*Велику захвалност дугујем члану комисије ред. проф. др. Душанци Вучинић чије су стручна помоћ и подршка биле од изузетног значаја у току израде ове докторске дисертације.*

*Такође, посебну захвалност дугујем ред. проф. др Љубиши Андрићу на корисним саветима и сугестијама.*

*Захваљујем и поштованим колегама предузета „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ на изузетној и свесрдној помоћи коју су пружали током израде ове докторске дисертације.*

*На крају, желим да захвалим мојој породици на неизмерној љубави, стрпљењу и подршци.*

*Дисертацију посвећујем мом сину и ћерки*

# УТИЦАЈ КРУПНОЋЕ ГАЛЕНИТА НА КИНЕТИКУ ФЛОТИРАЊА

## САЖЕТАК

Докторска дисертација под насловом „Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања“ састоји се из Општег и Специјалног дела.

У Општем делу ове докторске дисертације приказани су теоријски основи флотацијске концентрације, посебно са аспекта кинетике флотирања, као и преглед испитивања кроз литературу, а која се тичу утицаја крупноће зрна на кинетику флотирања. У процесу флотирања минерална зрна крупноће испод  $18\mu\text{m}$  веома негативно утичу како на кинетику међусобно независних микропроцеса (судар, адхезија, раздвајање), тако и на укупно флотацијско искоришћење корисне компоненте у концентрату. Кинетика флотирања, као функционална зависност флотацијског искоришћења и времена флотирања, може да се опише различитим математичким моделима. Такође, кинетика флотирања може да се опише и по аналогији са кинетиком хемијске реакције.

У Специјалном делу приказани су резултати фундаменталних испитивања која обухватају опите флотирања минерала галенита различитих класа крупноће ( $-38+23\mu\text{m}$ ;  $-23+18\mu\text{m}$ ;  $-18+9\mu\text{m}$  и  $-9+0\mu\text{m}$ ) у функцији времена флотирања и концентрације колектора калијум бутил ксантата (KBX) у ћелији за беспено флотирање. Фундаментална испитивања имала су за циљ да се утврди утицај крупноће галенита на кинетику процеса. Такође, у овом делу докторске дисертације приказани су резултати анализе производа флотирања у флотацијском постојењу предузећа Рудник и флотација „Рудник“ д.о.о. при различитим финочама млевења руде. Циљ ове анализе је био да се провере резултати фундаменталних испитивања у индустријским условима.

Докторска дисертација реализована је коришћењем следећих метода испитивања: методе теоријске анализе, дескриптивно-аналитичке, каузалне, компаративне и квантитативне.

Обрада експерименталних резултата испитивања обављена је помоћу конвенционалних програмских пакета за рачунаре (MS WORD, EXCEL, ORIGIN и др.). Уз помоћ ових компјутерских пакета извршена је провера и поређење три математичка модела за описивање кинетике флотирања галенита ситних класа крупноће.

Модел Beloglazov-а заснован на кинетичкој једначини за процес првог реда по аналогији са кинетиком хемијске реакције првог реда  $n=1$ , омогућује одређивање константе брзине флотирања. Резултати испитивања су показали да константа брзине флотирања, тј. брзина флотирања расте са порастом концентрације колектора код свих испитиваних класа крупноће; Две најситније класе крупноће ( $-18+9 \mu\text{m}$  и  $-9+0 \mu\text{m}$ ) имају најмање константе брзине флотирања, а тиме и брзину флотирања, док су им вредности приближно исте за исту концентрацију колектора (KBX); Константа брзине флотирања брже расте са повећањем крупноће зрна изнад  $18 \mu\text{m}$  ( $-38+23 \mu\text{m}$  и  $-23+18 \mu\text{m}$ ) при истој концентрацији колектора.

Друга два модела (Agar-ов и Boltzmann-ов) омогућују описивање тока процеса флотирања и израчунавање флотацијског искоришћење галенита за било које време флотирања у испитиваном интервалу.

Резултати фундаменталних испитивања имају висок степен сагласности са резултатима који су добијени анализом производа флотирања у индустриским условима предузећа Рудник и флотација „Рудник“ д.о.о.

Кључне речи: кинетика флотирања, константа брзине, крупноћа галенита, флотацијска концентрација

Научна област: Рударско инжењерство

Ужа научна област: Припрема минералних сировина

УДК број: 549.328.1:622.79(043.3)

622.765.063:549.328.1(043.3)

## EFFECT OF GALENA GRAIN SIZE ON FLOTATION KINETICS

### Abstract

Doctoral dissertation entitled "Effect of galena grain size on flotation kinetics" consists of the General and Special Part.

The General Part of this doctoral dissertation presents the theoretical basis of the flotation method, particularly in terms of the flotation kinetics along with an overview of relevant literature related to the influence of fine particle size on the flotation kinetics. Fine size classes below 18  $\mu\text{m}$  very negatively affect both the kinetics of mutually independent micro processes (collision, adhesion, detachment), and the total recovery of usable components of flotation concentrate. The flotation kinetics, as a functional dependence of the flotation recovery and flotation time, can be described with different mathematical models. Likewise, flotation kinetics can be delineated by analogy with the kinetics of chemical reactions.

The Special Part presents the results of a fundamental research involving experiments in the flotation of galena minerals of different size fractions (-38+23  $\mu\text{m}$ ; -23+18  $\mu\text{m}$ ; -18+9  $\mu\text{m}$  and -9+0  $\mu\text{m}$ ) as a function of flotation time and collector potassium butyl xanthate (PBX) concentration in a *Livcshitz* non-frothing flotation cell.

The aim of the fundamental research was to determine the effect of galena particle size on the flotation kinetics. Furthermore, this part of the doctoral dissertation presents the results of an industrial research of the flotation products in the flotation plant of the "Rudnik" mine with different finenesses of ore grinding. The goal of industrial research was to check the results of the fundamental research in industrial facilities.

The doctoral dissertation was implemented by using the following research methods: theoretical analysis methods, descriptive-analytical, causal, comparative and quantitative methods.

The experimental results of research were processed by using conventional software packages (MS WORD, EXCEL, ORIGIN, etc.). The three mathematical models describing the galena flotation kinetics of small sized fraction were checked and compared with the help of these computer packages.

The Belogazov model, based on the kinetic equation for the process of the first order by analogy with the kinetics of chemical reactions of the first order  $n = 1$ , allows the determination of the flotation rate constant. The results showed that the flotation rate

constant, i.e. flotation speed increases with the concentration of the collector in all tested classes of grain size.

The two finest size fractions (-18+9  $\mu\text{m}$  and -9+0  $\mu\text{m}$ ) have the lowest flotation rate constant and thereby the lowest overall flotation rate, while they have approximately the same value for the same concentration of the PBX collector. The flotation rate constant increases faster with increasing of grain size above 18  $\mu\text{m}$  (-38+23  $\mu\text{m}$  and -23+18  $\mu\text{m}$ ) with the same collector concentration.

The other two models (Agar's and Boltzmann's) enable the description of the flow of the flotation process and the calculation of the galena flotation recovery for any time of flotation in the test interval.

The results of the fundamental research show a high level of agreement with those obtained by the analysis of the flotation products in the flotation plant of the Rudnik Ltd company.

Key words: flotation kinetics, the rate constant, galena size, flotation concentration

Scientific Field: Mining Engineering.

Scientific subfield: Mineral Processing

UDC: 549.328.1:622.79(043.3)

622.765.063:549.328.1(043.3)

## САДРЖАЈ

	страна
ОПШТИ ДЕО	1
1 Увод у општи део .....	2
2 Основни принципи флотирања .....	6
2.1 Особине фаза флотацијске пулпе.....	8
2.1.1 Чврста фаза.....	8
2.1.2 Течна фаза .....	13
2.1.3 Гасовита фаза .....	14
2.2 Појаве на граничним површинама фаза .....	16
2.2.1 Појаве на граничној површини фаза чврсто - гас.....	17
2.2.2 Појаве на граничној површини фаза течно - гас .....	18
2.2.3 Појаве на граничној површини фаза чврсто -течно .....	22
2.2.4 Појаве на граници фаза чврсто - течно - гасовито .....	32
2.3 Минерализација ваздушног мехурића.....	35
2.3.1 Микропроцес: судар минерално зрно - ваздушни мехурић .....	35
2.3.2 Микропроцес: приањање минералног зрна за ваздушни мехурић .....	50
2.3.3 Микропроцес: стабилност/раздвајање комплекса минерално зрно-ваздушни мехурић .....	59
2.3.4 Вероватноћа флотирања .....	63
3 Теоријски основи кинетике флотирања .....	66
3.1 Утицај крупноће минералног зрна и угла судара на кинетику судара са ваздушним мехурићем .....	70
3.2 Утицај крупноће минералног зрна на кинетику приањања.....	75
3.2.1 Утицај крупноће минералног зрна на однос времена контакта и времена индукције.....	76
3.2.2 Кинетичка анализа приањања и савлађивања енергетске баријере хидратног прослојка између ваздушног мехурића и минералног зрна.....	77
3.3 Утицај крупноће минералног зрна на стабилност/раздвајање комплекса .....	79
3.4 Хидродинамички услови у пулпи и њихов утицај на кинетику флотирања минералних зрна различите крупноће .....	80
3.5 Утицај односа крупноће минералних зрна и ваздушних мехурића на кинетику процеса флотирања .....	81
3.6 Утицај крупноће зрна на адсорпцију колектора.....	83
3.6.1 Галенит - KBX (калијум бутил ксантат).....	87
3.6.2 Галенит - KEX (калијум етил ксантат) .....	89
3.6.3 Утицај крупноће минералних зрна на покривеност површине колектором .....	90
3.7 Утицај крупноће зрна на брзину флотирања и искоришћење корисне компоненте .....	91
3.8 Изучавање кинетике флотирања .....	94
3.8.1 Модел заснован на аналогији са кинетиком хемијских реакција .....	94
3.8.2 Agar- ов модел кинетике флотирања .....	96
3.8.3 Модел заснован на Boltzmann-овој функцији.....	99

4	Практични проблеми у вези са присуством ситних класа крупноће - муља у флотацијској пулпи .....	103
4.1	Неке од основних карактеристика ситних класа крупноће - муља .....	104
5	Компаративна анализа утицаја крупноће зрна на флотабилност минерала .	106
6	Опис процеса припреме Pb-Zn-Cu руде у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ .....	112
6.1	Дробљење и просејавање .....	113
6.1.1	Примарно дробљење .....	113
6.1.2	Секундарно и терцијарно дробљење са просејавањем .....	114
6.2	Млевење и класирање руде .....	114
6.3	Флотирање руде .....	115
6.3.1	Циклус флотирања минерала олова .....	115
6.3.1.1	Реагенси у циклусу флотирања минерала олова .....	116
6.3.2	Циклус флотирања минерала бакра .....	117
6.3.2.1	Реагенси у циклусу флотирања минерала бакра .....	118
6.3.3	Циклус флотирања минерала цинка .....	118
6.3.3.1	Реагенси у циклусу флотирања минерала цинка .....	120
	СПЕЦИЈАЛНИ ДЕО .....	121
7	Увод у специјални део .....	122
8	Методе испитивања .....	123
8.1	Метода беспене флотације .....	123
8.2	Метода "Beaker decantation " .....	126
9	Узорци за испитивања .....	128
10	Процедура извођења опита флотирања .....	131
10.1	Опити флотирања минерала галенита .....	131
10.2	Снимања у погону .....	132
11	Приказ и дискусија резултата .....	132
11.1	Резултати појединачних опита флотирања .....	133
11.2	Резултати испитивања кинетике флотирања минерала галенита по класама крупноће .....	152
11.3	Промена кумулативног флотацијског искоришћења галенита у функцији времена флотирања по класама крупноће .....	157
11.4	Осврт на резултате кинетике флотирања галенита у функцији класе крупноће при истим концентрацијама колектора KBX .....	162
11.5	Промена кумулативног флотацијског искоришћења галенита одређене класе крупноће у функцији времена флотирања за испитивање концентрације колектора .....	162
11.6	Осврт на резултате зависности флотацијског искоришћења галенита одређене класе крупноће у функцији времена флотирања за различите испитивање концентрације колектора (KBX) .....	167
11.7	Резултати снимања производа флотирања у флотацији предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ при различитим финочвама млевења улазне руде .....	171
11.7.1	Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "грубљем" млевењу ( 50 % класе -74 μm) .....	171

11.7.2	Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "грубљем" млевењу .....	175
11.7.3	Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "убичајеним" условима млевења ( 60 % класе –74 $\mu\text{m}$ ) .....	176
11.7.4	Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "убичајеној" финоћи млевења .....	180
11.7.5	Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "фином" млевењу ( 66 % класе –74 $\mu\text{m}$ ) .....	181
11.7.6	Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "фином" млевењу .....	185
11.7.7	Утврђивање најповољније финоће млевења руде, у погонским условима, за циклус флотирања минерала олова .....	186
12	Закључак .....	188
13	Предлог даљих испитивања .....	191
14	Литература .....	192
	Биографија .....	

## **ОПШТИ ДЕО**

## **1 Увод у описни део**

Припрема минералних сировина, поред подземне и површинске експлоатације, представља окосницу рударства. Она обухвата низ технолошких процеса који се примењују у постројењима за припрему минералних сировина, како би се корисне минералне компоненте одвојиле од некорисних и штетних. Припрема минералних сировина заправо је спона између рударства и прерађивачких индустрија као што су металургија, хемијска индустрија итд.

Сви процеси у припреми минералних сировина који су условљени пре свега карактеристикама саме минералне сировине, заснивају се на фундаменталним наукама (физика, физичка хемија, хемија) и примењеним наукама (машинство, електротехника, хемијско инжењерство итд.).

Производи који се као дефинитивни добијају у постројењима за припрему минералних сировина, најчешће се називају *концентрат* и *јаловина*. Концентрат представља производ са знатно већим садржајем корисне компоненте у односу на садржај те исте компоненте у улазној руди, док је јаловина производ у којем би садржај корисних компоненти требало да буде минималан у односу на садржај у улазној руди и у којем би требало да се нађу све штетне и некорисне компоненте.

Добијање концентрата у припреми минералних сировина изводи се применом једног и/или више поступака обогаћивања руда. Који ће се од поступака применити зависи од карактеристика руде, као и од међусобних разлика у физичко-механичким, физичкохемијским и хемијским карактеристикама поједињих минералних компоненти у руди.

Једна од најкомплекснијих и веома скупих метода обогаћивања која се користи у припреми минералних сировина како би се добили одређени производи јесте *флотацијска концентрација* (Gaudin, 1942, 1957; Sutherland, 1947, 1948; Manojlović-Gifing, 1969, 1989; Sherrell, 2004; Ćalić, 1990; Milošević, 1994; Ralston, 1999; Drzymala, 2007; King, 1982, 2001; Fuerstenau, 1999). Али ова метода концентрације има специфичне и битне предности у односу на друге методе концентрације:

- третирање руда са ниским садржајем корисне компоненте;
- издвајање више концентрата из полиминералних руда;
- могућност концентрације корисних компоненти и из најситнијих класа крупноће минералне сировине, што другим методама није могуће.

Будући да су природни ресурси квантитативно лимитирани, предност ове методе концентрације је и то што омогућује боље искоришћење корисне компоненте из руде. Ово је веома значајно како са економског аспекта, тако и са аспекта заштите животне средине.

Флотацијска концентрација је, несумњиво, као једна од значајнијих метода концентрације, донела ништа мање значајне промене и у металургији, као и у методама експлоатације руда. Те промене се огледају у бОљим технолошким показатељима металуршких процеса и у могућности експлоатације све сиромашнијих руда. Флотацијска концентрација је у примени више од једног века у рударству, али и у хемијској индустрији, нафтој индустрији, индустрији пречишћавања отпадних вода итд. За то време доживела је интезиван технички и оперативни развој, посебно у последњих неколико деценија. Иако се методом флотацијске концентрације на светском нивоу дневно прерађују милиони тона руде, а напредак у развоју науке и технике је довео до много потпунијег разумевања многих појава у односу на саме почетке примене, и даље постоје недовољно јасне и/или недовољно истражене појаве, које су у оперативном смислу веома проблематичне. То више него доволно говори о томе колико је поступак сложен, а који се у припреми минералних сировина изводи у процесно још сложенијем грубо дисперзном трофазном систему, у којем минерална сировина чини само једну од фаза (чврсту фазу). Друге две фазе су течна (вода) и гасовита (ваздух). Такав трофазни систем назива се *флотацијска пулпа*. Из пулпе се, применом одговарајућих хемијских (тј. флотацијских) реагенаса, врши раздавање корисних минерала од свих других (штетних и некорисних) као и међусобно раздавање корисних компоненти у засебне производе. Специфичности и предности примене методе флотацијске концентрације нарочито долазе до

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

изражава при валоризацији комплексних минералних сировина, јер метода даје могућност селективног издавања више производа концентрације (концентрата) из полазне минералне сировине. На овај начин постижу се бољи финансијски резултати рударских предузећа.

*Основни услов* за примену ове методе концентрације је међусобна разлика у *квасиљивости* површина минералних зрна водом, о чему ће касније бити више речи, а оцена успешности извођења самог процеса флотирања се у принципу своди на оцену флотацијског искоришћења корисне компоненте у концентрату из минералне сировине. Процес флотацијске концентрације, као и неки други процеси који се примењују у припреми минералних сировина, представља компромис између квалитета производа и искоришћења корисне компоненте, који међусобно стоје у обрнутом односу. Један од значајнијих и веома корисних показатеља успешности одвијања процеса флотацијске концентрације је брзина и ток процеса, тј. *кинетика флотирања*, а све у циљу задовољења потребе потпунијег описа процеса флотацијске концентрације (Sutherland, 1948; Derjaguin and Dukhin, 1961; Arbiter and Haris, 1962; Bogdanov and Emeljanov, 1970; Rubinstein and Filipov, 1980; Derjaguin et al., 1984; Radoev et al., 1990;). Посебна пажња посвећује се кинетици флотирања зрна *ситних* класа крупноће, што је тема и ове докторске дисертације. Према неким наводима из литературе (Ahmed and Jameson, 1985) ситне класе чине зрна крупноће испод 20 μm. Према другима (Nguyen et al., 1998) су то зрна крупноће испод 38 μm, а чак према неким ауторима и зрна крупноће испод 50 μm (Derjaguin and Dukhin, 1961). У сваком случају, у процес флотацијске концентрације улази уситњена сировина која је врло хетерогеног састава и доста неуједначене крупноће. Оно што се уситњавањем са класирањем у затвореном циклусу (као веома важној припремној фази процеса флотацијске концентрације, током које је потребно да се постигне што већи степен ослобођености минералних зрна) може да контролише и одреди, јесте горња гранична крупноћа зрна и средњи пречник зрна. При уситњавању се ипак не може избећи да извесна количина руде пређе у класе крупноће које нису пожељне у процесу флотирања због њихових лоших флотацијских перформанси, а које се посебно испољавају при крупноћама зрна испод 20 μm. Још у најранијим

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

фазама развоја процеса флотацијске концентрације, на многим минералним сировинама вршена су испитивања која се тичу утицаја крупноће минералних зрна на резултате процеса. Ово питање се показало као проблематично и код мономинералних и код полиминералних сировина, с тим да код полиминералних сировина свака минерална компонента има своје специфичности које додатно усложњавају цео процес. Чињеница је да се приликом уситњавања до одређене крупноће не постиже исти гранулометријски састав свих присутних минералних компоненти због разлика у отпорности на уситњавање. Самим тим, проценат флотацијског искоришћења различитих корисних минералних компоненти по одговарајућим фазама процеса валоризације веома је различит, понекад и веома мали, због губитака који се јављају управо кроз ситне класе крупноће.

Оваква сазнања била су повод да се у овој докторској дисертацији посебна пажња посвети тзв. „ситним класама“ крупноће ( $-38+0 \text{ }\mu\text{m}$ ) кроз фундаментална испитивања на минералу галениту са локалитета „Рудник“. Наведена класа крупноће посебно је интересантна због тога што у индустријским условима уситњавања руде до задате финоће млевења долази до преуситњавања минерала галенита, који је мање тврдоће у односу на друге пратеће минерале, посебно минерале јаловине (Stanojev et al., 2000). Ситне класе крупноће галенита у процесу флотацијске концентрације испољавају веома негативан утицај и на кинетику процеса и на укупно флотацијско искоришћење због поменутих специфичних проблема у флотирању ових класа крупноће у односу на друге класе.

Докторска дисертација под називом” **Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања**“ састоји се из Општег дела и Специјалног дела.

У Општем делу дати су: увод, основни принципи флотирања, теоријски основи кинетике флотирања, практични проблеми током флотирања ситних класа - муља, компаративна анализа утицаја крупноће на флотабилност минерала и опис процеса припреме руде у постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“.

Специјални део обухвата: увод, методе испитивања, приказ поступка припреме и обраде узорака за испитивања обављена у овој докторској

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

дисертацији, процедура извођења опита, приказ и дискусију резултата, закључак, предлог даљих испитивања и списак коришћене литературе.

Испитивања и резултати испитивања који су дати у Специјалном делу, приказани су такође у два дела. Први се односи на резултате фундаменталних испитивања на узорцима минерала галенита у ћелији за беспено флотирање типа *Livshits*, на класама крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$ ,  $-23+18 \mu\text{m}$ ,  $-18+9 \mu\text{m}$  и  $-9+0 \mu\text{m}$ . У другом делу представљени су резултати снимања флотабилности минерала галенита, као јединог носиоца олова, по класама крупноће у индустријским условима флотацијске концентрације у руднику „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“, у секцији за процес флотирања минерала олова. Наиме, гранулометријски састави улазне руде, концентрата олова и отока олова, показују да се веома мало ситних класа крупноће, посебно оних испод  $18 \mu\text{m}$ , налази у концентрату, у односу на садржај те исте класе у улазу и отоку олова. То указује да постоји знатан губитак корисне компоненте кроз ове класе, а самим тим и да би било неопходно да се озбиљно анализирају узроци ове појаве, како би се евентуално нашло решење проблема.

Током испитивања која су вршена у оквиру ове докторске дисертације дошло се до могућих предлога који би применом у постројењу могли да допринесу смањењу губитка галенита кроз ситне класе крупноће, а то је увођење тзв. међуфазног флотирања минерала олова или самосталне флотацијске ћелије у циклусу млевења и класирања, о чему ће бити речи касније.

## **2 Основни принципи флотирања**

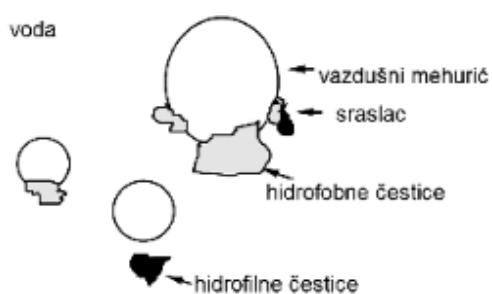
На процес флотирања утиче веома велики број параметара. Због тога је неминовно да постоји и велики број претпоставки о томе како и у којој мери сваки параметар појединачно утиче на крајњи резултат процеса флотацијске концентрације. Неки параметри потичу од карактеристика минералне сировине, неки од техничких карактеристика самих флотацијских машина, реагенсног режима, начина аерације пулпе, брзине протока пулпе кроз флотацијску машину итд. Али утицаји појединачних параметара на крајњи исход процеса нису

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

међусобно изоловани, већ су међусобно условљени. Због свега тога објашњење појава у процесу флотирања није једноставно, као ни поставка кинетичких модела процеса.

Међу најзаступљенијим поступцима који се користе у припреми минералних сировина (Fuerstenau, 1999) јесте поступак тзв. *пенасте флотације*. Познавање особина свих фаза флотацијске пулпе (чврсте, течне и гасовите), а посебно феномена на међуфазним површинама, од великог је значаја јер се сви процеси од важности за флотацијску концентрацију одвијају управо на граници деоба фаза *чврсто - течно, чврсто - гасовито, течно - гасовито и на трофазном периметру - контакт све три фазе*. При томе, особине течне фазе (вода) и гасовите фазе (ваздух) мање су непознате по свом утицају на процес флотирања у односу на особине чврсте фазе, тј. минералне сировине (нпр. њен хемијски и минерални састав, тип кристалне решетке и њени дефекти, примесе, степен оксидисаности површина, енергетско стање површина зрна, структура површина минералних зрна, облик и крупноћа зрна итд.). Али без обзира на то што су особине течне и гасовите фазе мање непознате, требало би рећи да и њихове карактеристике и евентуалне промене треба пажљиво пратити. Ово се посебно односи на квалитет воде ако се користи као повратна са флотацијског јаловишта.

Подешавањем параметара процеса (Dobby and Finch, 1987; Ćalić, 1990; Drzymala, 2007; Brožek and Mlynarczykowska, 2010) у флотацијској пулпи се стварају такви услови при којима ће постојати могућност да одређена минерална зrna, након судара са ваздушним мехурићима приону уз њих, формирајући комплекс минерално зrno - ваздушни мехурић (слика 1).



Слика 1. Селективно пријање хидрофобних минералних зрна за ваздушне мехуриће, (Drzymala, 2007)

Формирање комплекса представља основни акт у процесу флотирања. За сам ваздушни мехурић каже се тада да је минерализован.

Формирани комплекси минерално зрно-ваздушни мехурић мање су густине у односу на средину која их окружује, услед чега испливавају на површину стварајући слој *минерализоване флотацијске пене*, која прелази у производ концентрације одређене минералне компоненте, што је и циљ примене поступка. Истовременом применом одговарајућих флотацијских реагенаса може да се утиче на то да се површине минералних зрна оних минерала који би требало да флотирају учине *хидрофобним* (неквашљивим водом) уколико то нису или нису у доволној мери, а да се површине минералних зрна оних минерала који не би требало да флотирају учине *хидрофилним* (квашљивим водом). Заправо, само она минерална зрна чије су површине у доволној мери хидрофобне учествују у поменутом основном акту процеса флотирања. Хидрофилна зрна не прилађају уз ваздушни мехурић, тако да у циклусу флотирања остају у флотацијској пулпи.

## **2.1 Особине фаза флотацијске пулпе**

Процес флотацијске концентрације одвија се, дакле, у трофазном систему, а сви феномени који су важни за процес, како је већ речено, одвијају се у граничној области између две фазе, дебљине неколико молекулских пречника (при чему било која површина те области представља граничну површину фаза). Међутим, ради бољег разумевања тих феномена, требало би претходно упознати својства самих фаза као и њихове улоге у процесу. У том смислу даје се кратак преглед неких од основних својстава сваке појединачне фазе која учествује у процесу флотацијске концентрације, са посебним освртом на граничне површине између њих.

### **2.1.1 Чврста фаза**

Материја у чврстом стању може да се јави у два облика и то у *кристалном* и *аморфном* (Vučinić i Popov, 2003; Tomanec, 2000).

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Супстанце које се јављају у аморфном облику немају одређену уређеност честица у простору или је она присутна само до веома кратког растојања од посматране честице. Даље, код аморфних супстанци није исти интензитет привлачних сила између честица, услед чега немају дефинисану тачку топљења, већ се постепено топе и прелазе у течно стање у неком температурном интервалу итд.

Кристални облик чврсте материје карактерише правilan распоред честица које граде кристалну решетку (атоми, јони, молекули), који се периодично понавља у сва три правца. За процес флотирања велики значај има тип везе између честица кристалне решетке јер у току процеса уситњавања долази до раскидања тих веза, тако да склоност ка хидрофобности или хидрофилности новонасталих површина зависи од тога да ли су раскинуте јаке или слабе везе. Постоје четири основна облика веза у кристалним структурама и то су: *јонска, ковалентна, молекулска и метална* (Vučinić i Popov, 2003).

*Јонска* кристална решетка је она код које се у чвровима кристала налазе јони, а између њих влада јака јонска хемијска веза. Уколико се у чвровима кристала налазе комплексни јони, онда је веза између комплексних јона у чвровима јонска, а унутар атома који улазе у састав комплексног јона, ковалентна. Комплексни јони су већих димензија, тако да су сile узајамног дејства слабије него код кристалних решетки код којих се у чвровима налазе једноатомни јони. Због тога су минерали са таквим кристалним решеткама мање тврдоће, што је важно знати са аспекта уситњавања. На основу електронегативности могуће је да се одреди проценат заступљености јонске везе, а самим тим и да се прогнозира афинитет површине минералних зрна према води и према реагенсима. Незасићене јонске везе које се јављају на површинама минералних зрна након уситњавања условљавају хидрофилност. Јонска веза је најзаступљенија код неорганских једињења, јавља се и код сулфида, а и код осталих поларних једињења.

*Ковалентна* кристална решетка, тј. кристална решетка са ковалентним типом хемијске везе, је она код које се између атома у чвровима решетке веза остварује преко заједничког електронског пара, па су због тога те везе веома јаке.

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Тиме се објашњава зашто минерали са оваквом кристалном решетком имају велику тврдоћу. Новоформиране површине које настају у току процеса уситњавања минерала са оваквом кристалном структуром неполарне су и показују у извесном степену природну хидрофобност која је типична за органска једињења, полуправденике, диелектрике, али је присутна и код многих неорганских једињења.

*Молекулску* кристалну решетку карактерише то што су у чворовима кристала молекули, а између молекула везе се остварују међумолекулским *van der Waals*-овим привлачним силама или водоничним везама. Будући да су у питању слабе међумолекулске везе, минерали са оваквом структуром кристалне решетке мање су отпорни на уситњавање. Новоформиране површине настале у току тог процеса више су неполарне (хидрофобне) јер настају раскидањем слабих привлачних сила.

*Метална* кристална решетка може да се посматра као посебна врста ковалентне, с тим што се у чворовима решетке налазе катјони, док се валентни електрони крећу између њих у одређеним енергетским тракама или валентним зонама између којих постоје забрањене енергетске зоне. Код метала ширина забрањене зоне је веома мала тако да електрони могу лако да пређу из валентне у проводну зону. Њихова покретљивост објашњава и физичка својства метала као што су електропроводљивост, топлотна проводљивост, која се према данашњим схватањима тумаче зонском теоријом. Метална решетка је типична за метале, али јавља се и код галенита и неких других кристала са ковалентном везом. Минерали са оваквом структуром кристалне решетке имају изражену отпорност на уситњавање.

Наравно, у природи се не срећу кристалне решетке у наведеним чистим облицима, било у погледу хемијске везе, било кристалографски, већ су то увек минерали са дефектима у кристалној решетки до којих долази током процеса кристализације. Захваљујући дефектима кристалне решетке, велику групу минерала чине минерали полуправденици, они у којима учествује бар један елемент из IV–VII групе периодног система елемената, што значи да су веома распрострањени у природи (Vučinić i Popov, 2003). Карактерише их ковалентна

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

веза и мала разлика у електронегативности између елемента који улазе у састав (код галенита разлика износи 0,9). Проводљивост им зависи од структуре, спољашњих услова и примеса. Присуство примеса може знатно да мења проводљивост полупроводника, при чему би требало да се напомене да иста примеса може да има различито дејство на проводљивост (да је повећа или смањи), што зависи од хемијског састава и других особина полупроводника. Код ове групе минерала носиоци наелектрисања су електрони и дирке (електронске празнине), а у зависности од тога ко су носиоци наелектрисања, полупроводници могу да буду *n*- и *p*- типа. Ток електрона јавља се у зони проводљивости, а ток електронских празнина у валентној зони, при чему су токови истог правца, али супротног смера. Те две зоне међусобно су развојене *забрањеном зоном* (ширина забрањене зоне за галенит је 0,3 eV) и одговара енергији коју би требало саопштити електрону како би из везаног стања у валентној зони прешао у слободно стање у зони проводљивости. Концентрација слободних електрона или празнина, тј. *ниво Ферми*, има велики утицај на површинске особине полупроводника. Ово из разлога што ниво Ферми и његов положај у забрањеној зони одређују величину и знак наелектрисања површине, њену адсорпциону способност и количину хемисорбованих честица.

Када је у питању минерал галенит ( $PbS$ ) у природи се јавља у облику оба типа (*n*- и *p*- тип) у зависности од одступања у односу на стехиометријски састав, од примеса, врсте дефеката итд. Испитивања су показала, у случају одступања од стехиометријског састава ( $Pb : S = 1 : 1$ ) у смислу да је метал ( $Pb$ ) у вишку, да се проводљивост одвија преко електрона, а да је адсорпција реагенса отежана. У супротном, ако је код галенита сумпор у вишку (или метал у мањку) то омогућује јаку хемисорпцију (проводљивост се одвија преко електронских празнина), при чему флотацијска активност минерала галенита расте са повећањем броја електронских празнина ( $n_p$ ) у односу на број слободних електрона ( $n_e$ ). Метал-дефицитне површине расположу знатно бољим флотацијским својствима, тј. флотацијска активност галенита према анјонским *колекторима*, (колектори су органска једињења, површински активне материје, која се користе за

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

хидрофобизацију површина минералних зрна) расте како се повећава број електронских празнина ( $n_p$ ), а смањује број слободних електрона ( $n_e$ ).

Поред типа веза на површини минерала, на флотабилност утиче и конфигурација површине минерала. *Нехомогеност површине* последица је различитих дефеката кристалне решетке. Поменуто је већ да до дефеката долази током кристализације, а поред тога разлог може бити некомпензованост сила на површини након уситњавања, затим контракција површине услед чега се јављују пукотине, узвишења, удубљења итд. Нехомогеност површине може да има и негативне ефекте. На пример, може да дође до појаве заклоњености једних јона површине другим јонима у случају када је пречник неког јона површине много мањи од пречника неког од оних који га окружују. Затим, након уситњавања догађа се да нису сви јони површине распоређени у једној равни, тако да појава заклоњености долази још више до изражaja (Manojlović-Gifing, 1969). Такође, неки јони су ближи, а неки удаљенији од изломљене површине, што проузрокује неуједначену адсорпцију флотацијских реагенаса. Ако се ради о адсорпцији на бази *van der Waals*-ових привлачних сила (физичка адсорпција), она је најизраженија у удубљењима и напрслинама, а најмање изражена на истакнутим местима. Уколико се ради о хемијској адсорпцији на бази јаких хемијских веза, онда је потпуно обрнуто - адсорпција је најизраженија на истакнутим местима, а најмање изражена у удубљењима и напрслинама. У сваком случају, заклоњеност једних јона другима омета хемијске процесе без обзира на то да ли су везе јонске или ковалентне, што свакако има велики утицај на процес флотацијске концентрације. Испитивања су показала да се у области конвексног профила површине минерала образују *катодна поља* (поља са вишком електрона), а у пределу конкавног профила површине *анодна поља* (поља са мањком електрона). У зависности од тога да ли се користе анјонски или катјонски колектори, требало би да катјони односно анјони површине не буду заклоњени суседним анјонима или катјонима.

Када је реч о наелектрисању површине чврсте фазе, што је већа некомпензованост наелектрисања и што је већи и равномернији број активних места, то су услови за дејство колектора бољи. Такође, присуство примеса може

да утиче на адсорпцијске особине површине минералних зрна, односно на њихову флотабилност.

### **2.1.2 Течна фаза**

У процесу флотацијске концентрације течна фаза је индустријска вода. Њене особине, посебно јонски састав, имају утицај на процес флотирања. За структуру воде карактеристична је водонична веза која се остварује између водоника једног молекула воде и кисеоника другог молекула воде. Узрок овоме је што су молекули воде диполи, са великим диполним моментом. Молекули воде узајамно се привлаче, тако да на оне молекуле који се налазе на граници течне фазе са ваздухом или сасвим близу површине течне фазе, делују привлачне сile других молекула воде које нису компензоване, јер се у јединици запремине гасне фазе у односу на јединицу запремине течне фазе налази знатно мањи број молекула. Због тога је резултантта кохезионих сила које делују на молекуле воде у површинском слоју усмерена ка унутрашњости течне фазе и делује нормално на површину течности. Као последица тога на површини течности долази до тангенцијалног затезања, односно јавља се тангенцијална сила (сила по јединици дужине, [N/m]) која се назива *површински напон* и која тежи да редукује граничну површину течности на најмању могућу, за дату количину течне фазе. Површински напон, dakле, није функција величине површине течне фазе, већ поларности молекула (Đorđević, 1981). Површински напон је бројно једнак раду који би требало утрошити на стварање  $1 \text{ m}^2$  површине при довођењу молекула из унутрашњости течне фазе на граничну површину наспрот деловању кохезионих сила, односно бројно је једнак слободној површинској енергији [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]. Вода има велики површински напон ( $72,75 \times 10^{-3} \text{ N}/\text{m}$  на  $20^\circ \text{C}$ ) управо због тога што је њен молекул изразити дипол. У процесу флотацијске концентрације неопходно је да се смањи површински напон да не би долазило до пуцања минерализованих мехурића ваздуха, оних који доспеју на површину флотацијске пулпе. Такође, смањењем површинског напона омогућује се стварање мехурића мањих димензија и облика, погоднијих за формирање комплекса ваздушни мехурић-минерално

зрно. Ово се постиже увођењем у пулпу *површински активних материја* (ПАМ) које се у флотацијској концентрацији називају *пенуашачима* и чије је дејство углавном условљено адсорпцијом на граници фаза течно - гас, а у мањој мери на граници фаза чврсто - течно.

Због поларности молекула воде, површине многих минерала подлежу реакцијама које су од значаја за процес флотирања као што су: хидратација, растворавање, оксидација и друге реакције. За све процесе који се дешавају у пулпи важно је и које су компоненте присутне у њој, зато што могу да утичу на реакције са молекулима воде, могу са молекулима воде, као и међусобно, да граде једињења, да утичу на pH пулпе итд.

### **2.1.3 Гасовита фаза**

Ваздух игра значајну улогу у процесу флотацијске концентрације јер се основни акт не може одиграти без присуства ваздуха у облику ваздушних мехурића. Са аспекта флотацијске концентрације веома је важно да мехурићи у пулпи остану стабилни. Радијус при којем су стабилни (уз испуњење одређених услова) назива се *критични радијус*. То је онај радијус при којем не долази ни до коалесценције (укрупњавање мехурића ваздуха) ни до фрагментације примарно диспергованих мехурића (Milošević, 1994).

Крупноћа ваздушних мехурића требало би да буде прилагођена крупноћи минералних зрна да би се обезбедио најбољи пренос масе и највећа могућа брзина флотирања. Њихова крупноћа и стабилност зависе и од вискозитета течне фазе јер мехурић се „*откида*” тек онда када сила потиска ваздушног мехурића савлада отпор средине. Механизам формирања мехурића и њихове димензије у великој мери зависе и од конструкцијских карактеристика флотацијске машине, затим од технолошких карактеристика пулпе (вискозитет, температура, густина), струјних услова који владају у њој итд.

Што се тиче фреквенције формирања ваздушних мехурића, она је директно пропорционална брзини струјања ваздуха. Услови струјања подешавају се према карактеристикама система, тако да буду формирани стабилни мехурићи

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

одговарајућих димензија у односу на услове флотирања и класу крупноће минерала, који подлежу процесу флотацијске концентрације. Постоје три режима формирања мехурића у зависности од величине *Reynolds*-овог броја (једначина 1):

- Режим I када је  $Re < 200 \rightarrow$  формирају се споро, мехурићи су мањег пречника, нестабилни су;
- Режим II када је  $200 < Re < 2100 \rightarrow$  формира се ланац мехурића. Ово је прелазни режим у којем почиње дејство инерционих сила тако да фреквенција формирања мехурића није пропорционална брзини струјања ваздуха него је мања, пречници почињу да расту, а чешће долази до коалесценције;
- Режим III када је  $Re > 2100 \rightarrow$  при овом режиму који је од највећег практичног значаја, формирају се две врсте мехурића: 1) стабилни - уколико су сферног облика; 2) тороидни - нестабилни и у процесу флотацијске концентрације немају неку улогу.

*Reynolds*-ов број је једна од важнијих бездимензионалних физичких величина која дефинише начин струјања флуида и границу између ламинарног и турбулентног струјања, тј. однос инерционих сила и сила вискозитета флуида. При малим вредностима *Reynolds*-овог броја струјање је ламинарно (утицај сила вискозитета флуида доминира, не може да се занемари) и обрнуто, при великим вредностима *Reynolds*-овог броја струјање је турбулентно (утицај сила вискозитета флуида може да се занемари).

Међутим, у непосредној близини чврсте фазе у флуиду и при турбулентним условима тока флуида, брзина флуида се ипак смањује и сите вискозитета не би требало занемаривати. Формулa за израчунавање *Reynolds*-овог броја дата је једначином (1):

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (1)$$

где су:

$v$  - средња брзина струјања флуида кроз цев, [m/s];  
 $l$  - одговарајућа димензија "цеви", за кружни пресек то је пречник, [m];  
 $\eta$  - динамички вискозитет флуида, [Pa s];  
 $\rho$  - густина флуида, [ kg/m<sup>3</sup>].

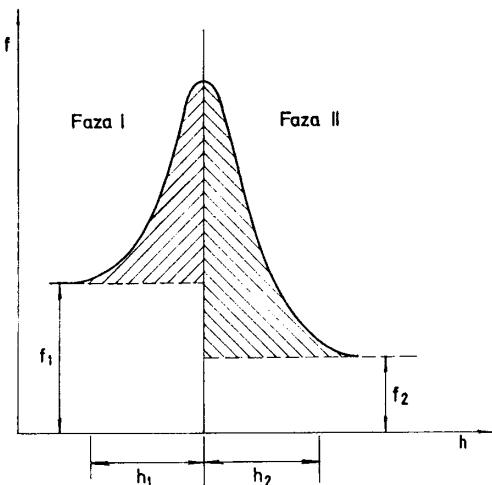
Осим што ваздух у облику ваздушних мехурића има улогу „носача“ минералних зрна до граничне површине пулпа-ваздух, где се образује минерализована пена, растворени кисеоник у течној фази може да оксидише површину минералних зрна. Степен оксидисаности знатно утиче на механизме реакција са реагенсима које ће се одигравати на новоформираним површинама чврсте фазе. Оксидација површина зависи од структуре самих површина, слободне површинске енергије, односно површинског напона, од pH пулпе, оксидо-редукционог потенцијала пулпе, односно њених састојака и њихове концентрације итд, што није предмет детаљније анализе у овој дисертацији.

## **2.2 Појаве на граничним површинама фаза**

Гранична површина фаза (међуфаза) настаје на контакту две фазе и представља слој који се по својим особинама разликује од обе, а чија је дебљина неколико молекулских пречника ( $h_1+h_2$ ) због малог домета међумолекулских сила (Minić i Antić-Jovanović, 2005).

Међуфаза се одликује слободном површинском енергијом која се јавља услед некомпензованих молекулских сила у међуфазном површинском слоју. Како је већ речено да је слободна површинска енергија [J/m<sup>2</sup>] бројно једнака површинском напону на граници две фазе [ $\sigma$ ]=[N/m] и да њена вредност зависи од разлике у поларности између молекула фаза на чијем се контакту међуфаза ствара, овде би само требало напоменути да је вредност утолико већа уколико је већа разлика у поларности између површина које се додирују

Расподела слободне површинске енергије у међуфази приказана је на слици 2.



Слика 2. Расподела слободне површинске енергије у међуфази: f – густина енергије; h - растојање, (Manojlović-Gifing, 1989)

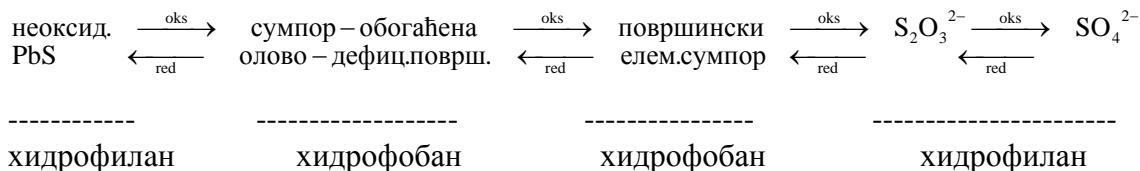
Површинске појаве које су специфичне за међуфазу веома зависе од њене слободне површинске енергије, од њеног састава и структуре.

### 2.2.1 Појаве на граничној површини фаза чврсто - гас

Гранична површина фаза чврсто-газ образује се на контакту површине минералног зрна са ваздушним мехурићима. Појаве на контакту чврсте и гасовите фазе мање су изучаване, јер се већи број појава које су од значаја за процес флотацијске концентрације одвија у течној средини. Ипак, ако говоримо о сулфидним минералима, оксидација њихових површина започиње на контакту чврста фаза (руда) - ваздух (кисеоник из ваздуха) и то још у лежишту, као и даље у процесу експлоатације, транспорта, дробљења, складиштења, а наставља се и у течној средини (током млевења, класирања, флотирања, као и на јаловишту).

А када је конкретно о сулфидном минералу галениту реч, многи аутори су испитивали утицај кисеоника на површинске особине и утврдили да оксидо-редукциони услови битно утичу на хидрофобно/хидрофилне особине. Тако су Hayes i Ralston (1988) дали схематски приказ оксидо-редукционог низа за галенит који илуструје површинско стање минерала у присуству кисеоника:

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања



Степен оксидације кисеоником из ваздуха, као и кисеоником из воде у процесу млевења и класирања и кондиционирања, утиче на флотабилност галенита. Показало се да је природно флотабилан галенит код кога на површини доминирају хидрофобне форме (сумпор-обогаћена или олово-дефицитна површина, као и елементарни сумпор).

Често природна флотабилност галенита није довољна за процес флотацијске концентрације, па се хидрофобизацијом површине сулфхидрилним колекторима стварају за то потребни услови. Наиме, ксантат може да буде присутан у површинском слоју минерала као:

- хемијски адсорбован јон;
- физички адсорбовано тешко растворно једињење металног јона и ксантата (типа соли);
- физички адсорбован диксантоген,  $\text{X}_2$ , који настаје оксидацијом ксантата, (Vučinić, 1992).

### **2.2.2 Појаве на граничној површини фаза течно - гас**

Гранична површина течно - гас формира се на контакту течне фазе (вода) и гасовите фазе (ваздух), где долази до формирања флотацијске пене. Због великог површинског напона воде, формирана пена не би била стабилна јер систем од две фазе тежи да спонтано дође у ниже енергетско стање, односно, да смањи контактну површину. Због тога би, како је већ речено, долазило до пуцања већ минерализованих ваздушних мехурића, што би свакако требало да се спречи. Наиме, за потребе процеса флотацијске концентрације неопходно обезбедити добра структурно-механичка својства омотача ваздушних мехурића, одговарајућу брзину левитације, висок степен диспергованости итд, што се све постиже

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

увођењем у пулпу површински активних материја. Површински активне материје (ПАМ) се деле према типу поларне групе на анјонске, катјонске, нејонске и амфолитичке (Vučinić i Popov, 2003). У процесу флотацијске концентрације као пенушачи користе се површински активне материје из групе нејонских. Молекули површински активних материја из ове групе најчешће као *поларни*, хидрофилни део, садрже хидроксилну (–OH) групу или полиоксиетиленски ланац [–(CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O)<sub>n</sub>–] и угљоводонични ланац као *аполарни* део молекула. Заправо, све ПАМ имају молекуле који се сastoјe из два дела:

- *поларни* део је хидрофилна група која има велики диполни моменат, интезивно се хидратише и такве групе су карбоксилна –COOH, хидроксилна –OH, амино –NH<sub>2</sub>, карбонилна = CO итд. При томе површинска активност опада са бројем поларних група;
- *аполарни* део је група коју чини угљоводонични ланац и хидрофобна је, површинска активност расте са повећањем дужине аполарне групе.

Према *Traube*-овом правилу (које важи за водене растворе и при собним температурама), површинска активност расте за око 3,2 пута продужењем угљоводоничног ланца за једну CH<sub>2</sub> групу. Ово се објашњава смањењем растворљивости површински активних материја са повећањем дужине угљоводоничног ланца јер молекули теже да се концентришу у површинском слоју.

Адсорпцију површински активних материја описује *Gibbs*-ова адсорпциона изотерма. Једначина (2) даје однос између адсорбоване количине ПАМ-а на граници ових двеју фаза у функцији њене концентрације у раствору и површинског напона на граници тих фаза (слика 3):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (2)$$

где је:

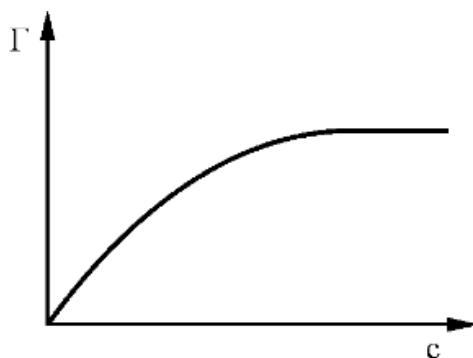
Γ – адсорбована количина (ПАМ), [mol/m<sup>2</sup>];

$c$  – равнотежна концентрација супстанце (ПАМ-а) у раствору, [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ];

$\sigma$  – површински напон, [ $\text{N}/\text{m}$ ];

$R$  – универзална гасна констаната, [ $\text{J}/\text{K mol}$ ];

$T$  – температура, [K].

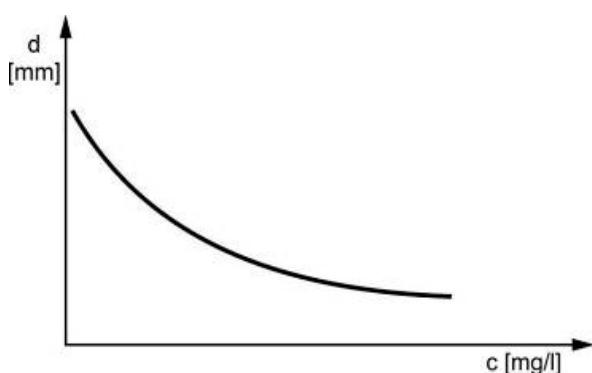


Слика 3. Gibbs-ова адсорпциона изотерма ( $\Gamma$  у функцији концентрације,  $c$ ), (Vučinić i Popov, 2003)

У случају када површински напон расте са порастом концентрације ( $d\sigma/dc > 0$ ), адсорпција је негативна ( $\Gamma < 0$ ). То се дешава када се раствору додају површински неактивне материје. Уколико се површински напон смањује са порастом концентрације површински активних материја ( $d\sigma/dc < 0$ ) адсорпција је позитивна ( $\Gamma > 0$ ). При малим концентрацијама ПАМ-а у раствору одиграва се адсорпција у површинском слоју, а тиме и снижење површинског напона, што је веома битно за процес флотирања. Са слике 3 уочава се да на граници фаза расте количина адсорбоване ПАМ са повећањем њене концентрације све до тренутка када се постиже монослојна покривеност, а даљи пораст концентрације не води порасту адсорбоване количине површински активне материје у међуфази чврсто-гасовито, већ се формирају мицеле у раствору које нису површински активне. Површина међуфазе течно-газ се при истој количини ваздуха повећава са повећањем диспергованости мехурића, што позитивно утиче на процес флотације.

При великом површинском напону долази до појаве коалесценције ваздушних мехурића приликом међусобног судара, као последице тежње система да снизи слободну енергију. Самим тим долази до спајања мехурића чиме се

смањује њихова бројност у пулпи, што је непожељно у процесу флотацијске концентрације. Површински активним супстанцама знатно се успорава процес коалесценције јер се у међуфази течно - гас образује оријентисани слој молекула ПАМ-а, чији се поларни крајеви хидратишу. Тада хидратни слој доводи до повећане механичке стабилности омотача (опне) ваздушних мехурића, чиме се спречава њихово спајање при судару (које би проузроковало да евентуално већ прионута минерална зрна буду враћена у пулпу). На тај начин у пулпи могу да се очувају ситнији мехурићи. На слици 4 дата је зависност средњег пречника мехурића од концентрације пенушача.



Слика 4. Зависност средњег пречника (d) мехурића од концентрације ПАМ-а (c),  
(Ćalić, 1990)

Када у пулпи нема ПАМ ваздушни мехурићи немају стабилан хидратни омотач због чега се лако деформишу, добијајући хидродинамички погоднији облик. Такав облик утиче на повећање брзине испливавања, чиме се скраћује време њиховог задржавања у пулпи (Milošević, 1994). Самим тим постоји индиректан утицај на смањење вероватноће судара са минералним зрнima, а директан утицај на смањење времена контакта, што све скупа неминовно води ка лошијим резултатима процеса флотирања. Насупрот овоме, присуство ПАМ-а успорава мехуриће што се објашњава тиме да формирана еластична опна *смирује* вибрирање мехурића и спречава њихово тангенцијално кретање (последица таквог кретања била би мања стабилност формираног комплекса, о којој ће касније више бити речи).

### 2.2.3 Појаве на граничној површини фаза чврсто -течно

Гранична површина фаза чврсто - течно формира се на граници површине минералних зrna и воде. Реакције које се дешавају на граници чврсте и течне фазе су реакције површине минералног зrna са водом и са флотацијским реагенсима присутним у води. Реакција са флотацијским реагенсима може да буде реакција *адсорпције* (која се одвија на површини чврсте фазе) или са аспекта флотацијске концентрације неповољнија реакција, а то је *хетерогена хемијска реакција* (Čalić, 1990). Ова неповољност огледа се у променама које се одвијају у унутрашњој структури минералних зrna када долази до растворавања чврсте фазе, самим тим до нежељене промене састава пулпе, до међусобног утицаја између различитих минерала у пулпи итд.

По дефиницији, процес адсорпције подразумева да се повећава концентрација неке супстанце у међуфази у односу на концентрацију исте супстанце у фазама. То је спонтан процес који се одиграва уз снижење слободне површинске енергије, а мера снижења је топлотни ефекат (топлота адсорпције) на основу којег може да се одреди који вид адсорпције је у питању (Vučinić i Popov, 2003). Адсорпција може да буде *физичка* и *хемијска*. Тешко може да се повуче оштра граница између та два вида адсорпције јер се најчешће дешавају оба процеса истовремено, посебно код хетерогених минералних површина. Оно што им је заједничко јесте спонтаност процеса, а разлика је заснована на различитим силама на основу којих се остварују.

Физичка адсорпција остварује се путем слабих *van der Waals-ових* сила које се јављају код дипол-дипол интеракција између сталних или индукованих дипола адсорбенса и адсорбата (Minić i Antić-Jovanović, 2005) или путем London-ових дисперзионих сила које се јављају између молекула који нису диполи (Vučinić i Popov, 2003) или на бази електростатичких сила привлачења када се адсорбују јони или диполи молекула на површини јонских кристала. Такође, адсорпција се може остварити преко водоничних веза које по интензитету ову врсту адсорпције квалификују у физички тип адсорпције. Како су сile које доводе до физичке адсорпције слабе, процес физичке адсорпције је повратан, има малу

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

енергију везе, неселективан је, вишеслојан и смањује се са порастом температуре јер молекули интензивирањем топлотног кретања успевају да савладају привлачне сile. С обзиром да физичка адсорпција више зависи од природе адсорбента, а мало од природе адсорбата, требало би да адсорбент има што развијенију површину да би адсорпција била што израженија јер молекули или јони адсорбата не улазе у структуру адсорбента, већ се налазе у површинском слоју.

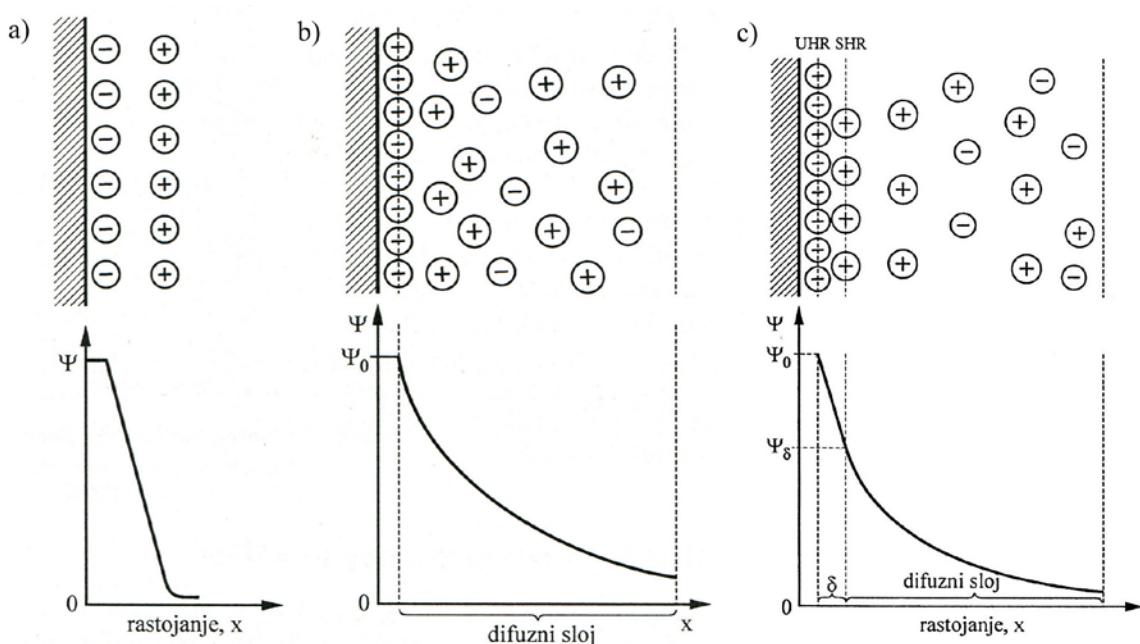
Хемијском адсорпцијом (хемисорпција) на површини чврсте фазе образује се монослој адсорбата уз остваривање јаких хемијских веза катјона и анјона површине са јонима из раствора (Vučinić i Popov, 2003). Хемијска адсорпција се одликује стабилношћу и селективношћу, а за разлику од физичке адсорпције, може да се одигра и на високој температури. У случају хемијске адсорпције, веза између адсорбата и адсорбента може да буде јонска (ако постоји могућност лаког прелаза јона кроз површину адсорбента) и ковалентна (када атоми адсорбента располажу неспареним електронима), на шта знатно утиче управо површина адсорбента. Наиме, природни минерали су увек нестехиометријска једињења тако да ток и резултат адсорпције зависи од примеса и дефеката кристалне решетке, од појаве ваканција, слободних електрона или интерстицијских атома или јона.

Осим хемисорпције, постоји и хетерогена хемијска реакција (Vučinić i Popov, 2003) која се од хемисорпције разликује по томе што поред адсорпције долази до хемијске реакције испод површине адсорбента (у његовим дубљим деловима), тј. до образовања нове фазе. Са повећањем концентрације адсорбата у раствору, хетерогена хемијска реакција се одиграва до засићења, а хемисорпција до образовања монослоја, што може при одређеним условима да се настави и пређе у хетерогену хемијску реакцију.

Гранична површина чврсте и течне фазе је место где долази до образовања *двојног електричног слоја* (ДЕС), карактеристичне структуре и од посебне важности за процес флотирања (Manojlović-Gifing, 1989; Ćalić, 1990; Milošević, 1994; Vučinić i Popov, 2003). ДЕС настаје као последица физичке, односно електростатичке и хемијске интеракције површине чврсте фазе (површина минералног зrna) са течном фазом. Прелазак јона одређеног знака наелектрисања са површине минералног зrna у течну фазу ограничен је адсорпцијом из раствора

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

иона супротног знака наелектрисања од знака наелектрисања површине (Vučinić i Popov, 2003). При томе, адсорбовати се могу сопствени јони који су из кристалне решетке прешли у раствор или други, супротно наелектрисани јони који су присутни у течној фази, али у сваком случају они којима се успоставља равнотежа у количини наелектрисања. Постоји више модела којима се описује настанак и структура ДЕС-а (Vučinić i Popov, 2003). Први модел двојног електричног слоја (слика 5а) дао је Helmholtz. Модел представља аналогију са кондезатором, према којој је површина чврсте фазе једна плоча кондезатора, а друга је замишљена тзв. Helmholtz-ова раван која пролази кроз центре физички, неселективно адсорбованих јона и налази се у раствору, на растојању од површине чврсте фазе које одговара дебљини ДЕС-а. Према овом моделу пад потенцијала, који настаје између чврсте фазе и раствора, је линеаран, како је и приказано на слици 5а. Следећи модел је модел Gouy-а i Chapmann-а, (слика 5б) који се још назива и дифузним. Према том моделу јони су покретљивији, јер привлачне силе између јона из раствора и површине нису тако јаке, јони су, dakле, дифузно распоређени, а пад потенцијала од неке вредности на површини чврсте фазе до нуле је експоненцијалног облика (слика 5б), при чему растојање на којем је вредност потенцијала нула, одређује дебљину двојног електричног слоја. Међутим, овај модел не описује пад потенцијала у адсорpcionom слоју. Модел који обједињује претходна два је модел Stern-а (слика 5с). Према овом моделу први слој ДЕС-а чине физички адсорбовани јони, а други део ДЕС-а чини дифузни слој (тзв. Gouy-ов слој). Укупни пад потенцијала у њему ( $\psi_0$ ) чини пад потенцијала у дифузном слоју ( $\psi_\delta$ ) и разлика потенцијала између Stern-овог (адсорpcionог) и дифузног слоја ( $\psi_0 - \psi_\delta$ ). Замишљена раван која пролази кроз центре најближих неспецифично адсорбованих јона (SHR, слика 5с) назива се спољашња Helmholtz-ова раван и представља границу чврсто физички адсорбованих јона који се називају неспецифично адсорбовани јони. Овај модел није узимао у обзир хемијски адсорбоване јоне. Наиме, када површина минерала има и хемијски афинитет према одређеним јонима присутним у пулпи, долази до њихове адсорпције на бази јаких хемијских веза (хемисорбовани јони), при чему је њихов контакт с површином чврсте фазе непосредан.

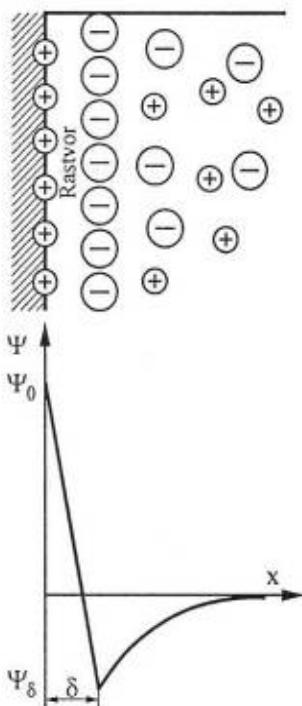


Слика 5. Модели двојног електричног слоја и пад потенцијала: а) Helmholtz-ов;  
б) Gouy-Chapmann-ов; в) Stern-ов, (Vučinić i Popov, 2003)

Адсорпција се назива *специфична* или *потенцијалодређујућа*, а адсорбовани јони се називају *специфично адсорбовани јони*. Замишљена раван која пролази кроз центре специфично адсорбованих јона назива се *унутрашиња Helmholtz-ова раван* (UHR, слика 5c).

Оваква структура среће се код површине галенита при хидрофобизацији ксантатима. У унутрашињу равни адсорпција је врло селективна и могу се специфично адсорбовати и сопствени јони чврсте фазе или изоморфни њима, а у спољашњој се адсорбују и други јони уколико са јонима површине могу да граде слаборастворна једињења.

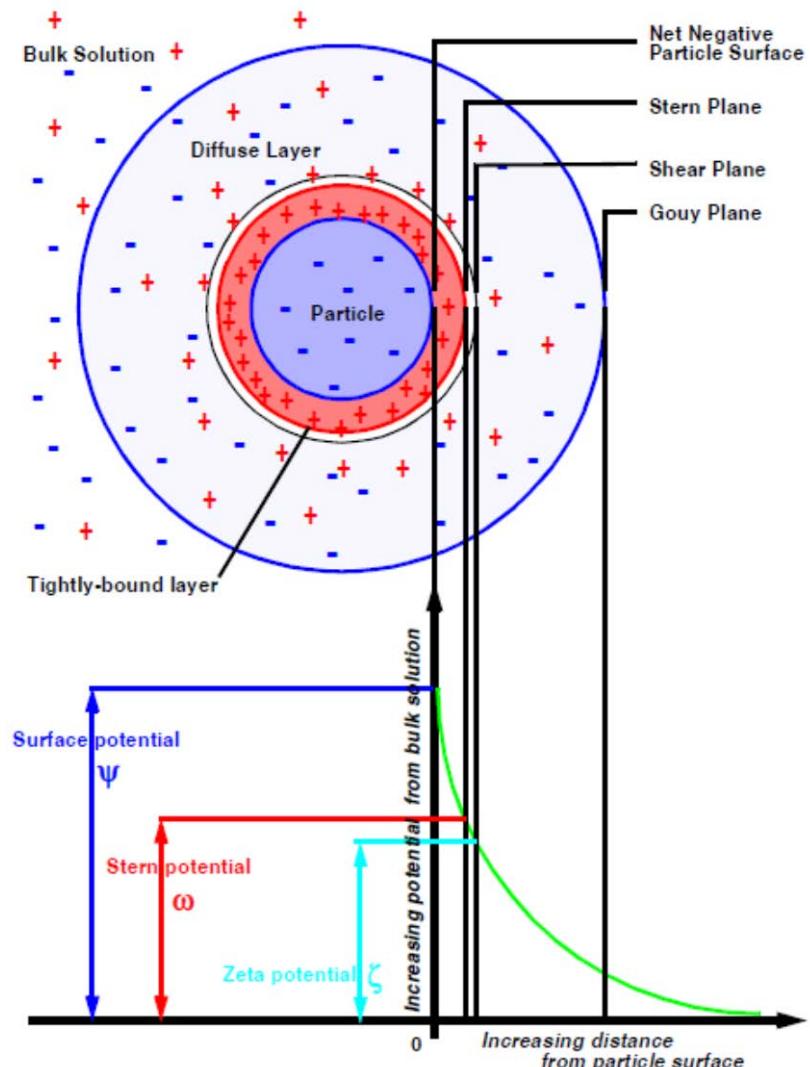
У случају када густина специфично адсорбованих јона прелази густину наелектрисања површине чврсте фазе (проводника прве врсте), ради се о *супереквивалентној* адсорпцији. Stern-ов слој се тада састоји и од физички и од хемијски адсорбованих јона, простира се до спољашње Helmholtz-ове равни, а противјони се налазе у дифузном слоју (слика 5d).



Слика 5d. Модел ДЕС-а и пад потенцијала у њему у случају супереквивалентне адсорпције, (Vučinić i Popov, 2003)

Дакле, унутрашњи и спољашњи *Helmholtz*-ов слој део су стабилно, компактно адсорбованих јона на бази електростатичких сила и хемијски адсорбованих јона, чинећи заједно тзв. *Stern*-ов слој. Други део ДЕС-а у којем се налазе *противјони* је тзв. дифузни слој (тзв. *Gouy*-ов слој). Чврсто адсорбовани (*Stern*-ов) и дифузни (*Gouy*-ов) слој чине двојни електрични слој. Дифузни слој се простире до границе са *слободним* делом раствора (слика 6) при чему та граница није постојана већ се мења у функцији брзине кретања минералних зрна, температуре пулпе, величине наелектрисања и концентрације јона, запремине течне фазе итд.

Графички приказ структуре двојног електричног слоја формираног на граници чврсто-течно дат је и на слици 6.



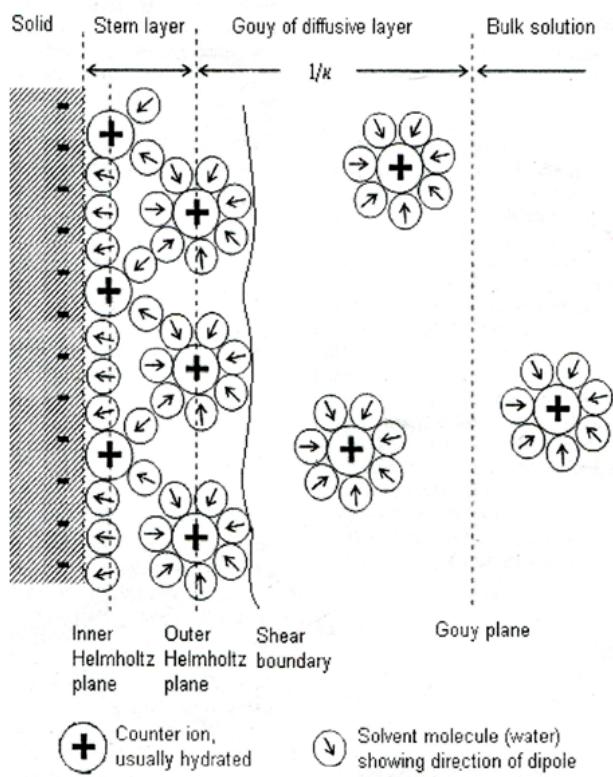
Слика 6. Један од могућих графичких приказа структуре двојног електричног слоја, и пад потенцијала у ДЕС-у, (Rodrigo, 1998)

При кретању минералних зрна кроз пулпу, Stern-ов слој остаје стабилно везан за његову површину и креће се заједно са њим, чак и у турбулентним условима какви владају у пулпи током процеса флотирања. Дифузни (Gouy-ов) слој је променљиве концентрације и заостаје у кретању у односу на стабилни Stern-ов слој.

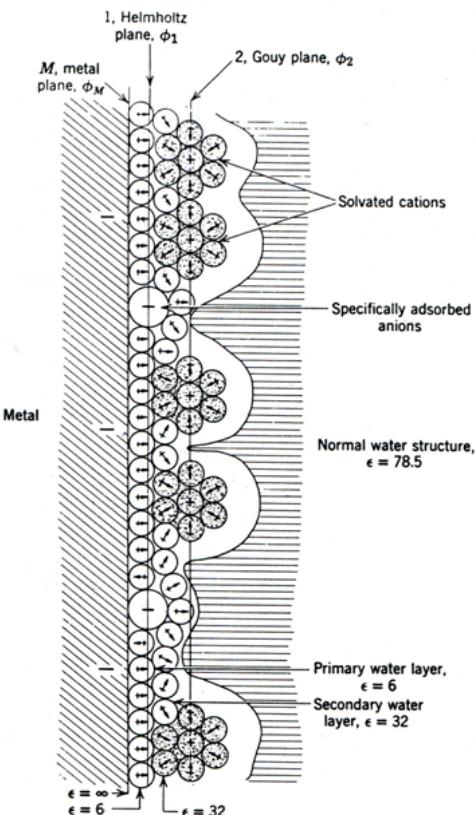
Раслојавање Stern-овог и дифузног слоја се заправо не дешава на спољашњој Helmholtz-овој равни већ на хидродинамичкој равни смицања (слика 7

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

и 7a) која се не поклапа са равни која дели Stern-ов и Gouy-ов слој, па би се због тога могло рећи и да се двојни електрични слој састоји од *три* слоја.



Слика 7. Модел двојног електричног слоја  
(Elimelech et al., 1997, in Miettinen, 2010)



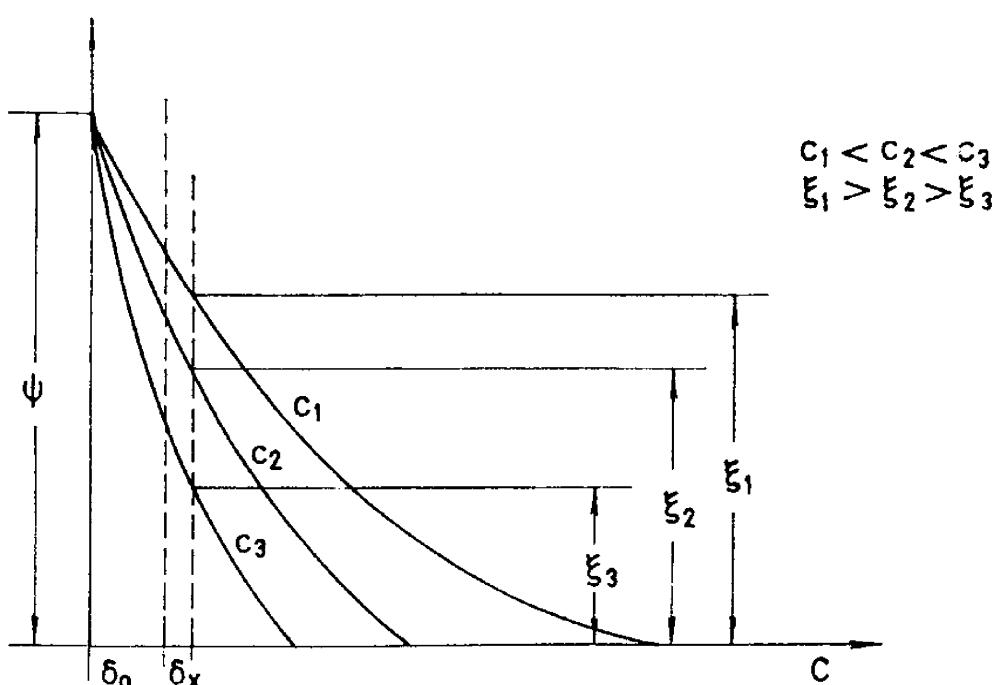
Слика 7а. Део ДЕС-а до хидродинамичке равни смицања, (Bockris, 1963)

Потенцијал на хидродинамичкој равни смицања назива се **електрокинетички или зета-потенцијал**. Означава се грчким словом  $\xi$  (зета) и има веома важну улогу у изучавању процеса флотацијске концентрације јер се може одређивати у лабораторијским условима.

Зета-потенцијал је показатељ степена флотабилности површине минерала која је највећа онда када је вредност зета-потенцијала нула (изоелектрична тачка). Зависи од количине адсорбованих јона, док знак указује на адсорпцију јона одређеног знака и начин адсорпције различитих јона присутних у раствору. Заправо, вредност зета-потенцијала зависи од више параметара као што су, на

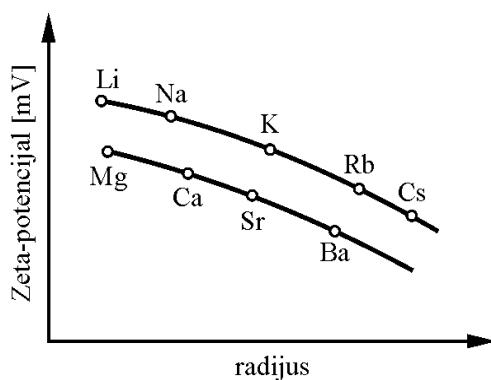
пример, неравномерност површине, вискозитет у оном делу течне фазе којем припада дифузни слој итд. Зависност зета-потенцијала од концентрације и валентности свих јона који се налазе у раствору је таква да повећање концентрације и валентности јона у раствору доводи до сажимања дифузног слоја, односно смањења дебљине ДЕС-а, а самим тим и до смањења вредности електрокинетичког потенцијала која се приближава нули (слика 8). Обрнуто, разблаженија течна фаза доводи до проширења дифузног слоја, а тиме и до повећања дебљине двојног електричног слоја, што даље доводи до повећања вредности зета-потенцијала.

Такође, радијус јона утиче на двојни електрични слој и зета-потенцијал. Што је већи радијус јона, то се они, при истом наелектрисању у мањем степену хидратишу, тако да су електростатичка дејства између хидратисаних јона и јона или поларних молекула са површине минерала интезивнија, а то даље значи да долази до сажимања ДЕС-а и смањења зета-потенцијала.



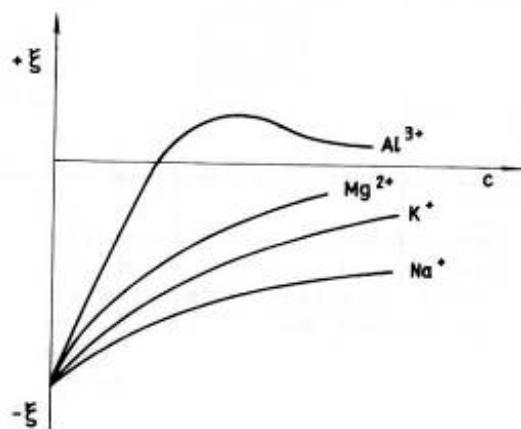
Слика 8. Утицај концентрације јона ( $c$ ) у раствору на дебљину двојног електричног слоја и вредност електрокинетичког потенцијала ДЕС-а ( $\xi$ ), (Manojlović-Gifing, 1989)

Зависност зета-потенцијала од кристалографског радијуса јона приказана је на слици 9 на примеру водене суспензије глине. Са слике се види да се добија исти облик криве зависности зета-потенцијала и за једновалентне и за двовалентне катјоне.



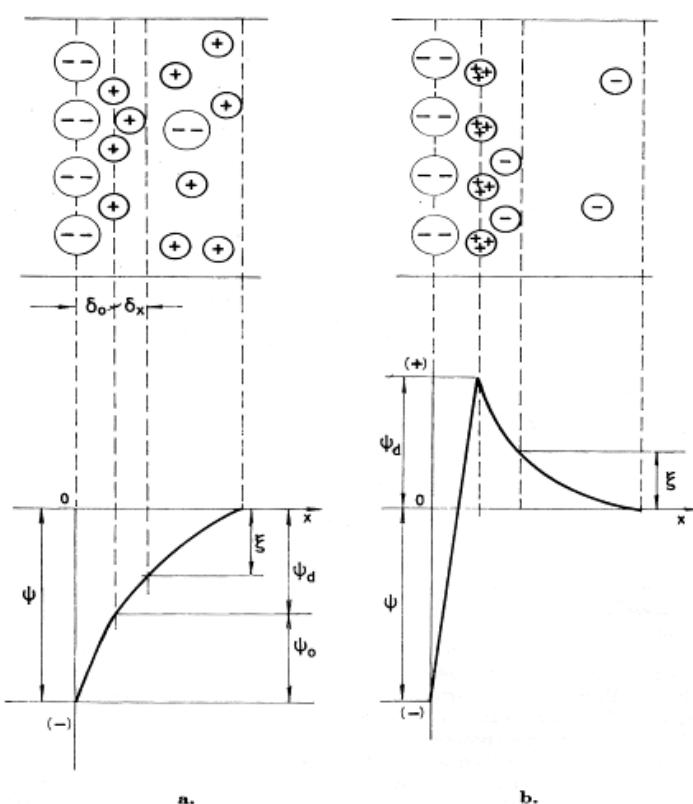
Слика 9. Зависност зета-потенцијала водене суспензије глине од кристалографског радијуса јона, (Vučinić i Popov, 2003)

Уколико дође до замене нижевалентних јона вишевалентним, електрокинетички потенцијал мења знак (слика 10). На слици је дат пример замене једновалентних јона тровалентним који се електростатичким привлачењем адсорбују у вишку на површини чврсте фазе због чега се вишак супротног наелектрисања на површини компензује јонима из раствора.



Слика 10. Утицај концентрације и врсте јона на вредност електрокинетичког потенцијала ДЕС-а ( $\xi$ ), (Manojlović-Gifing, 1989)

На дијаграму који је дат на слици 11 показано је да у случају замене једновалентног јона тровалентним долази не само до неутрализације наелектрисања површине, него и до појаве вишког супротног наелектрисања (као и до промене знака електрокинетичког потенцијала) који се компензује јонима из раствора.



Слика 11. ДЕС и промена потенцијала пре (а) и после (б) замене једновалентних јона (катјона) тровалентним јонима (катјонима) у адсорpcionом слоју, (Manojlović-Gifing, 1989)

На површини минерала, поред адсорпције, долази и до других физичкохемијских реакција као што су растворавање и хидратација. Хидратација је егзотерман ( $\Delta H_{\text{хидрат.}} < 0$ ) и спонтан ( $\Delta G < 0$ , једначина 3) процес. Ова два процеса имају за последицу појаву нових јона у води који могу да утичу на механизам деловања флотацијских реагенаса. Gibbs-ова слободна енергија хидратације  $i$ -тог јона (Mentus, 2001) израчунава се према Born-овом обрасцу:

$$\Delta G = -N_A \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (3)$$

где је:

$\Delta G$  - слободна енергија хидратације, [J/mol];

$N_A$ - Авогадров број, [ $\text{mol}^{-1}$ ];

$e$  - наелектрисање електрона, [C];

$z_i$  - валентност јона;

$r_i$  - кристалографски радијус јона;

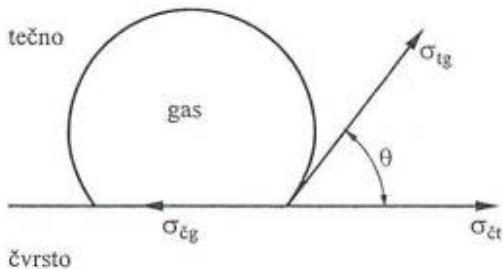
$\epsilon_r$  - релативна диелектрична константа воде;

$\epsilon_0$  - диелектрична константа у вакууму, [F/m].

Будући да је енергија хидратације директно пропорционална квадрату наелектрисања, а обрнуто пропорционална кристалографском радијусу јона, следи да се више хидратишу јони мањег кристалографског радијуса, а већег наелектрисања. Ако је енергија хидратације (једначина 3) по апсолутној вредности већа од енергије кристалне решетке (енергија која се ослободи при стварању једног мола кристала), процес растварања површине минерала је спонтан, тако да долази до преласка јона са површине минерала у пулпу. Због хидратације и растварања, у води су најчешће присутни јони магнезијума, натријума, калцијума, хлора, јони киселинског остатака, јони тешких метала итд. Промене у физичкохемијским особинама пулпе могу да имају велики утицај на процес флотације јер ови јони могу да утичу на стање површина минералних зрна, а самим тим и на њихову интеракцију са флотацијским реагенсима.

#### **2.2.4 Појаве на граници фаза чврсто - течно - гасовито**

На граници трију фаза чврсто - течно - гасовито формира се угао додира ( $\theta$ ) који представља мерило хидрофобности површине чврсте фазе. Образују га ваздушни мехурић и површина минералног зрна у воденој средини, односно чини га површина контакта две фазе са површином треће (слика 12).



Слика 12. Схематски приказ контакта минералног зрна и међуриђа гаса у систему чврсто - течно - гас, (Vučinić i Popov, 2003)

Ваздушни међуриђ ће у воденој средини прионути на површину минералног зрна уколико се смањи слободна површинска енергија међуфазе ( $\Delta G_{\text{површ.}} < 0$ ). Слободна површинска енергија је карактеристика површине минерала која показује способност реаговања са течном фазом и реагенсима из течне фазе. На основу познавања слободне површинске енергије, односно површинског напона, коме је бројно једнака, може се закључити каква је флотабилност минерала. Како не постоји могућност директног мерења слободне површинске енергије чврсте фазе, односно површинског напона на граници чврсто-газ ( $\sigma_{cg}$ ) и на граници чврсто-течно ( $\sigma_{ct}$ ), до приближног податка о флотабилности минерала долази се посредним путем, тј. мерењем угла додира. Угао додира мери се у води и одређује из услова *Young*-ове једначине (4) који се односи на равнотежу површинских напона у трофазном систему чврсто-течно-гасовито (слика 12):

$$\sigma_{cg} = \sigma_{ct} + \sigma_{tg} \cos \theta, \quad (4)$$

где су  $\sigma_{cg}$ ,  $\sigma_{ct}$  и  $\sigma_{tg}$  површински напони на граници чврсто-газ, чврсто-течно и течно- гас, а угао  $\theta$  је угао додира. Из једначине (4) следи:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{cg} - \sigma_{ct}}{\sigma_{tg}} \quad (5)$$

Одавде следи да је приањање мехурића на површини минерала могуће ако је промена површинске слободне енергије таква да спонтано долази до њеног смањења, што је испуњено онда када је угао додира  $\theta > 0^\circ$  (Vučinić i Popov, 2003).

Наиме, вероватноћа приањања мехурића гаса уз површину минерала већа је што је већи угао додира, односно што је површина хидрофобнија. То значи да ће се при угловима већим од  $90^\circ$  лакше формирати гранична површина гас-чврсто него течно-чврсто. Податак о флотабилности на основу угла додира није прецизан због тога што је и мерење непрецизно из више разлога, а један од њих је појава хистерезиса. Хистерезис се уочава на неравним или косим површинама када угао додира мерења са обе стране линије контакта трију фаза није исти, док трофазна линија контакта, која се остварује између минералног зрна и ваздушног мехурића у воденој средини (пулпи), остаје иста (Ćalić, 1990). Поред тога, у реалним условима микрорељеф површине је такав да приањање ваздушног мехурића није идеално, што се одражава и на прецизност мерења угла додира. Овде би требало да се каже да вредност угла додира зависи и од неких других параметара као што су: крупноћа минералног зрна, величина самих ваздушних мехурића, концентрација колектора итд.

Али и поред наведених мањкавости, угао додира јесте показатељ, тј. мерило релативне хидратисаности минералне површине која стоји у обрнутом односу са флотабилношћу. При вредности угла додира од  $0^\circ$ , површина чврсте фазе била би потпуно прекривена слојем воде и адхезија термодинамички није могућа, а при вредности угла од  $180^\circ$ , површина минерала у потпуности би била прекривена ваздушним мехурићем (Ćalić, 1990). Сматра се да минерал добро флотира уколико је угао додира око  $60^\circ$ , односно, да је таква површина довољно хидрофобна како би минерално зрно и ваздушни мехурић остварили чврст контакт. Међутим, у пракси се показало да се и при мањим вредностима угла додира гради комплекс, с тим да за дате услове увек постоји тзв. *критични угао додира* испод којег формирање комплекса уопште није могуће.

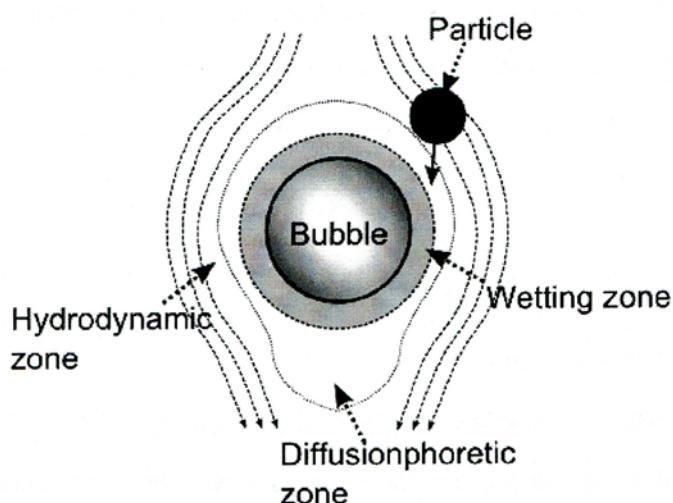
## 2.3 Минерализација ваздушног мехурића

Минерализација ваздушних мехурића одвија се кроз три елементарна суб-процеса (или микропроцеса): судар, приањање и стабилност (и/или раздвајање зрна од мехурића). Суб-процеси се одвијају потпуно независно један од другог под дејством различитих сила. Али да би се дододила минерализација ваздушног мехурића, њихово одвијање мора да тече по редоследу који је једино могућ и временски тачно дефинисан. Ефикасност интегралног процеса флотирања (King, 2001) директно је пропорционална ефикасности сваког од наведених суб-процеса. У литератури се наводи поређење процеса минерализације са процесом адсорпције, при чему улогу адсорбента игра површина мехурића, улогу адсорбата минерално зрно (Brožek, 2007), а селективност зависи од слободне површинске енергије међуфазе која је одређена својствима површина фаза. По другој класификацији (Trahar and Warren, 1976) сви микропроцеси који утичу на процес минерализације ваздушних мехурића, могу да буду сврстани у четири групе. Прву групу чине два микропроцеса, тј. увођење пулпе и увођење ваздуха у процес флотирања. Другу групу чине већ наведени микропроцеси минерализације (судар, приањање и стабилност/раздвајање). Трећу групу чине три микропроцеса који се односе на транспортне механизме (левитација минерализованих мехурића, повлачење зрна у слој пене, враћање зрна назад у пулпу) и четврту групу чине два микропроцеса - одвајање крајњих производа флотирања, пене и муља.

### 2.3.1 Микропроцес: судар минерално зрно - ваздушни мехурић

Испитивањем судара минералног зрна и ваздушног мехурића, као једним од микропроцеса минерализације, бавили су се многи аутори: Sutherland, 1948; Gaudin, 1957; Flint and Howarth, 1971; Abrahamson, 1975; Dobby and Finch, 1987; Schulze et al., 1989; Dai et al., 2000; Koh et al., 2000; Koh and Schwarz, 2003; Phan et al., 2003; Shahbazi et al., 2010; Firouzi et al., 2011. Судар се схематски може приказати као на слици 13.

Према наведеној слици и ауторима (Derjaguin and Dukhin, 1961) да би судар био успешан неопходно је да минерално зрно током приближавања ваздушном мехурићу *прође* кроз три различите зоне које окружују мехурић. Аутори су први описали зоне на основу различитих сила које делују у свакој од зона. *Прва* зона коју би зрно требало да савлада је најудаљенија од мехурића и названа је *хиидродинамичка зона* у којој на путању зрна утичу *хиидродинамичке силе* тежећи да *одвуку* зрно од мехурића, силе вискозитета које теже да успоре релативне брзине кретања зрна и мехурића, гравитационе силе и сила инерције зрна које делују тако да га усмеравају ка мехурићу.



Слика 13. Схематски приказ судара и зона, (Derjaguin and Dukhin, 1961)

У *другој* зони, струјање флуида око мехурића производи у извесној мери тангенцијална струјања која доводе до *спирања* јона површински активних материја са фронталног и горњег дела сфере мехурића према доњем делу, што доводи до стварања јаког електричног поља између горњег и доњег дела сфере где се налазе евентуално прионута зрна. Због тога на њих делују, поред поменутих сила из прве зоне, дифузионе и електрофоретске силе друге зоне, која због тога и носи такав назив (дифузионофоретска зона). У моделима који се баве ефикасношћу судара за крупноће зрна веће  $\geq 3\mu\text{m}$  ове силе се обично занемарују.

У  *трећој* зони која је најближа мехурићу, силе које делују на граничној површини имају доминантан утицај на судар зрна и мехурића. У зависности од

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

результатне сила које делују, брзина раскидања хидратног филма између минералног зрна и ваздушног мехурића може да буде веома успорена, када не долази до приањања, или убрзана, што би значило да ће се комплекс наградити. Практично би интеракција у трећој зони могла да се посматра као акт приањања. Аутори Derjaguin и Dukhin, (1961) су предложили да се брзина флотирања може израчунавати према следећем изразу:

$$v_3 = v_2 \times w_3 \quad (6)$$

где је:

- $v_2$  - број зрна која су прешла границу између друге и треће зоне у јединици времена;
- $w_3$  - вероватноћа да ће та зrna успешно ући у трећу зону и формирати контактни угао са ваздушним мехурићем.

Како је " $v_3$ ", као брзина флотирања, пропорционална ефикасности флотирања, предложени израз би могао да се прихвати као почетна форма за ефикасност флотирања која је дата изразом (36) јер " $w_3$ " одговара ефикасности приањања, а " $v_2$ " ефикасности судара.

Како ће се зrna поједињих класа крупноће понашати при савлађивању наведених зона у датим условима флотирања, испитивано је кроз многе моделе судара који овој проблематици прилазе уз усвајање различитих апроксимација, због чега се модели међусобно веома разликују. Али допринос модела бОљем разумевању судара је изузетно значајан, без обзира на то што постоје извесна неслагања са резултатима који се добијају током експерименталних испитивања.

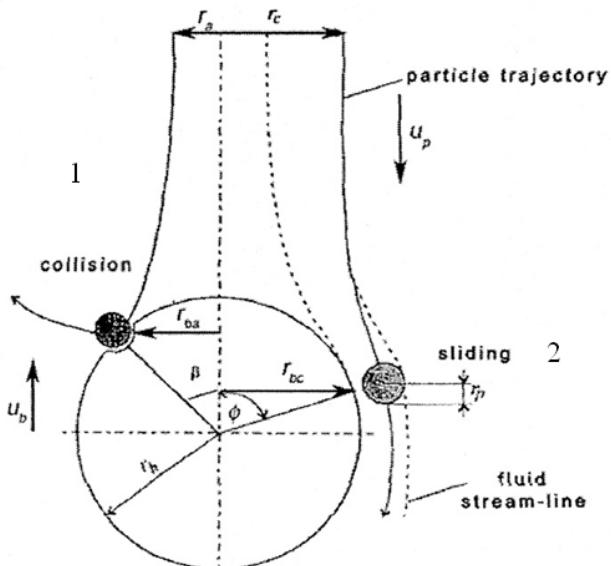
Модели судара (Sutherland, 1948; Gaudin, 1957; Flint and Howarth, 1971; Dobby and Finch, 1987; Yoon and Luttrell, 1989; Schulze et al., 1989; Dai et al., 1998) се, дакле, са мањим или већим грешкама, баве проценом вероватноће да дође до судра и начином на који до судара долази. Релативна успешност процене произишице из немогућности да се прецизно дефинишу хидродинамички услови у којима се судар дешава. Анализом механизама који су најзаслужнији за судар, а којим започиње процес минерализације ваздушних мехурића, дошло се до

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

констатације да се механизми базирају на дејству сила као што су гравитационе, сила потиска, силе вискозитета, инерционе силе и хидродинамички услови који утичу на кретање минералних зрна и ваздушних мехурића (Trahar and Warren, 1976; Drzymala, 2007; Brožek, 2007; Firouzi et al., 2011). Почетак процеса минерализације ваздушних мехурића може да се одигра на један од три доле наведених начина:

- сударом који може тренутно да се заврши приањањем или одбијањем;
- сударом са накнадним клизањем, током којег може али и не мора да дође до приањања;
- „случајним пресретањем“ или „успутним сударом“ које се наставља клизањем минералног зrna по површини мехурића уз евентуално приањање, проузрокован отпором течне фазе кретању.

На слици 14 приказана је интеракција зrna са ваздушним мехурићем за прва два начина.



Слика 14. Схематски приказ две могуће интеракције зrna са ваздушним мехурићем: 1-први начин; 2-други начин;  $r_p$  - радијус зrna;  $r_b$  – радијус мехурића;  $r_c$  - радијус судара;  $r_a$  - радијус приањања;  $\beta$  - угао приањања;  $\phi$  - угао судара, (Drzymala, 2007)

У првом, комплекс може да се награди током једног судара уколико при томе зрно изгуби кинетичку енергију, тј. ако је судар апсолутно нееластичан. Тада би дошло до истањивања хидратног филма у међуфази до критичне дебљине при којој почиње формирање трофазне линије контакта, о чему ће бити више речи у наставку текста. Али уколико у судару учествује зрно са много већом кинетичком енергијом, долази до одбијања о површину ваздушног мехурића. Уколико, пак, минерално зрно при судару преда неки мањи део своје кинетичке енергије, површина мехурића се еластично деформише због чега у повратној реакцији мехурић предаје део примљене енергије зрну, удаљава га од своје површине на растојање које зависи од количине кинетичке енергије коју зрно поседује после одбијања.

Када на одређеном растојању кинетичка енергија зрна пређе у потенцијалну, минерално зрно може поново да се креће ка мехурићу, овог пута мањом брзином од првобитне, због чега у поновљеном судару са ваздушним мехурићем може да се догоди и да прионе за његову површину. У зависности од почетне кинетичке енергије зрна, постоји вероватноћа да се исто минерално зрно са истим ваздушним мехурићем судари више пута узастопно, тако да комплекс минерално зрно-ваздушни мехурић може да настане при неком од тих наредних судара. Овакав начин стварања комплекса карактеристичан је за крупнија минерална зрна и за ситнија зрна велике густине, али зависи такође и од угла под којим се судар одиграва (Ralston et al., 2002), о чему ће бити још речи.

Међутим, уколико након контакта сударом дође до клизања минералног зрна низ површину ваздушног мехурића (слика 14, 2-други начин), постоји вероватноћа да се комплекс минерално зрно-ваздушни мехурић формира током трајања времена клизања уколико у том времену сile приањања надвладају енергетску баријеру хидратног прослојка, тј. ако дође до тога да се зрно учврсти на доњем делу мехурића. Овакав начин формирања комплекса карактеристичан је за зрна *средње* крупних класа ( $-100+38 \mu\text{m}$ ). Према литератури (Dobby and Finch, 1987; Schulze et al., 1989; Schulze, 1992) њихова кинетичка енергија је недовољна да изврши нееластичну деформацију површине ваздушног мехурића на месту судара, па се контакт наставља клизањем, при чему би требало напоменути да је

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

време трајања судара неупоредиво краће од времена трајања клизања. Због велике несразмере у дужини трајања времена судара и клизања, време контакта би се свело само на време клизања које зависи од крупноће зрна, тако што су промена крупноће зрна и дужина трајања времена клизања у директној пропорционалности (Dai et al., 1999). При разматрању утицаја крупноће зрна на микропроцес "судар", обично се, ради поједностављења почетних услова, не узима у обзир истовремено и утицај густине зрна. Али тај параметар би свакако требало узети у обзир јер већа густина минерала (нпр. галенит) подразумева да је већа инерција зрна, чиме се умањује могућност да их ток флуида склони из зоне у којој би могло да дође до контакта са мехурићем.

Јасно дефинисан критеријум који ће указати на разлику између начина када до минерализације ваздушног мехурића долази сударом и оног када се минерализација остварује клизањем, у литератури није предочен. Међутим, појам „клизање“ више се везује за приступ где не учествује толико сила инерције у остварењу контакта зрна и мехурића, док се појам „судар“ више везује управо за учешће силе инерције (Ralston et al., 2002).

Трећи случај карактеристичан је за зрна крупноће испод 20 μm, која контакт са ваздушним мехурићима остварују најчешће „случајним пресретањем“, тј. искључиво под дејством хидродинамичких услова система. Њихова занемарљива инерција подразумева да она немају капацитет да преломе путању струјнице флуида и приближе се површини мехурића. Главни фактор који утиче на вероватноћу да дође до судара пресретањем је начин струјања течне фазе око мехурића, као и димензије зрна и ваздушног мехурића и њихов међусобни однос. Турбулентни услови не дозвољавају струјницама да својим током практично трајно удаље зрно од површине ваздушног мехурића на растојање које онемогућава судар, што би у условима ламинарног тока флуида било могуће.

Први предложени математички израз за одређивање вероватноће судара пресретањем (Sutherland, 1948) гласи:

$$W_c = \frac{3d_p}{d_b} \quad (7)$$

где су:

$W_c$  - вероватноћа судара;

$d_p$  - пречник минералног зрна, [ $\mu\text{m}$ ];

$d_b$  - пречник ваздушног мехурића, [ $\mu\text{m}$ ].

При томе је аутор претпоставио да ће се сва зрна која се крећу унутар радијуса судара сударити са ваздушним мехурићем (слика 15), а радијус судара ( $R_c$ ) дат је изразом:

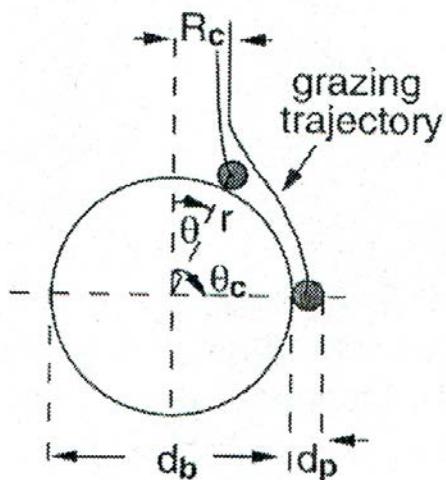
$$R_c = \sqrt{\frac{3 \cdot d_p \cdot d_b}{4}} \quad (8)$$

где су:

$R_c$  - радијус судара, односно радијус граничне линије струјнице, тј. граничне трајекторије крећући се којом зрно само додирује површину мехурића;

$d_p$  - пречник минералног зрна, [ $\mu\text{m}$ ];

$d_b$  - пречник ваздушног мехурића, [ $\mu\text{m}$ ].



Слика 15. Схематски приказ граничне трајекtorије зрна у односу на мехурић;

$R_c$  - радијус судара;  $r$  - радијално растојање;  $\theta$  - угао судара;  $\theta_c$  - максимални угао судара; (Dai et al., 2000)

Овакав модел чини основу за све касније изведене моделе. Модел је развијен за услове када су мехурићи велики и када су велике вредности Reynolds-овог броја (једначина 1), што би значило да су велике брзине флуида, да није доминантан утицај вискозитета, већ инерције. Постоји израз којим се даје процена вероватноће судара у условима када су мале димензије мехурића, мале вредности Reynolds-овог броја за које је утицај вискозитета знатан, а утицај инерције зrna занемарљив. Израз је дат у следећем облику:

$$W_c = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{d_p}{d_b} \right)^2 \quad (9)$$

Показало се, упоређивањем са експерименталним резултатима (Yoon, 2000), да су изрази (7) и (9), којима се израчунава вероватноћа судара пресретањем, примењиви ипак само за веома мале мехуриће, пречника испод 100 μm.

У динамичким условима, у којима се обично и одвија кретање зrna и мехурића, вероватноћа судара свакако зависи и од брзина којима се крећу и зrna и мехурићи (Flint and Howarth, 1971). Брзина ваздушних мехурића кроз течну фазу слабијег је интензитета ако су мехурићи мањих димензија. Овим се повећава вероватноћа судара са минералним зrnима јер се продужава време задржавања мехурића у пулпи. Међутим, због мањег обима мехурића смањује се *дужина линије клизања* зrna по површини мехурића након судара, а самим тим скраћује се време клизања. Ово у крајњем исходу може да утиче на смањење вероватноће формирања комплекса. Утицај брзине кретања мехурића и зrna које су, између остalog, у функцији односа радијуса минералног зrna и ваздушног мехурића, може да се анализира на основу Stokes-овог броја. Stokes-ов број, који представља однос сile инерције зrna и сile отпора флуида кретању зrna кроз њега (Dai et al., 2000), омогућује да се одреди степен склоности зrna да прати ток струјница флуида. Зrna за која је мала вредност Stokes-овог броја, следе струјнице тока, док зrna за која је велика вредност Stokes-овог броја одступају од њиховог тока. Израз за израчунавање вредности Stokes-овог броја (K) дат је једначином (10), (Flint and Howarth, 1971; Reay and Ratcliff, 1973; Yoon and Luttrell, 1989):

$$K = \frac{2}{9} \cdot \rho_p \cdot \frac{d_p^2}{d_b \eta} \cdot U_b \quad (10)$$

где је:

$\rho_p$  – густина минералног зрна;

$U_b$  – брзина левитације ваздушног мехурића;

$d_p$  – пречник минералног зрна;

$d_b$  – пречник ваздушног мехурића;

$\eta$  – динамички вискозитет флуида.

Склоност минералних зрна да прате струјнице флуида око ваздушног мехурића зависе од вредности Stokes-овог броја, за који може да се каже да је функција не само пречника зрна и ваздушног мехурића, густине минералног зрна и густине флуида, него и директно пропорционално зависи од вредности Reynolds-овог броја за ваздушне мехуриће (Yoon and Luttrell, 1989). Према наведеним ауторима, релација која повезује Stokes-ов број са Reynolds-овим бројем дата је следећим изразом, тј. једначином (11):

$$K = \frac{1}{9} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_l} \cdot \left( \frac{D_p}{D_b} \right)^2 \cdot R_e \quad (11)$$

где су:

$K$  - ознака за Stokes-ов број у наведеној једначини;

$\rho_p$  - густина минералног зрна;

$\rho_l$  - густина флуида;

$D_p$  - пречник минералног зрна;

$D_b$  - пречник ваздушног мехурића;

$R_e$  - Reynolds-ов број мехурића.

Када су ситна зрна у питању, теоријске поставке и експериментални резултати показују да се судар, у одсуству силе инерције, дешава када је вредност Stokes-овог броја много мања од критичне вредности  $K_c$ , при чему

критична вредност Stokes-овог броја дефинише границу између негативног и позитивног утицаја силе инерције (Ralston et al., 2002). Према наведеном аутору, негативан утицај силе инерције преовлађује и повећава се са порастом крупноће ваздушних мехурића и густине минералног зрна.

Како сила инерције нема утицаја на судар када су у питању ситна зрна, (контакт између зрна и мехурића остварује се „случајним пресретањем“), тада ефикасност судара у великој мери зависи од поменутог односа пречника зрна и мехурића  $d_p/d_b$  (Dai et al., 1998).

Ако у судару учествују крупнија зрна код којих утицај сила инерције није занемарљив, ефикасност судара зависи од Stokes-овог броја који има вредност већу од критичне.

Код средње крупних зрна и при вредности Stokes-овог броја приближно једнакој критичној, ефикасност судара зависи и од количника пречника зрна и мехурића ( $d_p/d_b$ ) и од вредности Stokes-овог броја.

Према неким ауторима (Dukhin et al., 1986) у зависности од вредности Stokes-овог броја, постоје четири различита режима при којима се дешава судар зрна са мехурићем:

- $K \ll 1$  - сile инерције немају никаквог утицаја на кретање минералног зрна;
- $K \leq 0,1$  - сile инерције могу да ометају кретање зрна ка мехурићу;
- $0,1 < K < 1$  - у овом случају судар је нееластичан, зрно у току приближавања мехурићу и при самом судару губи велики део своје кинетичке енергије, између површине зрна и мехурића формира се танки хидратни слој;
- $K > 3$  - путања зрна одступа сасвим мало од линеарне, кинетичка енергија зрна се мења незнатно током приближавања мехурићу и током судара, тако да може да се подразумева да је судар квази-еластичан, зрно се одбија од површине мехурића скоро истом брзином којом удари о његову површину.

За последња три, од претходно наведених, карактеристичан је утицај инерције при судару (Ralston et al., 2002). Према другим литературним изворима (Sokovnin and Zagorskina, 2005) вредност Stokes-овог броја (овде означен као  $S_t$ ) израчунава се према следећем изразу (једначина 12):

$$S_t = \frac{d_p^2 \cdot W(\rho_p - \rho_l)}{18\mu d_b} \quad (12)$$

где је:

$d_p$ - пречник минералног зрна, [m];

$d_b$  - пречник ваздушног мехурића, [m];

$W$ - релативна брзина једне фазе у односу на другу (газовито-чврсто), [m/s];

$\rho_p$  - густина минералног зрна, [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_l$  - густина средине, [kg/m<sup>3</sup>];

$\mu$  - ознака у наведеној једначини за динамички вискозитет средине, [Pa s].

Предложена су, за разлику од претходно наведених, три различита режима у којима се судар одиграва у зависности од Stokes-овог броја, а то су:

$S_t < 0,001$  - силе инерције немају никаквог утицаја на кретање зрна које се крећу током струјница у близини површине мехурића;

$0,01 < S_t \leq 1$  - прелазни режим у којем су и инерцијалне и силе вискозитета присутне подједнако;

$S_t > 1$  - преовладава режим у којем сile инерције имају доминантан утицај; путања којом се зрно креће незнатно одступа од праволинијског облика.

На основу изложеног, прецизније би било рећи да је судар резултат микрохидродинамичке интеракције између минералног зрна и ваздушног мехурића и да се због сила и услова који доводе до судара, овај микропроцес може потпуно независно анализирати иако је интегрални део минерализације ваздушних мехурића (Ralston et al., 1999<sub>a</sub>).

Ефикасност овог микропроцеса према неким ауторима (Schulze et al., 1989), поред пречника мехурића и минералних зрна зависи и од начина како се зрно приближава мехурићу, а то, пак, зависи од масе зрна (утицај инерције), тежине зрна (утицај гравитације), начина кретања флуида поред мехурића, разлике у густини зрна и средине [уколико је разлика мања, утолико је утицај хидродинамичких услова система израженији, (Ahmed and Jameson, 1985)] итд. Наиме, посматрати ефикасност судара само као функцију пречника минералног зрна и ваздушног мехурића, као и њиховог међусобног односа, може да се прихвати у условима ламинарног тока флуида и онда када се ради о минералним зрнима ситних класа крупноће (Ahmed and Jameson, 1985; Yoon and Luttrell, 1989; Dai et al., 1998). При ламинарном режиму, струјнице флуида носе ситна зrna са собом, не дајући им шансу да се сударе са мехурићима, поготову ако је разлика у густини између минералних зрна и средине мала. Ситна зrna због мале инерције заправо нису ни „способна“ да се, пресецajuћи пут струјницама тока флуида, крећу у смеру ка површини мехурића како би се довољно приближила и како би привлачне сile могле да делују. Наиме, да би дејство тих сила дошло до изражaja, ширина „фронта“ којим зrno наилази на мехурић требало би да буде мања или једнака тзв. *радијусу судара* (једначина 8 по Sutherland-y). Радијус судара заправо „лимитира“ област унутар које је судар могућ, тј. одређује тзв. зону судара (Dai et al., 2000; Phan et al., 2003). Али, да би се аналитички одредио радијус судара, требало би да се тачно одреди и путања зrna, што у турбулентним условима флотирања свакако није могуће.

Међутим, површински активним материјама (ПАМ) могу да се успоре и течна фаза и минерална зrna у близини површине мехурића, што повећава могућност да дође до близког контакта (Ralston, 1999; Ralston et al., 1999<sub>b</sub>; Ralston, 2000; Ralston et al., 2002). Осим тога, идући од „полова“ мехурића ка „екватору“, струјнице воденог тока почињу да се „савијају“ ка површини мехурића и да се међусобно приближавају. На тај начин ситна минерална зrna ношена струјницама могу да се нађу на ближем растојању од површине ваздушног мехурића, те међусобно приближавање струјница и њихово приближавање површини мехурића може да дâ известан позитиван допринос остваривању контакта зrna и мехурића.

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Позитиван утицај на остваривање контакта постиже се и већом фреквенцијом судара са ваздушним мехурићима, посебно код ситних зрна, што зависи од њихове концентрације, њихове релативне брзине у односу на флуид итд. Уопште је за ситна зrna важно постићи што бољу ефикасност судара, јер је повећање ефикасности судара најчешће и једино могуће решење за повећање ефикасности процеса флотирања ситних зрна (Ralston and Dukhin, 1999).

Што се тиче крупних и средње крупних зрна, (о којој класификацији је већ било речи) захваљујући својој инерцији ова зrna не прате струјнице тока флуида, већ се брзине њиховог кретања разликују од локалне брзине кретања флуида. На њих много јаче делује гравитациона сила, те се, условно речено, крећу „праволинијски“, сударајући се на свом путу са ваздушним мехурићима који се крећу у супротном смеру. Путања крупних зрна, строго узевши, ипак није праволинијска због одређеног утицаја струјања флуида. Понашање ситних и крупних зрна (Abrahamson, 1975; Pyke et al., 2003; Welsby et al., 2010; Rahman et al., 2012) у турбулентним условима флотирања је различито у односу на понашање у условима ламинарног тока флуида. У турбулентним условима брзине зrna и мехурића нису толико међусобно директно условљене, већ су више у функцији хидродинамике система, али прорачуни брзина и путања у тим условима нису лако изводљиви (Koh et al., 2000; Schubert, 2008). Примера ради, услед турбуленције увек је присутан известан број судара и између самих минералних зрна, што додатно мења њихову путању кретања. Том приликом код ситних зрна може да дође и до формирања агрегата, а код крупних да се у међусобном судару додатно уситне, што, макар и у најмањој мери, повећава присуство ситнијих зрна у пулпи. Дакле, и крупна и ситна зrna могу, због турбуленције, у којим условима се интезивирају међусобни контакти, да се успоре или да се убрзају, да промене наелектрисања итд. Такође, проблем прорачуна брзина и путања додатно се усложњава ако се има у виду да смицајем сопствених слојева течна фаза утиче на *креирање* путање и ваздушних мехурића и минералних зрна. Како се крупна зrna под дејством гравитационих и центрифугалних сила у турбулентним условима флотирања крећу много већом брзином у правцу њиховог дејства, може се догодити да при убрзавању *крупна*

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

зрна повлаче за собом ситна зrna и да унеколико спрече њихов контакт са ваздушним мехурићима. С друге стране, турбулентни услови флотирања знатно доприносе повећању броја судара ситних зrna (поготово оних крупноће испод 10  $\mu\text{m}$ ) са ваздушним мехурићима, чиме се повећава и вероватноћа формирања комплекса, док код крупних зrna турбулентни услови делују дестабилизирајуће на већ формиран комплекс. Ово је једна од веома битних разлика у понашању између ситних и крупних минералних зrna при судару са мехурићима (Jameson, 2010).

Интензитет турбуленције у зони флотирања није равномеран по читавој запремини. Због тога исте сile које у зони удаљенијој од импелера не ометају да крупнија минерална зrna и ваздушни мехурић приликом контакта награде комплекс, у зони која је ближе импелеру имају потпуно супротно дејство.

Релативно је мали број студија које се баве испитивањем утицаја брзине импелера на минерализацију ваздушних мехурића у функцији крупноће минералних зrna. Постоје опречна мишљења и о томе која је то граница крупноће зrna изнад које турбуленција почиње не само интензивније да омета, већ и да спречава процес флотирања. Испитивања су показала (Schulze, 1992) да би граничну крупноћу требало испитати за сваки конкретан случај посебно, јер се подаци веома разликују у зависности од карактеристика минералне сировине и услова флотирања.

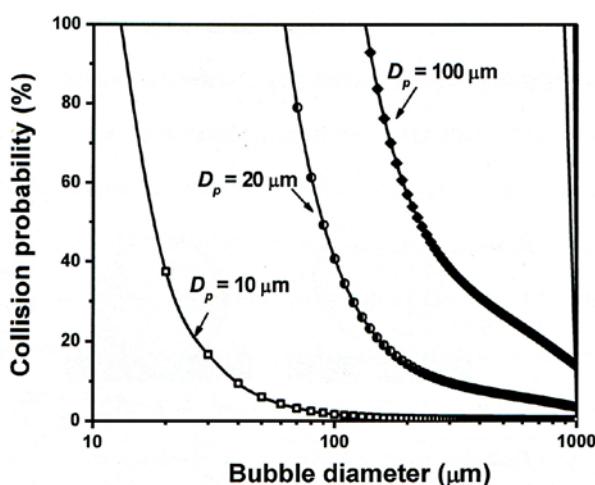
Испитивања наводе на констатацију (Ahmed and Jameson, 1985; Grano, 2006) да и за зrna крупноће испод 10  $\mu\text{m}$  постоји оптимална брзина импелера како би судар био ефикасан. Уз претпоставку да су површине ових зrna хидрофобне, неопходно је, заправо, да се одигра веома велики број *ефикасних судара*, што значи оних судара који воде ка приањању зrna за ваздушни мехурић, да би се постигло јединично масено флотацијско искоришћење. Број потребних судара за таква зrna је вишеструко пута већи него број судара који је потребан за средње крупна и крупна минерална зrna за исто масено искоришћење. Утицај односа крупноће зrna и брзине судара (Schubert, 2008), да би се постигли исти резултати флотирања у смислу реализованог флотацијског искоришћења корисне компоненте, може да се види на основу експерименталних испитивања која су

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

показала да је за исто масено искоришћење потребно да исфлотира или зрно крупноће  $100 \mu\text{m}$ , или око 1000 зрна крупноће  $10 \mu\text{m}$ , или око милион зрна крупноће  $1 \mu\text{m}$ . Ово значи да брзине судара стоје у односу  $1:10^3:10^6$ . Међутим, у пракси је тај однос такав да је време флотирања, које више зависи од брзине минерализације ситних зрна, ипак много дуже него што теоријски прорачуни показују. Ово је потпуно разумљиво када се има у виду да се реални услови, у којима се одиграва процес флотирања, веома разликују од претпостављених у теоријским разматрањима.

Вероватноћа судара као квантитативни параметар и ефикасност судара као квалитативни параметар, подједнако су важни за успех тог микропроцеса и представљају само различите приступе у креирању модела и у оцени његове успешности, али се не могу независно посматрати. Модели који су наведени у литератури (Тао, 2005) полазе пре свега од услова тока флуида, али сваки показује да вероватноћа судара расте што је однос крупноће ваздушних мехурића и минералних зрна повољнији.

Упоређивање вероватноћа судара за три различите крупноће минералних зрна (пречника 100, 20 и  $10 \mu\text{m}$ ) и за различите пречнике ваздушних мехурића графички је приказано на основу резултата добијених током испитивања (Li, 2014), слика 16.



Слика 16. Вероватноћа судара у функцији пречника зрна и ваздушног мехурића,  
(Li, 2014)

Према приказаном дијаграму види се да смањењу крупноће минералног зрна одговара смањење крупноће мехурића да би вероватноћа судара процентуално била што већа. То наводи на закључак да се и међусобним усаглашавањем крупноћа ваздушних мехурића и минералних зрна може утицати на повећање вероватноће судара.

### **2.3.2 Микропроцес: приањање минералног зрна за ваздушни мехурић**

Приањање је такође веома важан микропроцес у флотирању, јер је одлучујући са аспекта селективности при флотирању различитих минерала, што није појава на коју утиче претходни микропроцес. Затим, следећа битна разлика је у томе што се овај микропроцес више заснива на хемијским интеракцијама, док се претходно описан судар више заснива на интеракцијама физичког типа.

У литератури (Manojlović-Gifing, 1969; Milošević, 1994) се наводи да се приањање одвија под дејством различитих сила које се класификују као: *механичке, дисперзионе и електростатичке*.

Механичке силе условљене су физичким параметрима система од којих су неки већ анализирани у делу о судару и за које су прорачуни доста сложени управо због сложених услова при којима се микропроцес одиграва.

Дисперзионе (или *London-ове*) силе привлачења адитивне су природе, а које се јављају између неполарних молекула или атома (Minić i Antić-Jovanović, 2005). Када у неком тренутку, услед сталног кретања електрона у атому и молекулу дође до поларизације атома или молекула услед нарушавања симетричности наелектрисања (центри наелектрисања се не подударе услед кретања електрона у односу на језгро атома или услед вибрације језгра атома у молекулу око равнотежних положаја која постоји чак и на апсолутној нули), настају тренутни променљиви диполи (Vučinić i Popov, 2003). Ови диполи потом индукују тренутне супротно оријентисане диполе у другим честицама, због чега долази до појаве међусобног привлачног дејства. Привлачење на основу дисперзионих сила може да се одвија између "честица" минерала и прослојка воде, минерала и ваздушних мехурића, прослојка воде и ваздушних мехурића и

унутар делова самог прослојка воде. Дисперзионе силе привлачења зависе од броја атома или молекула у јединици запремине. Интензитет привлачења опада нагло са растојањем, а расте са порастом поларизабилности атома или молекула. Укупан потенцијал привлачења, ако се даје за два једнака молекула који осцилују фреквенцијом  $\nu_0$  на апсолутној нули и самим тим имају енергију  $h\nu_0$ , може да се изрази на следећи начин (Minić i Antić-Jovanović, 2005):

$$V_{\text{disp}} = \frac{3hv_0\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6} \quad (13)$$

где је :

$V_{\text{disp}}$  – енергија дисперзионог привлачења;

$R$  – растојање између молекула или атома;

$\frac{3hv_0\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$  – дисперзиони коефицијент, [ $J m^6 10^{-79}$ ].

Коефицијент „ $\lambda$ “ који зависи од поларизабилности атома или молекула је:

$$\lambda = \frac{3}{4} \cdot \alpha^2 \cdot h\nu_0 \quad (14)$$

где је:

$\alpha$  – поларизабилност једног атома или молекула;

$h\nu_0$  – енергија јонизације, [eV].

Дисперзионе силе привлачења (Manojlović-Gifing, 1969; Milošević, 1994) између чврсте фазе и ваздушног мехурића кроз прослојак воде слабијег су интензитета него што се добија прорачуном, зато што је густина једне фазе (ваздушни мехурић) много мања од густине друге фазе (вода). Коефицијент привлачења између елемената зрна минерала и ваздушног мехурића кроз прослојак воде је једнак:

$$A = A_{\text{чт}} + A_{\text{чг}} + A_{\text{тг}} - A_o, \quad (15)$$

где су:

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

А – укупни коефицијент привлачења;

А<sub>чт</sub> – коефицијент дисперзионог привлачења између честица минерала и прослојка воде;

А<sub>чг</sub> – коефицијент дисперзионог привлачења између честица минерала и атома ваздуха;

А<sub>тг</sub> – коефицијент дисперзионог привлачења између молекула прослојка воде и мехурића ваздуха;

А<sub>о</sub> – коефицијент дисперзионог привлачења молекула унутар прослојка воде.

У прослојку воде, тј. у неком његовом делу, сами молекули воде могу да буду оријентисани чинећи тзв. „аномални“ део као четврту фазу система која је према неким ауторима управо извор дисперзионих сила привлачења (слика 7а). Због тога би у прорачунима интензитета привлачења требало узети у обзир деловање и тог дела, тј. прослојка воде. Коефицијент „А“ има негативну вредност када уместо привлачења између површина минералног зrna и ваздушног мехурића постоји одбијање (Manojlović-Gifing, 1969).

Електростатичке сile сe јављају и као резултат узајамног дејства двојних електричних слојева минералних зrna и ваздушних мехурића. Ако су зrno и мехурић истоимено наелектрисани, онда сe приликом преклапања њихових двојних електричних слојева јављају одбојне сile које су пропорционалне потенцијалу њихових површина, односно паду потенцијала кроз њихове двојне електричне слојеве и дебљини јонских омотача. Ако су потенцијали површина минералних зrna и ваздушних мехурића супротног знака, међусобно привлачење је електростатичке природе (Manojlović-Gifing, 1969).

Приањање ћe сe одиграти уколико је површина минералног зrna пре свега довољно хидрофобна, како би услед дејства *привлачних сила* између минералних зrna и ваздушних мехурића дошло до истањивања танког хидратног прослојака којим су међусобно раздвојени (Yoon and Yordan, 1991; Stechemesser and Nguyen, 1999; Dai et al., 1999; Hansjoachim and Nguyen, 1999; Ralston et al., 2002), а потом и до његовог *кидања*. Привлачне сile су сile кратког домета које због тога не

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

учествују у микропроцесу "судар", али су од значаја управо за микропроцес "приањање" (Dai et al., 1998). Приањање зависи од великог броја појава у поменутом међуслоју између мехурића и минералног зрна, али то није тренутни чин већ је потребно извесно време (тзв. време индукције  $t_{ind}$ ) да би се одиграо (Phan et al., 2003). За тако нешто постоји услов који би неизоставно требало да буде испуњен, а то је: време контакта минералног зрна и ваздушног мехурића ( $t_{kont}$ ) требало би да буде дуже или најмање једнако времену трајања сва три временска сегмента индукције, односно,  $t_{kont} \geq t_{ind} = t_{ist} + t_{kid} + t_{dk}$ . Појам времена индукције ( $t_{ind}$ ) (Sutherland, 1947; Nguyen et al., 1997; Yoon and Luttrell, 1989; Li, et al., 1990; Stechemesser and Nguyen, 1999; Ralston, 2002; Koh and Schwarz, 2006; Miettinen et al., 2010; Min and Nguyen, 2013) објашњава се као време које се састоји од три компоненте:

- времена дренирања и истањивања танког хидратног филма ( $t_{ist}$ );
- времена кидања танког хидратног филма ( $t_{kid}$ );
- времена зачетка и ширења трофазне линије контакта ( $t_{dk}$ ).

Осим што време индукције треба да буде краће или једнако времену контакта, требало би да буде краће и од времена које је потребно да зрно склизне преко површине мехурића у околну пулпу, а при томе стоји у обрнуто пропорционалном односу са крупноћом зрна и углом додира, тј. са хидрофобношћу површине зрна (King, 1982). На укупност трајања овог времена најмање утиче сегмент који се односи на кидање јер се оно дешава у тренутку. Време од истањивања до кидања хидратног прослојка, које почиње да тече од момента када дебљина хидратног филма постане критична, много је краће од времена потребног да дође до истањивања на критичну дебљину прослојка. Према литературним подацима (Yoon and Luttrell, 1989) сегмент времена кидања филма критичне дебљине је реда величине  $10^{-9}\text{s}$ , што је занемарљиво у поређењу са временом истањивања филма. Али укупно време трајања контакта никад није дуже од око 50 ms.

Ако се каже да време индукције зависи од хидрофобности површине зrna, димензија минералних зrna и ваздушних мехурића, значи да и вероватноћа приањања као функција времена индукције зависи од величине ваздушног мехурића, крупноће минералног зrna и хидрофобности његове површине. Постоје и другачија тумачења (Jowett, 1980) која дају везу између времена индукције и крупноће зrna, према којима време индукције не зависи од крупноће зrna ако су у питању веома ситне класе крупноће. Ова констатација је дата на основу експерименталних испитивања (Trahar, 1976). А што се тиче тога колики ће бити утицај крупноће ваздушних мехурића на време индукције, према истим испитивањима он зависи од хидрофобности површине зrna.

Приањање може да се опише и преко *ефикасности приањања*, при чему се под ефикасношћу приањања подразумева удео зrna која остану прионута уз мехурић у току времена које је дужег трајања од времена индукције, у односу на укупан број зrna која флотирају (Dobby and Finch, 1987). Позната је и широко прихваћена емпириска једначина (Jowett, 1980; Dai et al., 1999; Koh and Schwarz, 2006) за израчунавање времена индукције, која гласи:

$$t_{ind} = A d_p^B, \quad (16)$$

где је:

A - параметар који обрнуто пропорционално зависи од угла додира и величине мехурића, а не зависи од крупноће зrna и концентрације реагенса. Како расту вредности за угао додира (и величина мехурића), на пример, са  $33^\circ$  на  $74^\circ$ , тако вредност за „A“ опадне са 0,22 на 0,06 (Dai et al., 1999). Промена вредности „A“ у зависности од величине угла додира у доброј је сагласности са тиме како се мења време индукције са променом хидрофобности површине зrna;

B - параметар који не зависи од: крупноће зrna, угла додира, величине ваздушних мехурића, концентрације реагенаса; експериментално добијена вредност је константна и износи 0,6 (Dai et al., 1999);

$d_p$  - пречник зrna, [ $\mu\text{m}$ ].

У вези са квантитативним дефинисањем ефикасности приањања, у литератури се користи и *кофицијент ефикасности приањања* који је једнак броју прионутих зрна подељених са бројем оних која су се сударила са међурићем (Radoev et al., 1990). Коефицијент ефикасности приањања зависи од вероватноће да дође до кидања танког хидратног филма у међуслоју зрна и међурића и до формирања трофазне линије контакта.

Новији модели вероватноће приањања  $P_{at}$  (Schulze, 1993; Nguyen et al., 1998; Ralston et al., 2002) предлажу да се она схвати као производ вероватноћа поменутих микропроцеса, аналогно вероватноћи флотирања, односно:

$$P_{at} = P_f \times P_r \times P_{tgc} \quad (17)$$

где је:

$P_{at}$  - вероватноћа приањања;

$P_f$  - вероватноћа истањивања танког воденог филма до критичне дебљине,

при којој започиње кидање филма;

$P_r$  - вероватноћа кидања танког воденог филма и формирање зачетка

(нуклеуса, „рупе“ критичног радијуса) трофазне линије контакта;

$P_{tgc}$  - вероватноћа ширења трофазне линије контакта до радијуса који

обезбеђује стабилност комплекса, односно до дужине која ће

обезбедити довољно јаку привлачну силу.

За зрна из опсега веома ситних класа крупноће (испод 10  $\mu\text{m}$ ), вероватноћа ширења трофазне линије контакта ( $P_{tgc}$ ) је скоро једнака јединици (Schulze, 1993), тако да би вероватноћа приањања била облика  $P_{at} = P_f \times P_r$ .

Уколико би било који од претходно наведених корака био неуспешан (истањивање, кидање или ширење линије), то би неминовно значило да би интегрални акт приањања био неуспешан.

Трофазна линија контакта заправо је граница између површине чврсте фазе (минерално зрно), *одлазеће* течне фазе и *надолазеће* гасне фазе (Руке et al., 2003), а ширење линије контакта дешава се све док се не успостави стабилан периметар. Оно што недвосмислено показују сва испитивања јесте да је мање хидрофобна

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

површина мање повољна за настанак зачетка трофазне линије контакта. Ако је тренутни радијус зачетка трофазне линије контакта мали, онда је и ширење линије контакта мало вероватно (Nguyen et al., 1998). То значи да је ширење линије контакта могуће за неку критичну вредност радијуса зачетка линије. При томе је критични радијус неопходан за формирање зачетка мањи код више хидрофобних површина и обрнуто, већи на мање хидрофобним површинама, због чега је и вероватноћа да се одигра други корак у микропроцесу приањања код мање хидрофобних површина мања. Трећи корак, тј. ширење линије контакта три фазе, брзина ширења и динамика формирања угла додира испитивано је на већим површинама чврсте фазе, односно на крупнијим минералним зрнima (Nguyen et al., 1997). Што се тиче ситних зрна, ширење трофазне линије контакта није испитано у потпуности и још увек је предмет испитивања.

Као што је већ речено, утицај танког хидратног филма (Ralston et al., 2002) у међуфази чврсто - гасовито изузетно је значајан за процес флотирања. Хидратни фilm се формира захваљујући дејству електростатичких *van der Waals*-ових сила, а раскидање тог филма необично је важан предуслов да би уопште дошло до процеса флотирања. Пре раскидања, неопходно је да се хидратни фilm истањи до тзв. *критичне дебљине* којом се назива дебљина филма при којој се кидање одвија спонтано. Поменута критична дебљина хидратног филма може да се схвати као мера хидрофобности површине. Уколико је површина зрна довољно хидрофобна, хидратни фilm је нестабилан, због чега долази до кидања при критичној дебљини ( $h_{krit}$ ). Иначе, установљено је да се дебљина критичног филма креће од 60 до 220 nm, што зависи од више фактора. Заправо, *минимална вредност дебљине хидратног прослојка*  $h_{min}$  при којој ће исти почети да се кида, а након чега би уследило формирање линије трофазног контакта, требало би да буде мања или једнака критичној дебљини, односно да буде испуњен услов да је:

$$h_{min} \leq h_{krit} \quad (18)$$

Да би се хидратни фilm истањио до дебљине која је мања или једнака критичној, потребно је време ( $t_{ist}$ ) које је утолико дуже уколико је критична

дебљина филма тања (Schulze, 1977, 1993; Hansjoachim and Nguyen, 1999; Min and Nguyen, 2013). Истањивање се поспешује и остварује контролисаним подешавањем одређених физичкохемијских својстава у међуфазном слоју како би површина зrna постала хидрофобнија.

И облик зrna има битну улогу (Koh et al., 2009). Испитивања су показала да неправилан облик и неравна површина минералног зrna знатно могу да утичу на брзину кидања хидратног филма, а самим тим и на приањање, што значи и на брзину процеса флотирања у смислу да је брзина флотирања већа када су зrna неправилнијег облика, мање *дебљине* и грубљих површина.

Један од аспектата анализе раскидања хидратног филма и стварања комплекса јесте термодинамички (Manojlović-Gifing, 1989; Vučinić i Popov, 2003). За уклањање хидратног филма и стварање комплекса минерално зрно-ваздушни мехурић потребно је утрошити неки одређени рад на рачун смањења *Gibbs-ове* слободне енергије. Пре приањања минералног зrna површине ( $S_2$ ) на ваздушни мехурић површине ( $S_1$ ), укупна слободна површинска енергија система је:

$$G_1 = S_1 \sigma_{tg} + S_2 \sigma_{tc} \quad (19)$$

После приањања, слободна енергија је:

$$G_2 = (S_1 - s) \sigma_{tg} + (S_2 - s) \sigma_{tc} + s \sigma_{cg} \quad (20)$$

где је:

$s$  - површина приањања [ $m^2$ ];

$\sigma$ - слободна површинска енергија [ $J/m^2$ ], бројно једнака површинском напону, [ $N/m$ ].

Разлика енергија система после и пре приањања је:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = [(S_1 - s) \sigma_{tg} + (S_2 - s) \sigma_{tc} + s \sigma_{cg}] - (S_1 \sigma_{tg} + S_2 \sigma_{tc}) \quad (21)$$

$$\Delta G = s (\sigma_{cg} - \sigma_{tg} - \sigma_{ct}) \quad (22)$$

Промена *Gibbs*-ове слободне површинске енергије дата је *Dupre*-овом једначином:

$$\Delta G = s [\sigma_{cg} - (\sigma_{tg} + \sigma_{ct})] \quad (23)$$

Из услова равнотеже који је дат *Young*-овом једначином 4 и према слици 5 имамо:

$$\sigma_{cg} = \sigma_{tg} \cos\theta + \sigma_{ct} \quad (24)$$

После увођења вредности за ( $\sigma_{cg}$ ) из једначине (24) у једначину (23) добија се:

$$\Delta G = s [\sigma_{tg} (\cos\theta - 1)] \quad (25)$$

а по јединици површине имамо да је :

$$\Delta G = \sigma_{tg} (\cos\theta - 1) \quad (26)$$

Процес је спонтан ако је  $\Delta G < 0$ , а то је у случају када је  $\cos\theta < 1$ . Зависност од угла додира је таква да до приањања долази ако је вредност угла додира ( $\theta$ ) доволно велика, при чему смањење површинске слободне енергије система  $\Delta G$  расте са повећањем угла додира. Додавање површински активних материја (ПАМ) у флотацијску пулпу и њихово дозирање требало би да буде такво да оне својим позитивним дејством (као што је спречавање коалесценције) надвладају негативан утицај површинског напона. Рад адхезије, односно рад који се изврши при раскидању хидратног прослојка на површини минералног зрна и то пре него што дође до приањања и формирања комплекса, једнак је збиру површинских слободних енергија на границама течно - гас и чврсто - гас умањеном за слободну површинску енергију чврсто - течно (Vučinić и

Поров, 2003). Израчунава се на сличан начин и уз замену угла додира из једначине (4) добија се следећи израз:

$$A = \sigma_{tg} (1 + \cos \theta) \quad (27)$$

Највећи потребан рад за одвајање течне фазе од површине чврсте фазе је онда када је  $\cos\theta = 1$ , односно када је угао  $\theta = 0^\circ$ . Тада је  $A = 2\sigma_{tg}$ , што значи да неће доћи до приањања, односно до формирања комплекса ваздушни мехурић - минерално зрно.

### **2.3.3 Микропроцес: стабилност/раздвајање комплекса минерално зрно - ваздушни мехурић**

Стабилност комплекса је микропроцес који је, као и приањање, квантитативно недовољно дефинисан, у поређењу са сударом као првим микропроцесом минерализације ваздушног мехурића. Ово стога што многи феномени и параметри који утичу на стабилност комплекса нису доволјно разјашњени. Али упркос томе, захваљујући многим експерименталним испитивањима, дошло се до резултата који су помогли да се описе стабилност као микропроцес како би се боље разумео процес флотирања у целини.

Већ је речено да су услови у којима се одвија минерализација врло динамични, тако да је неопходно да дејство сила које се опиру формирању комплекса, као и оних сила које се опиру његовој стабилности, буде сведено на најмању могућу меру. Када се једном формира комплекс минерално зрно-ваздушни мехурић, важно је сачувати његову стабилност доволјно дуго времена да би прешао у производ концентрације (Schulze, 1977; Ralston et al., 1999a). У супротном, сви претходни микропроцеси немају никаквог ефекта.

Када комплекс минерално зрно-ваздушни мехурић доспе у слој флотацијске пене битно је да, у континуираном надоласку следећих комплекса, претходно приспeli не подлегну механичком разбијању као последици случајних сударања (Manojlović-Gifing, 1969). Ово у великој мери може да спречи присуство

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

ПАМ-а којима се повећава еластичност мехурића. Наиме, када због сударања у слоју пене дође до изненадног растезања мехурића, концентрација молекула пенушача се смањује и изазива повећање површинског напона, што би довело до пуцања опне мехурића на том месту, а самим тим до раскидања комплекса. Међутим, на местима где је дошло до растезања опне ваздушног мехурића, захваљујући присуству ПАМ-а, јављају се силе које спречавају даље растезање, чврстину опне мехурића аутоматски расте, чиме се спречава њено раскидање које би довело до нежељеног ефекта. Такође, ПАМ повећава чврстину пене тако што довољно чврста асоцијација молекула воде око поларних група пенушача спречава истицање воде из прослојака при удару мехурића у слој пене. Што је већа хидратисаност поларних група, то је истицање воде спорије са површине мехурића између адсорpcionих слојева пенушача, а тиме је пена стабилнија. Затим, асоцијација молекула воде захваљујући поларним групама пенушача отежава испаравање течности на граничној површини између мехурића и атмосферског ваздуха, чиме се такође спречава разбијање мехурића, односно комплекса (Milošević, 1994).

Комплекс је у реалним, турбулентним условима флотирања константно изложен врло интензивним хидродинамичким утицајима, тако да вероватноћа раздвајања комплекса веома зависи од локације комплекса у флотацијској машини, од густине зрна и наравно, од крупноће. Заправо, може да се каже да је једна од доминантнијих сила које утичу на раздвајање комплекса тежина зрна, чији се утицај интезивира са смањењем растојања од осе импелера. Стабилност комплекса је, дакле, тешко процењивати у условима константних хидродинамичких флуктуација, али је потпуно извесно да она веома зависи од односа сила захваљујући којима је зрно прионуло за мехурић и спољашњих сила средине које делују деструктивно на комплекс. Ефикасност стабилности (Schulze, 1992) може се одредити на основу следеће формуле:

$$E_c = 1 - \exp \left( 1 - \frac{F_{at}}{F_{det}} \right) \quad (28)$$

где је:

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

$E_c$  - ефикасност стабилности;  
 $F_{at}$  - резултанта свих сила које обезбеђују прионутост минералног зрна и ваздушног мехурића;  
 $F_{det}$  - резултанта свих спољашњих сила средине које делују деструктивно на остварени комплекс минерално зрно–ваздушни мехурић.

Силе које нарушавају стабилност (Tao, 2005; Schulze, 1977), тј. које делују у правцу деминерализације ваздушног мехурића, су гравитациона и центрифугална сила, хидростатички притисак, сile отпора кретању тела у флуиду, појава осциловања мехурића до које долази услед судара са минералним зном, итд. Према неким ауторима (Manojlović-Gifing, 1969), појава осциловања мехурића представља чак доминантан фактор раздавања комплекса.

Сила отпора кретању комплекса зависи од његове брзине кретања кроз флуид и директно пропорционално зависи од пречника минералног зрна и густине, тако да што су зрна мање густине и мање крупноће, то је стабилност комплекса мање угрожена при истим условима флотирања. Према литератури (Gaudin, 1957), деструктивно дејство сила у турбулентним условима може да буде и до 100 пута јаче него деструктивно дејство сила које делују у ламинарном режиму тока флуида. Каснија испитивања су показала (Derjaguin et al., 1984) да се интезитет сила које утичу на раздавање комплекса повећава милион пута ако се крупноћа зрна повећа сто пута, односно ако се крупноћа повећа са  $1\mu\text{m}$  на  $100\ \mu\text{m}$ . Због тога се често каже да је ефикасност стабилности комплекса једнака јединици за зрна крупноће  $1\ \mu\text{m}$ , посебно ако је површина зрна изразито хидрофобна.

Између теорије и експерименталних резултата не постоји веће неслагање у томе да је стабилност комплекса функција хидрофобности површине минералних зрна (тј. хемијских и физичкохемијских особина површина и минералних зрна и ваздушних мехурића), спољашњих утицаја средине и крупноће минералних зрна (Nguyen, 2003). Како крупноћа зрна у микропроцесима судар и приањање има веома значајну улогу, тако има значајну улогу и за стабилност/раздавање комплекса, с тим што се промена величине зрна манифестије сасвим супротно

током микропроцеса судар, у поређењу са микропроцесима приањање и стабилност/раздвајање.

Према теоријским анализама (Woodburn et al., 1971) вероватноћа раздвајања комплекса  $P_{det}$  у зависности од крупноће зрна дата је следећом релацијом:

$$P_{det} = \left( \frac{d_p}{d_{p\ max}} \right)^{1,5}, \text{ ако је } d_p \leq d_{p\ max}, \quad (29)$$

или релацијом:

$$P_{det} = 1, \text{ ако је } d_p > d_{p\ max}, \quad (30)$$

где је:

$P_{det}$  – вероватноћа раздвајања комплекса;

$d_{p\ max}$  – максимална крупноћа зрна која остаје прионута уз мехурић у датим условима [ $\mu\text{m}$ ];

$d_p$  – крупноћа зрна [ $\mu\text{m}$ ].

Такође, испитивања су показала (Ahmed and Jameson, 1985; King, 2001; Schulze, 1977, 1992) да ситнија зrna веће густине и ваздушни мехурићи мањег пречника граде комплексе који су подложнији деструктивном утицају центрифугалних сила у поређењу са комплексима које граде зrna исте величине али мање густине са ваздушним мехурићима већег пречника.

Затим, испитивања су показала да ако је разлика у густини између зrna и пулпе велика, сile које дестабилизују комплекс се интензивирају, и обрнуто.

Такође, ако се крупноћа зrna повећава, а крупноћа мехурића остаје иста, онда је при свим осталим истим условима комплекс све нестабилнији.

Стабилност комплекса према Schulze-у (1977, 1984) може да се опише изразом:

$$E_s = 1 - \exp \left( 1 - \frac{1}{B_0} \right) \quad (31)$$

где је:

В<sub>о</sub> тзв. *Bond*-ов бездимензиони број (или индекс) који представља однос сила које имају деструктивно дејство на комплекс и сила захваљујући којима се комплекс награђује. Ако је *Bond*-ов индекс  $B_o > 1$ , комплекс ће се раздвојити (Goel and Jameson, 2012).

### 2.3.4 Вероватноћа флотирања

Вероватноћа флотирања ( $W_f$ ), математички може да се представи као производ појединачних вероватноћа (Manojlović-Gifing, 1969), односно:

$$W_f = W_s \times W_u \times W_o \times W_z \quad (32)$$

где су:

$W_s$  - вероватноћа судара минералног зрна са ваздушним мехурићем, при чему вероватноћу судара одређују хидродинамичке силе које владају унутар флотацијске ћелије све док се минерално зрно и ваздушни мехурић не приближе на растојање при којем ће над хидродинамичким силама преовладати силе које делују у површинском слоју;

$W_u$  - вероватноћа учвршћивања минералног зрна за ваздушни мехурић;

$W_o$  - вероватноћа одржавања минералних зрна на мехурићу до изласка у пену;

$W_z$  - вероватноћа задржавања у пени до преноса пене у концентрат.

Вероватноћа судара ( $W_s$ ), о којој је и раније било речи, карактерише се односом масе зрна које се сударе са мехурићима у јединици времена према укупној маси зрна у пулпи. Зависи од њихове брзине кретања, количине, облика и димензија зрна, густине минералног зрна, вискозитета и густине средине.

Због *повлачења* зрна самим кретањем пулпе, са мехурићем ће се сударати само део зрна која се крећу у „цилиндричној цеви“ чији је радијус попречног пресека (површина  $S_o$ ) једнак суми радијуса мехурића ( $R$ ) и минералног зрна ( $r$ ). Највећи пресек површине ( $S$ ) „цеви“ радијуса ( $l$ ) из које се сва зрна таложе на мехурић, назива се *пресек судара*. Однос броја минералних зрна која се сударају

са ваздушним мехурићем и броја зрна која би се сударила са њим када би се кретала праволинијски, а не по линијама тока (струјницима) назива се *кофицијент захвата* ( $E$ ). Његова вредност која карактерише вероватноћу судара одређена је односом површина попречних пресека, тако да је:

$$E = \frac{S}{S_0} \quad (33)$$

односно,

$$E = \frac{l^2 \cdot \pi}{(R + r)^2 \cdot \pi} = \frac{l^2}{(R + r)^2} \quad (34)$$

Кофицијент захвата ( $E$ ) расте са повећањем полупречника минералног зрна ( $r$ ) (Manojlović-Gifing, 1969).

Од односа пречника зрна и мехурића зависи карактер хидродинамичке интеракције и то тако да што је тај однос већи, ефективност захвата у почетку расте, а потом опада, при чему би требало рећи да је пречник зрна одређен карактеристикама минералне сировине као што је пре свега густина зрна, а и другим условима флотирања. При смањењу пречника ваздушних мехурића, област у којој се постиже максимална вредност кофицијента захвата помера се у страну мањих пречника минералних зрна.

Вероватноћа учвршћивања минералног зрна на мехурић ( $W_u$ ) зависи како од хидродинамичких параметара процеса (брзина кретања зрна и мехурића, облик зрна, однос пречника минералних зрна и мехурића, време њиховог контакта при судару, маса минералног зрна), тако и од особина површина минералног зрна и мехурића за чије подешавање се користе флотацијски реагенси. Вероватноћа учвршћивања крупних зрна за мехурић зависи од брзине њиховог судара која би требало да буде од 0,02 до 0,10 m/s, док би при већим брзинама долазило до одскакања. Судар је основни механизам приањања крупних минерална зрна за ваздушни мехурић, при чему је потребна мања сила за савлађивање енергетске баријере уколико је површина зрна хидрофобнија. Када интезитет судара није довољан за раскидање прослојка на месту на којем је дошло до судара, приањање

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

може да се одигра током клизања зрна по површини ваздушног мехурића, што је основни механизам стварања комплекса ситнијих минералних зрна и ваздушних мехурића због мање инерције зрна. Код средње крупних зрна, механизам стварања комплекса заснован је на судару са клизањем и то чини укупно време контакта.

Вероватноћа одржавања ( $W_o$ ) минералног зрна на ваздушном мехурићу подразумева очување трофазног контакта до испливавања комплекса минерално зрно-ваздушни мехурић на површину пулпе. Ова вероватноћа зависи од јачине прионутости, од услова у којима се дешава левитација, од пречника минералног зрна и ваздушног мехурића као и од међусобног односа тих пречника.

Вероватноћа задржавања ( $W_z$ ) минералних зрна у пени представља однос масе минералних зрна која пређу у концентрат према укупној маси минералних зрна изнетих у пену.

С друге стране, многи аутори вероватноћу флотирања посматрају кроз вероватноћу флотабилности (Derjaguin and Dukhin, 1961; Trahar and Warren, 1976; King, 1982; Ahmed and Jameson, 1985; Blake and Ralston, 1985; Ross, 1991; Crawford and Ralston, 1988; Hewitt et al., 1994; Ross, 1997; Dai et al., 1998, 1999; Ralston and Dukhin, 1999). Према њима је то вероватноћа стварања комплекса, коју су дефинисали као производ вероватноћа три различита микропроцеса. Микропроцеси се одвијају потпуно независно један од другог и о њима је већ претходно било речи - вероватноћа судара, приањања и стабилности/раздвајања насталог комплекса. Математички, вероватноћа флотабилности може да се прикаже на следећи начин (Yoon and Luttrell, 1989; Loewenberg and Davis, 1994):

$$P = P_c \times P_a \times (1 - P_d) \quad (35)$$

где су:

$P$  - вероватноћа флотабилности;

$P_c$  - вероватноћа судара зрна и мехурића;

$P_a$  - вероватноћа приањања;

$P_d$  - вероватноћа да дође до раздвајања комплекса.

Израз (35) јасно показује да се вероватноћа флотабилности повећава са повећањем вероватноће судара и вероватноће пријањања, док са повећањем вероватноће раздвајања комплекса, опада.

Осим вероватноће флотабилности, често се у литератури користи *ефикасност флотирања (колектирања)* (Jameson, 1977) која се математички може приказати на следећи начин:

$$E_{col} = E_c \times E_a \quad (36)$$

где је:

$E_{col}$  - ефикасност флотирања (колектирања);

$E_c$  - број зрна која су прионула за ваздушни мехурић у односу на број зрна која се крећу према мехурићу са велике дистанце у оквиру *цеви* чији попречни пресек одговара пројекцији попречног пресека ваздушног мехурића (Schulze, 1989);

$E_a$  - ефикасност пријањања.

На основу претходно реченог, могу се генерално уочити два становишта посматрања вероватноће флотабилности: термодинамичко и кинетичко. Термодинамичко становиште бави се објашњавањем утицаја енергетске баријере система, а кинетички приступ бави се брзином и током одвијања свих микропроцеса, односно флотирања. О кинетичком приступу биће више речи у наредном поглављу.

### **3      Теоријски основи кинетике флотирања**

Кинетика флотирања је важна због тога што може да пружи одговоре на нека питања која су од значаја за разумевање процеса флотацијске концентрације. Основне карактеристике минералних зрна које утичу на кинетику процеса су крупноћа и хидрофобност њихових површина, а питање утицаја тих параметара још увек је предмет испитивања многих аутора.

Схематски приказ на слици 17 прегледно показује како ситна зрна минерала и њихова физичка и хемијска својства утичу на квалитет и/или флотацијско искоришћење корисне компоненте и на њихово понашање током других појава у процесу флотирања.

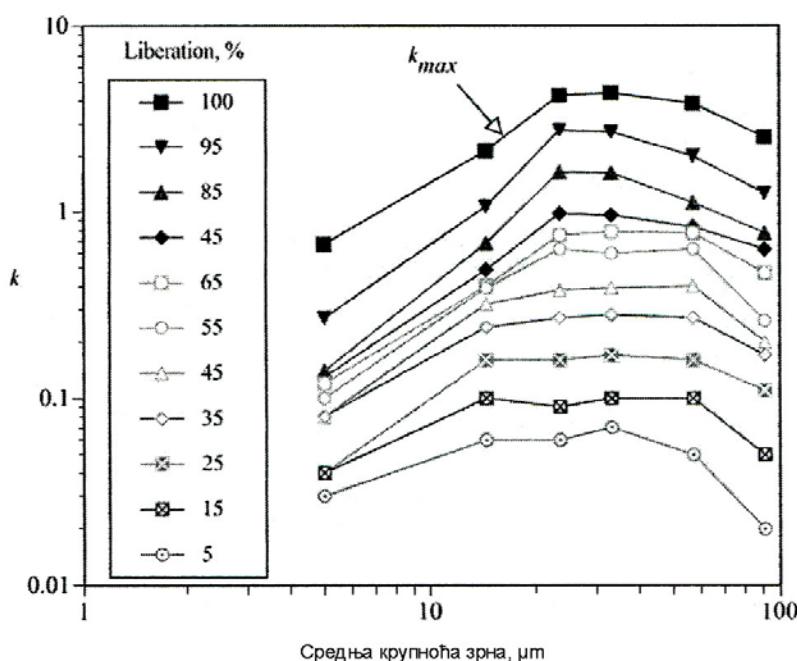


Слика 17. Утицај физичких и хемијских својстава ситних зрна на њихово понашање при флотирању; ознаке G и R показују да ли особина утиче на квалитет (G) и/или искоришћење (R) корисне компоненте, (Fuerstenau et al., 1973)

Са становишта кинетике флотирања, флотабилна минерална зрна генерално се могу поделити у две групе: на брзо и споро флотирајућа. Припадност једној или другој групи зависи од крупноће минералних зрна која их квалификује у неку од поменутих група, али веома много зависи и од ослобођености зрна (Jameson, 2012), тако да су брзо флотирајућа зрна или у великом проценту ослобођена или такве крупноће која их сврстava у ту групу. Утицај ослобођености може се видети на примеру резултата испитивања вршених на галениту (Welsby, 2010). Резултати су показали (слика 18) да брзина флотирања, изражена преко константе брзине,

опада са опадањем процента ослобођености. Са слике се види да је облик криве сличан за све класе крупноће и за све степене ослобођености, па се може закључити да је у конкретном случају и начин ослобађања сличан.

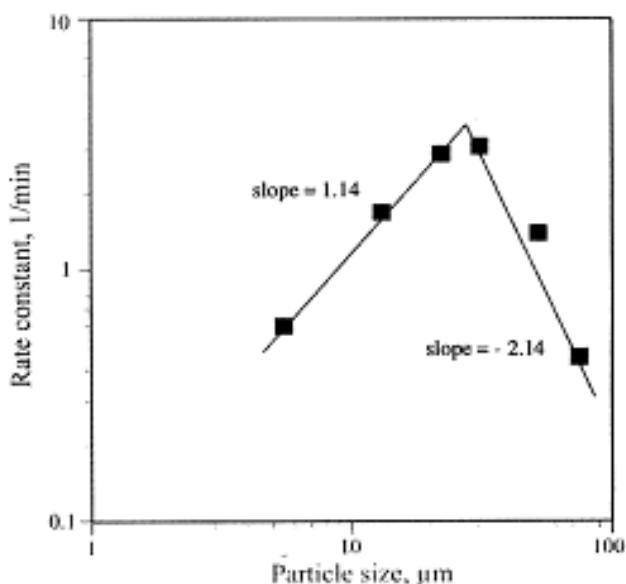
За дате ослобођености минералних зрна изражене у процентима, константа брзине има веома мале вредности када су у питању класе крупноће испод 5  $\mu\text{m}$  (константа брзине мања од  $1 \text{ min}^{-1}$ ), а такође има мале вредности и за крупноће испод 10  $\mu\text{m}$ . Али са порастом крупноће зрна од 5 до 25  $\mu\text{m}$  константа брзине се повећава, при чему је то повећање уочљивије код зрна код којих је истовремено велики проценат ослобођености (изнад 55%).



Слика 18. Константа брзине флотирања у зависности од средње крупноће зрна и степена ослобођености, [Welsby et al., (2010) in Jameson, (2012)]

За крупноће од 25 до 60  $\mu\text{m}$  константа брзине споро или уопште не мења вредност, а са даљим порастом крупноће зрна, почиње да опада. Код потпуно слободних зрна константа брзине има максималану вредност ( $k_{max}$ ) и она тада зависи само од хидродинамичких услова у флотацијској ћелији и реагенсног режима. Али ако се ни реагенсни режим не мења, онда константа брзине зависи само од хидродинамичких услова у флотацијској ћелији.

На слици 19 приказана је укупна константа брзине у функцији пречника зрна. Са дијаграма се види да се повећање константе брзине одвија спорије него што опада, што може да се констатује на основу нагиба правих.



Слика 19. Укупна константа брзине флотирања у функцији крупноће зрна,  
[Welsby et al., (2010), in Jameson, (2012)]

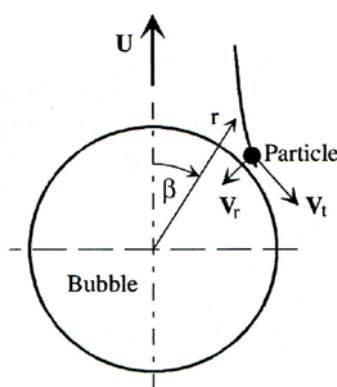
Ако се узме да су испод 28  $\mu\text{m}$  ситне и споро флотирајуће класе, а изнад крупне и брзо флотирајуће класе, може да се каже да дејство раскидајућих сила на комплекс долази више до изражaja у делу где график константе брзине има негативан нагиб, односно код крупних класа. У делу где је позитиван нагиб дејство приањајућих сила диминира у односу на дејство раскидајућих сила, што се заправо односи на ситније класе. Међутим, иако резултати генерално указују на то какав је утицај зрна различите крупноће и различитог степена ослобођености на брзину флотирања, ипак, да би се добио репрезентативан податак о средњој константи брзине, потребно би било да испитивања обухвате све изузетно битне утицајне параметре као што су: хидродинамички услови, концентрација колектора, масена расподела класа крупноће одређеног степена ослобођености у улазу и у концентрату и тако даље, што овде није био случај и што је уочљиво када се упореде дијаграми на приказаним slikama 18 и 19.

### 3.1 Утицај крупноће минералног зрна и угла судара на кинетику судара са ваздушним мехурићем

Утицај крупноће на кинетику судара предмет је испитивања многих аутора (Abrahamson, 1975; Trahar, 1976, 1981; Yoon and Luttrell, 1989; Dai et al., 2000; Koh et al., 2000; Koh and Schwarz, 2003). Могло би да се каже да се највећи утицај крупноће минералних зрна на кинетику процеса флотирања огледа управо кроз кинетику судара са ваздушним мехурићима, која много зависи од хидродинамичких услова у флотацијској ћелији. Ови услови зависе од типа ћелије (геометријских карактеристика и степена и начина аерације пулпе итд), али основни утицајни фактор у вези са флотацијском ћелијом и хидродинамичким условима у њој је брзина импелера (Schulze, 1984; Radoev and Alexandrova, 1993). Променом брзине импелера (Grano, 2006) утиче се и на фреквенцију и на брзину судара, док, нпр. повећањем густине пулпе може да се повећа само фреквенција судара.

Брзина судара минералних зрна са ваздушним мехурићима као и код било ког механичког судара (слика 20), може да се разложи на две компоненте:

- $v_r$  - радијална (која обезбеђује раскидање прослојка воде);
- $v_t$  - тангенцијална компонента (која условљава клизање минералног зрна низ ваздушни мехурић).



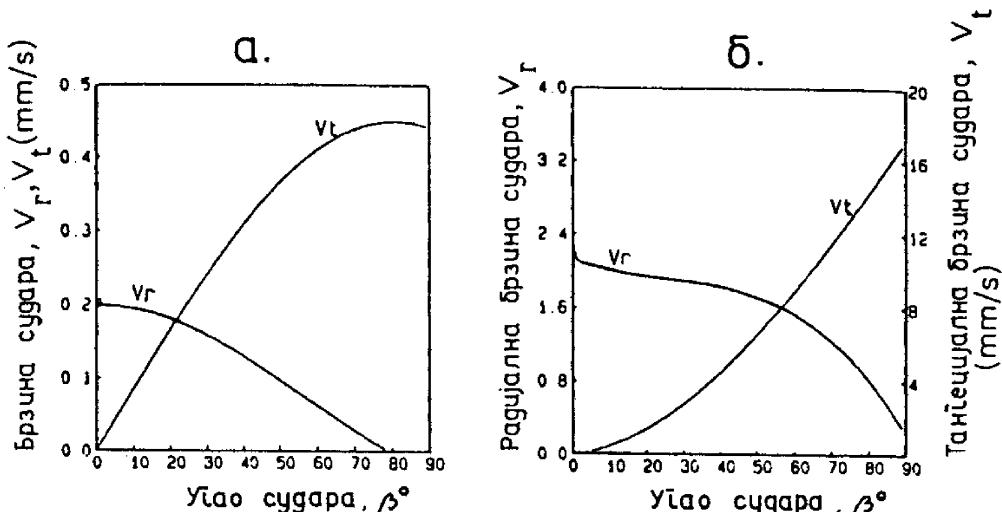
Слика 20. Уопштени модел судара минералног зрна и ваздушног мехурића:

$\beta$  - угао судара;  $v_r$  - радијална компонента брзине судара;  
 $v_t$  - тангенцијална компонента брзине судара, (Nguyen et al., 2006)

Ако до судара дође у пределу горње половине сфере, у зависности од угла судара ( $\beta$ ) чије вредности могу да се крећу од  $0^\circ$  до  $90^\circ$  (то је максимална вредност угла), радијална и тангенцијална компонента се мењају различито. Са порастом угла судара радијалана компонента брзине судара опада од највеће вредности до нуле (при  $\beta = 90^\circ$ ), док тангенцијалана компонента брзине расте од минималне до максималне.

На слици 21 приказан је утицај угла судара на промену радијалне и тангенцијалне компоненте брзине судара за два различита случаја међусобног односа крупноћа минералних зрна и ваздушних мехурића. Наиме, дат је дијаграм зависности брзине судара од угла судара када су:

- пречници зрна 8  $\mu\text{m}$ , а мехурића 70  $\mu\text{m}$ , (слика 21а);
- пречници зрна 50  $\mu\text{m}$ , а мехурића 660  $\mu\text{m}$  (слика 21б).



Слика 21. Промена радијалне ( $v_r$ ) компоненте и тангенцијалне ( $v_t$ ) компоненте брзине судара у функцији угла судара и крупноће зрна и мехурића, (Milošević, 1994)

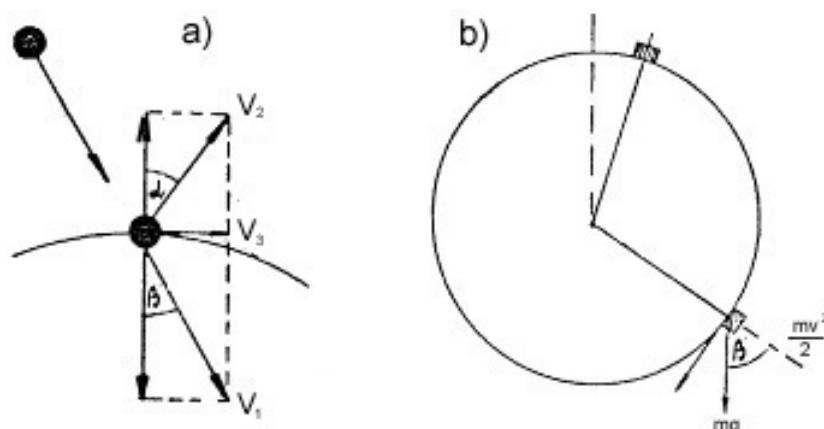
Са дијаграма може да се закључи да са повећањем угла судара у оба случаја опада вредност радијалне компоненте брзине судара која је задужена за „раскидање“ прослојка воде, а расте вредност тангенцијалне компоненте која обезбеђује клизање минералног зрна низ ваздушни мехурић. Такође, са слике 21

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

види се да је брзина судара око 10 пута мања код зрна крупноће 8  $\mu\text{m}$  у односу на зрна крупноће 50  $\mu\text{m}$ , што би могло да значи да је код њих и кинетика процеса спорија у оном обиму у којем брзина судара има утицаја.

Приликом судара минералног зрна и ваздушног мехурића могу се разликовати две етапе (слика 22). У првој етапи се дешава удар зрна о површину мехурића неком брзином ( $v_1$ ), при чему се вертикална компонента брзине мења од  $v_1 \cos \beta$  до 0 у функцији времена. Импулс судара једнак је  $mv_1 \cos \beta$ , где је  $\beta$  угао под којим минерално зрно масе ( $m$ ) удара у ваздушни мехурић, (слика 22a).

Током друге етапе долази или до приањања или до одбијања зрна неком брзином ( $v_2$ ), при чему се вертикална компонента брзине ( $v_2$ ) мења од  $v_2 \cos \alpha$  до 0 у функцији времена. Импулс судара тада је  $mv_2 \cos \alpha$ , где је  $\alpha$  угао под којим долази до одбијања минералног зрна од ваздушног мехурића.

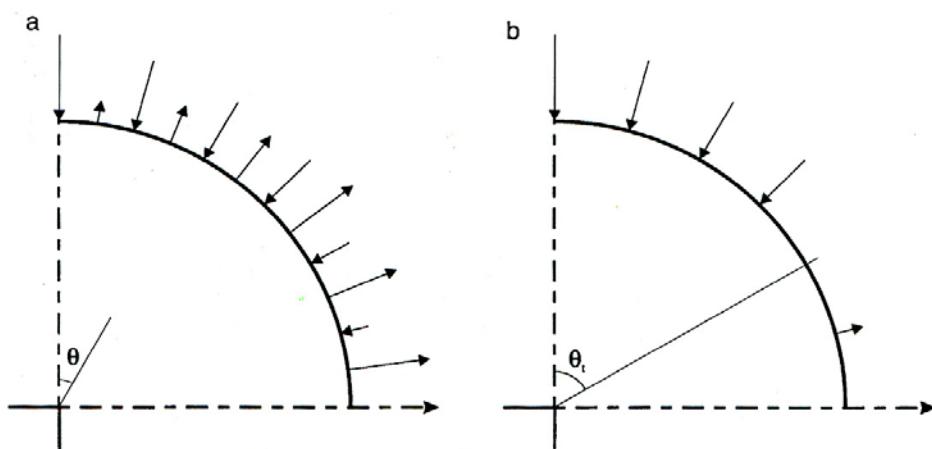


Слика 22. Етапе судара (а) и клизање (б) минералног зрна низ ваздушни мехурић,  
(Manojlović-Gifing, 1969)

Количник ова два импулса ( $mv_2 \cos \alpha / mv_1 \cos \beta$ ) представља *кофицијент еластичности судара* и показује заправо колики је степен приањања. Коефицијент има вредност једнаку јединици када је судар апсолутно еластичан и тада је вероватноћа приањања најмања. У супротном, када је судар апсолутно нееластичан, коефицијент има вредност једнаку нули. Тада је брзина ( $v_2$ ) једнака нули тако да је губитак кинетичке енергије највећи, а самим тим је и вероватноћа приањања највећа.

Што је већи угао судара, то је већа компонента брзине ( $v_3$ ) захваљујући којој минерално зрно клизи по површини мехурића. До приањања долази уколико је „сила приањања“ већа од збира центрифугалне сile и радијалне компоненте сile гравитације, (22b).

Схематски приказ сила које делују на мехурић и анализа промене њиховог интензитета у зависности од угла судара дат је на слици 23 (Dai et al., 1998). На слике се види да интензитет центрифугалне сile расте идући од пола мехурића ка екватору, док сила хидродинамичког притиска зрна на мехурић (која је пропорционална разлици радијалних компоненти брзина флуида и минералног зrna, која делује тако да олакшава судар) опада у истом смjeru. Промена интензитета тих сила у функцији угла судара (који је овде означен са  $\theta$ ) одвија се тако да је у једном моменту њихов збир једнак нули (при вредности угла  $\theta = \theta_t$ ) након чега се даљим повећањем угла судара повећава центрифугална сила која делује тако да спречава депоновање минералног зrna на површину мехурића. (угао  $\theta_t$  се назива угао тангенте, тј. гранична вредност угла за стварање комплекса).



Слика 23. Схематски приказ зависности од угла судара: а) сile хидродинамичког притиска( $\leftarrow$ ), центрифугалне сile( $\rightarrow$ ); б) резултантне сile; (Dai et al., 1998)

О условима приањања било је више речи у термодинамичкој анализи, а о томе ће још бити речи и у кинетичкој анализи. Али у оквиру овог дела требало би

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

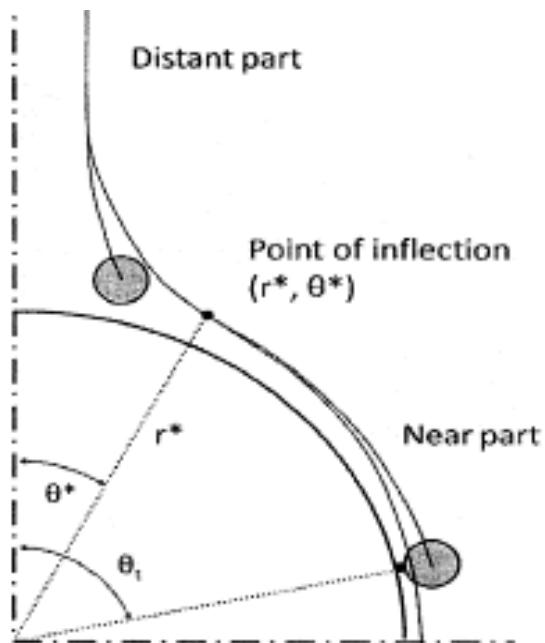
рећи да је комплекс могућ уколико је угао под којим се зрно судари са мехурићем мањи од угла ( $\theta_t$ ) (Ralston et al., 2002), тј. да постоји тзв. *критична вредност угла судара* која представља граничну вредност за стварање комплекса. За дати пречник зрна и мехурића (Yoon and Luttrell 1989; Miettinen et al., 2010) величина угла судара има важну улогу. Ако је тај угао већи од критичног, зрно и мехурић су само толико у контакту колико траје судар, тј. између 1 и 4 ms, што може да буде недовољно (у зависности од инерције зрна, брзине судара итд.) за одигравање осталих микропроцеса у циљу стварања комплекса. Уколико је угао под којим долази до судара мањи од критичног, зрно и мехурић су у контакту док траје клизање, а како је време клизања између 10 и 20 пута дуже од времена трајања судара, онда у том временском периоду може да се догоди приањање, односно може да дође до савлађивања енергетске баријере прослојка воде. Према неким ауторима (Dobby and Finch, 1987) зрна чија је крупноћа испод 100 μm су та за која се везује механизам клизања низ површину мехурића као модел минерализације.

На зависност величине угла судара од крупноће зрна велики утицај има и густина минералног зрна (Firouzi et al., 2011). Угао судара се смањује почевши од вредности  $90^\circ$  са повећањем крупноће зрна (почевши од најситнијих) или са повећањем густине (почевши од најмање). Када се ради о зрнима мале густине, она следе струјнице воде и показују тенденцију судара са мехурићем око његовог екватора, где је угао судара близу  $90^\circ$ . У том случају вероватноћа да се одигра следећи микропроцес, односно приањање, знатно је смањена. Чак према неким испитивањима (Nguyen, 1994), утицај густине зрна је такав да угао судара више зависи од густине него од крупноће зрна.

Угао судара ( $\theta$ ) зависи и од струјница воденог тока. Наиме, свака струјница има тзв. *преломну тачку*, (слика 24, Point of inflection).

Преломнот тачком струјница је подељена на два сегмента - један се налази изнад преломне тачке и удаљенији је од површине мехурића, а други је испод преломне тачке и ближи је површини ваздушног мехурића (Miettinen et al., 2010). Путања крупнијих минералних зрна у делу изнад преломне тачке одваја се од

путање струјнице у смеру ка површини мехурића захваљујући дејству силе инерције, која доприноси ефикасности судара са ваздушним мехурићем.



Слика 24. Схематски приказ преломне тачке струјница, (Dai et al., 1998)

У делу испод преломне тачке њихова путања јесте ближа површини мехурића, али се инерција зрна манифестије преко центрифугалне силе, услед чега зрна скрећу од површине ваздушног мехурића, чиме се умањује ефикасност судара. Када су у питању ситна зрна, утицај инерције је занемарљив, тако да је брзина којом се она крећу скоро идентична брзини кретања флуида у посматраној тачки.

### **3.2 Утицај крупноће минералног зрна на кинетику приањања**

Кинетика приањања, као што се може закључити на основу претходно изложеног, није једноставна функција ни крупноће минералних зрна ни крупноће ваздушних мехурића. Кинетиком приањања су се бавили многи аутори (Trahar and Warren, 1976; Collins and Jameson, 1977; Schulze, 1977; Derjaguin et al., 1984; Ahmed and Jameson, 1989; Ralston et al., 2002). Осим од крупноће зрна и

ваздушних мехурића, кинетика приањања зависи од много фактора, од којих су неки: количина ваздушних мехурића присутних у пулпи, колико су хомогено мехурићи распоређени по читавој запремини пулпе, који део њихове површине је већ заузет минералним зрнима, колико је хидрофобна површина зрна итд., (Ross, 1997).

### **3.2.1 Утицај крупноће минералног зрна на однос времена контакта и времена индукције**

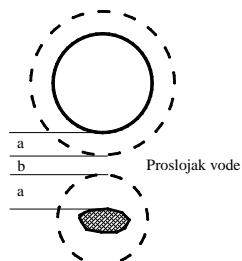
Како је већ речено да је брзина приањања у директној зависности од крупноће минералног зрна и ваздушног мехурића, а да њихове крупноће такође директно утичу на време индукције ( $t_{ind}$ ) и време контакта ( $t_{kon}$ ), онда може да се каже и да је кинетика микропроцеса приањања функција времена индукције и времена контакта. Са кинетичке тачке гледишта, време трајања индукције требало би да буде краће од времена трајања контакта да би уопште до приањања дошло. Индукција је, дакле, од суштинског значаја за приањање. У литератури се према неким ауторима (Nguyen et al., 1998) време индукције изједначава само са временом истањивања, тј. дренирања танког хидратног филма до критичне дебљине, док према неким другим (Schulze et al., 1989) време индукције представља време које се састоји од три компоненте: времена истањивања хидратног филма, времена зачетка линије контакта и времена ширења линије контакта. Механизам кидања хидратног филма (Nguyen et al., 1997) још увек није у потпуности дефинисан, а отежавајући фактор у анализи механизма је између осталог и неуједначена дебљина хидратног филма између чврсте и гасовите фазе.

Испитивања показују да су време индукције и време контакта директно пропорционални крупноћи минералних зрна, а обрнуто пропорционални степену хидрофобности (Trahair and Warren, 1976; Li et al., 1990; Dai et al., 1999). Ово значи да код крупнијих зрна време индукције и време контакта дуже траје јер је већа енергетска баријера површине хидратног прослојка (Yoon and Luttrell, 1989; Yoon and Yordan, 1991) на којој би требало да се формира нуклеус трофазне линије контакта.

Код ситнијих минералних зрна, ситуација је обрнута. Контактна површина је мања па је самим тим мања енергетска баријера површине прослојка воде и за разлику од крупнијих зрна, код ових је потребно да се формира мањи нуклеус у хидратном омотачу који одговара величини трофазног контакта, односно површини приањања (Manojlović - Gifing, 1969). Управо због неуједначене дебљине баријерног хидратног прослојка, формирање нуклеуса трофазне линије контакта у оба случаја би могло да се одигра веома брзо управо у његовом истањеном делу.

### 3.2.2 Кинетичка анализа приањања и савлађивања енергетске баријере хидратног прослојка између ваздушног мехурића и минералног зrna

Да би дошло до савлађивања енергетске баријере хидратног прослојка између минералног зrna и ваздушног мехурића (Ralston et al., 2002), минерално зрно би требало да има доволично велику кинетичку енергију. Али савлађивање енергетске баријере хидратног прослојка код зrna мале крупноће је отежано не само због њихове недовољне кинетичке енергије, већ постоје и други ометајући фактори који се много више испољавају код ситних зrn (као што је струјање тока флуида и слично) него код крупних или код средње крупних. Прослојак воде према слици 25 састоји се из два слоја, од којих се слој „a“ назива *аномални слој*, а слој „b“ се назива *неизмењени слој*.

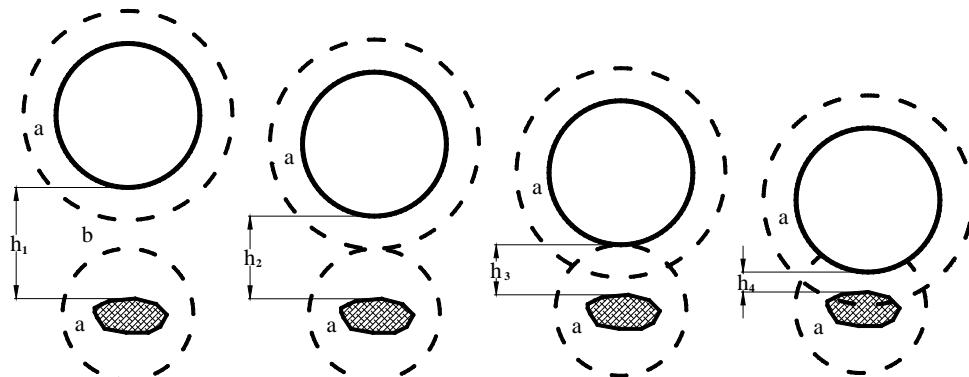


Слика 25. Прослојак воде, (Manojlović-Gifing, 1969)

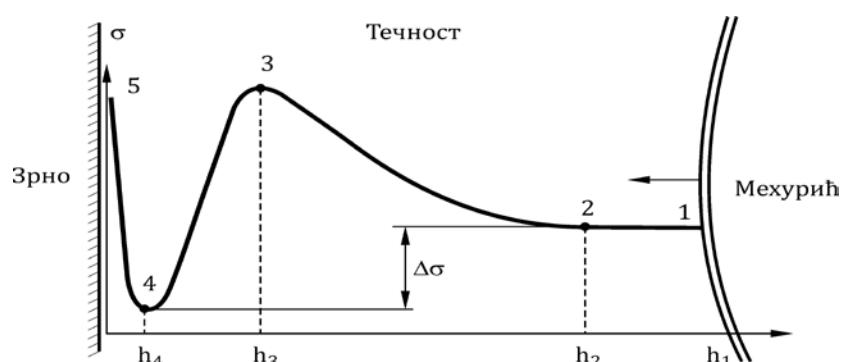
Док се мехурић приближава површини минералног зrna (слика 26) јавља се отпор који пружа слој „b“ и који је хидродинамичке природе, док је отпор

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

аномалних слојева „а“ у функцији њихове стабилности и величине слободне енергије, која зависи од адсорбованих супстанци на површини минералног зрна, (слике 7 и 7а). При достизању неког критичног растојања ( $h_3$ ) између површине чврсте фазе и ваздушних мехурића, слободна енергија нагло опада те се контакт лако остварује (слика 27).



Слика 26. Схематски приказ приближавања мехурића и минералног зрна,  
(Manojlović - Gifing, 1969)



Слика 27. Измена слободне енергије система ( $\Delta\sigma$ ) када се дебљина прослојка смањује са „ $h_1$ “ на „ $h_4$ “, (Manojlović-Gifing, 1969)

Отпор приближавању минералног зрна и ваздушног мехурића прате следеће промене дебљине прослојка, (слика 27):

$h_1$  - укупна дебљина прослојка воде између минералног зрна и ваздушног мехурића, коју чини неизмењени слој воде (означено словом „ $b$ “) и два аномална слоја (означено словом „ $a$ “); у почетној фази у којој се

- приближавањем минералног зрна ваздушном мехурићу савлађује само хидродинамички отпор воде (одговара тачка 1 на слици 27);
- $h_2$  - растојање између минералног зрна и ваздушног мехурића које тачно одговара дебљини два аномална слоја воде, момент додира аномалних слојева минералног зрна и ваздушног мехурића; слободна енергија система почиње да расте (одговара тачки 2 слика 27);
- $h_3$  - критично растојање између минералног зрна и ваздушног мехурића када је прослојак воде истањен и нестабилан и формира се уз нагли и константни пораст слободне енергије прослојка до преломне тачке 3 (слика 27), од које приближавање тече без отпора;
- $h_4$  - растојање до којег се ваздушни мехурић може приближити површини минералног зрна смањивањем претходног растојања „ $h_3$ “, а одвија се уз нагли и константни пад слободне енергије прослојка воде (тачка 4).

Аномални део прослојка воде постоји и око ваздушног мехурића и око минералног зрна (слике 26, 7, 7a). Савлађивање аномалних делова прослојака воде прати пораст слободне енергије, након чега даље приближавање минералног зрна ваздушном мехурићу тече без отпора, тј. праћено је падом слободне енергије до минималне вредности за дате услове (тачка 4 на слици 27).

Међутим, након тога слободна енергија система нагло расте, што говори о томе да се прилањање ваздушног мехурића уз површину минералног зрна не дешава на *нултом* растојању, на потпуно *сувој површини*, већ увек остаје хидратна опна веома мале дебљине „ $h_4$ “ (која одговара димензијама молекула), али чије раскидање би захтевало утрошак веома велике количине енергије (од тачке 4 до тачке 5 на слици 27).

### **3.3 Утицај крупноће минералног зрна на стабилност/раздвајање комплекса**

Без обзира на који начин је дошло до судара, а потом и до евентуалног формирања комплекса минерално зрно-ваздушни мехурић, за процес флотацијске

концентрације је важно да се спречи да дође до откидања зрна од ваздушног мехурића пре него што формирани комплекс исплива у слој минерализоване пене. Али очување стабилности комплекса током процеса флотирања представља велики изазов јер до раскидања комплекса може да дође у сваком тренутку на много начина и под дејством разних сила и појава (Derjaguin et al., 1984; Ralston et al., 1999a; Koh et al., 2009; Goel and Jameson, 2012;), као што су то:

- деструктивно дејство струјања течне фазе које посебно долази до изражавања са повећањем крупноће минералних зрна; мерењима је утврђено (Derjaguin et al., 1984) да је та сила раздвајања око милион пута већа за крупноће минералног зрна од око 100  $\mu\text{m}$  него за крупноће зрна испод 10  $\mu\text{m}$ ;
- удар формираног комплекса о неку „препреку“;
- судар формираног комплекса са другим минералним зрном или комплексом;
- испливавање са убрзањем, које у турбулентном режиму у флотацијској ћелији посебно дестабилизирајуће делује код минералних зрна крупнијих класа итд.

Комплекс је утолико подложнији раскидању уколико је ближи зони импелера и то на начин да се раскидање одвија већом брзином како се растојање комплекса од осе импелера смањује (Goel and Jameson, 2012), будући да је у области која је ближа импелеру центрифугална сила таквог интензитета да може да надвлада силе приањајућег дејства, утолико лакше уколико је зрно веће крупноће.

### **3.4 Хидродинамички услови у пули и њихов утицај на кинетику флотирања минералних зрна различите крупноће**

Познато је да минерална зрна током свих микропроцеса одговорних за формирање комплекса (судар, приањање, стабилност/раздвајање) испљавају различито понашање у зависности од крупноће, при чему хидродинамички услови

у сваком од тих процеса имају значајну улогу. Ипак, хидродинамички услови имају далеко већи утицај на микропроцесе судар и стабилност у поређењу са микропроцесом приањање. Ова констатација у вези са утицајем хидродинамичких услова посебно долази до изражaja код крупнијих зrna (Abrahamson, 1975; Yoon, 2000) јер сила гравитације и центрифугална сила интезивније делују на њих него на квалитативно слична или иста зrna, али мање крупноће. Такође, потребно је нагласити да се у турбулентним условима непрекидно мења и брзина тока флуида у непосредној близини минералних зrna. То доводи до појаве додатног вибрирања минералних зrna које може да угрози стабилност већ формираног комплекса са ваздушним мехурићем.

Што се тиче ситнијих минералних зrna, она која су веће густине „осетљивија“ су на промене хидродинамичких услова средине него када су у питању ситна зrna мање густине. У складу са тим, могло би се рећи да ситна зrna велике густине имају сличније понашање крупнијим зrnима при истим хидродинамичким условима.

### ***3.5 Утицај односа крупноће минералних зrna и ваздушних мехурића на кинетику процеса флотирања***

Однос димензија минералног зrna и ваздушног мехурића је важан за кинетику процеса флотирања, али су и поред тога испитивања на ту тему релативно оскудна. Уз велики број апроксимација приликом испитивања, дошло се до неких показатеља о томе како однос крупноћа ваздушних мехурића и минералних зrna утиче на брзину одвијања свих микропроцеса. Брзине којом се одвијају микропроцеси одређују коначну брзину процеса флотирања, који је, као што је већ речено, функција веома много променљивих. Али када је конкретно реч о односу крупноћа минералног зrna и ваздушног мехурића и брзине флотирања (Ahmed and Jameson, 1985), може се рећи да између брзине флотирања и овог односа постоји комплексна зависност (уз напомену да би ову зависност требало посматрати и у функцији брзине импелера и у функцији густине минералних зrna).

Опште је становиште да крупнијим зрнима одговарају крупнији мехурићи, а да ситнијим зрнима више одговарају мехурићи мањих димензија (Reay and Ratcliff, 1973) и због боље кинетике процеса и због већег искоришћења корисне компоненте у концентрату. Када су мехурићи мањих димензија, подразумева се да је њихов број у пулпи при истим условима аерације већи, а тиме се стварају повољнији услови контакта са минералним зрнима те крупноће. Наиме, повећањем бројности долази до смањења растојања између мехурића и зrna, што значи до повећања вероватноће судара одговарајућим механизмом (Ross, 1997).

Крупнијим зrнима, пак, више одговарају крупнији мехурићи пре свега зато што су „способнији“ да прионута минерална зrna изнесу кроз пулпу до слоја флотацијске пене.

Али када се узме у обзир и густина зrna, постоји извесна разлика у вези са крупноћом мехурића у случају ситних минералних зrna. Наиме, ако су ситнија зrna мале густине, пожељно је да мехурићи буду мањих димензија у поређењу са ситуацијом када су ситна зrna веће густине (као што је и галенит). Разлог такође лежи у томе да се омогући левитација комплекса као и одређена брзина левитације.

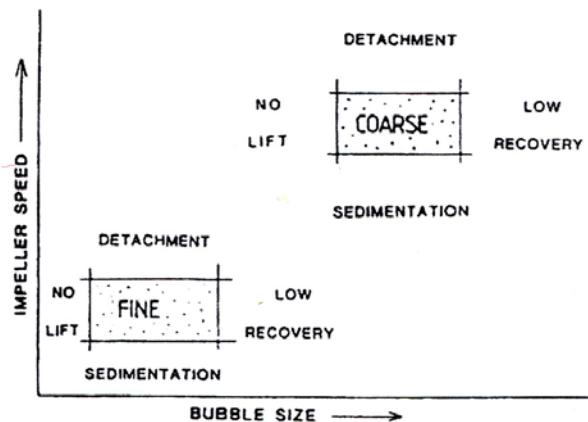
Међутим, колико год да је смањење димензија мехурића за ситне класе минералних зrna погодно, ипак је ограничено једним важним условом, а то је што смањење крупноће подразумева и смањење обима мехурића (Yoon and Luttrell, 1989) које утиче на смањење времена клизања зrna по површини мехурића. Ово све може да произведе негативне последице по вероватноћу приањања, а самим тим да се негативно одрази на флотацијско искоришћење и кинетику процеса флотирања.

У сваком случају, уколико би димензије мехурића биле неусаглашене са димензијама минералних зrna, као и ако била неадекватна брзина импелера, било да су у питању ситне или крупне класе крупноће, то би се негативно одразило на резултате процеса флотирања (слика 28).

Као што се из дате схеме може видети, вероватноћа да се награди комплекс је функција крупноће и минералног зrna и ваздушног мехурића и интензитета агитације, истовремено. И овом приликом јасно се показује колико је сложен

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

захтев да се ускладе параметри како би се остварио циљ процеса флотирања (што веће флотацијско искоришћење корисне компоненте уз што бољу кинетику процеса).



Слика 28. Схематски приказ зона са најбољим флотацијским перформансама минералних зрна различитих крупноћа, (Ahmed and Jameson, 1989)

Резултати који су приказани на слици 28 јасно указују на то да када све класе крупноће заједно флотирају у истој флотацијској ћелији, физички услови не могу да буду оптимални за сваку класу (Johnson, 2006).

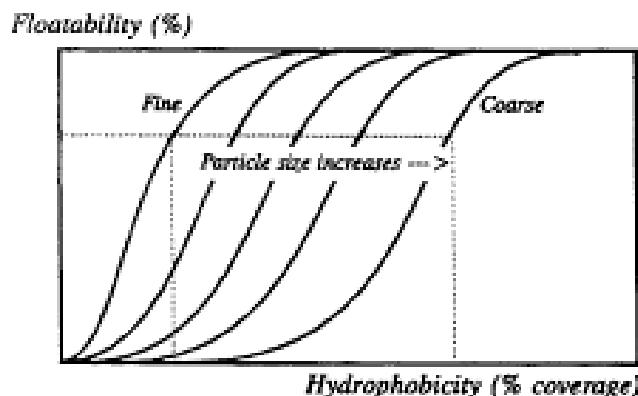
### **3.6 Утицај крупноће зрна на адсорпцију колектора**

Колектори су једињења која се у процесу флотацијске концентрације користе за хидрофобизацију површина минералних зрна. Могу бити аполарни и хетерополарни, при чему ови други имају већу примену. Хетерополарни, како сам назив говори, имају аполарни и поларни део молекула који одређује механизам реакције са површином минералног зрна и који може да буде анјонског или катјонског типа, у зависности од тога који активан јон се везује за површину минерала током флотирања. Од анјонско активних хетерополарних колектора, највећу примену у флотацијској концентрацији имају ксантати. Ксантати су органска једињења опште формуле R-O<sub>n</sub>SSM, где је R угљоводонични радикал, –OCSS<sup>-</sup> солидофилна група и M<sup>+</sup> (катјон натријума или калијума). Солидофилна група се састоји од атома угљеника, два атома сумпора и једног атома кисеоника

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

и са катјонима метала преко сумпора граде јаку хемијску везу. Селективност колектора опада са порастом дужине угљоводоничног ланца. Ксантати се користе за хидрофобизацију површина сулфидних минерала, као и за хидрофобизацију оксидних минерала са претходно сулфидизираним површинама. Познавање механизма њиховог деловања има огроман значај у припреми минералних сировина, при чему је општеприхваћено становиште да за успешан процес флотирања мора доћи до хемисорпције колектора. Наиме, у површинском слоју минерала ксантат може да буде присутан као хемијски адсорбован, као физички адсорбован тешко растворно једињење металног јона и ксантата и као физички адсорбован диксантоген ( $X_2$ ) који настаје оксидацијом ксантата (Vučinić, 1992).

Од значаја је и утицај крупноће зрна на адсорпцију колектора и на кинетику процеса флотирања. Познато је да је за ситна и средње крупна зrna потребна мања количина колектора (Trahar, 1976, 1981) за тзв. монослојну покривеност површине зrna која је карактеристична за хемисорпцију (степен монослојне покривености представља однос броја запоседнутих места адсорpcionих центара и укупног броја расположивих центара и има вредност од 0 до 1). За монослојну покривеност код крупнијих зrna троши се више колектора сразмерно површини. Са друге стране, у некој одређеној запремини пулпе обично се налази и велики број ситних зrna, па је укупна потрошња колектора већа, а из истог разлога би и укупно време флотирања могло да буде дуже. На слици 29 приказана је корелација флотабилности, хидрофобности/степена покривености и крупноће зrna.



Слика 29. Зависност флотабилности минерала од хидрофобности површине зrna различите крупноће, (Trahar, 1981)

Види се да за дату крупноћу зрна повећање степена хидрофобности, односно степена покривености површине колектором, води ка већој флотабилности.

Смањивањем димензија зрна мења се не само специфична површина, већ и њихова адсорпциона способност. Испитивања (Trahair, 1976, 1981; Bazin and Proulx, 2001) су показала да ситна зрна, у поређењу са крупним, захтевају мању количину колектора по зрну да би успешно флотирала. Али ако се има узорак у којем су истовремено присутна и ситна и крупна зрна минерала (што је у реалним условима увек случај), ситна зрна ће адсорбовати већу количину колектора по јединици масе. Чињеница је да се због повећања специфичне површине ( $S, [m^2/g]$ ) ситних зрна минерала повећава потрошња колектора, што не мора да значи да ће она у датим условима исфлотирати у задовољавајућем проценту или да ће имати бољу кинетику флотирања. Оваква повећана потрошња колектора због присуства ситних зрна изискује да се при флотирању руда прибегава дозирању веће количине колектора како би и крупна зрна имала на „располагању“ довољно колектора за неопходну покривеност површине, што је један од важних услова да би се процес флотирања одвијао успешно.

Испитивања која су вршена на минералу галениту (Manojlović-Gifing, 1969) показала су управо то да се са смањењем крупноће минералних зрна галенита, тј. повећавањем специфичне површине, повећава и количина адсорбованог ксантата по јединици масе.

На зрнима крупноће испод 10  $\mu m$  разлог смањеној адсорпционој способности специфичне површине је промена концентрације електрона у површинском слоју услед адсорпције ксантата. Наиме, адсорпцијом ксантата повећава се концентрација електрона, што неповољно утиче на електронски прелаз између анјона ксантата и компоненти кристалне решетке. При адсорпцији ксантата површина галенита се негативно наелектрише, при чему густина наелектрисања зависи од количине ксантата који се учврстио на површини.

Ако се претпостави да је првобитно површина минерала била електронеутрална, а наелектрисање анјона ксантата равномерно распоређено, тада

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

се промена наелектрисања од површине ка дубини минерала израчунава према формули Poisson-а:

$$\frac{d^2 \cdot \varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi \cdot n \cdot e}{\epsilon} \quad (37)$$

где је:

$\varphi$  – измена наелектрисања по x-оси;

$n$  – број електрона у јединици запремине минералног зрна;

$e$  – наелектрисање електрона, ( $e=4,8 \times 10^{-10}$  е.с.ј.);

$\epsilon$  – диелектрична константа минерала, која за галенит износи 17,9.

На површини минералног зрна, где је  $x = 0$ , електродни потенцијал је  $\varphi$ , а на неком растојању „ $x$ “ од оксидисане површине, наелектрисање је једнако нули. Дубина „ $x$ “ продирања наелектрисања израчунава се по формулама:

$$x = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \kappa \cdot T}{8\pi \cdot n \cdot e^2}} \quad (38)$$

где је:

$\kappa$  - Boltzmann-ова константа;

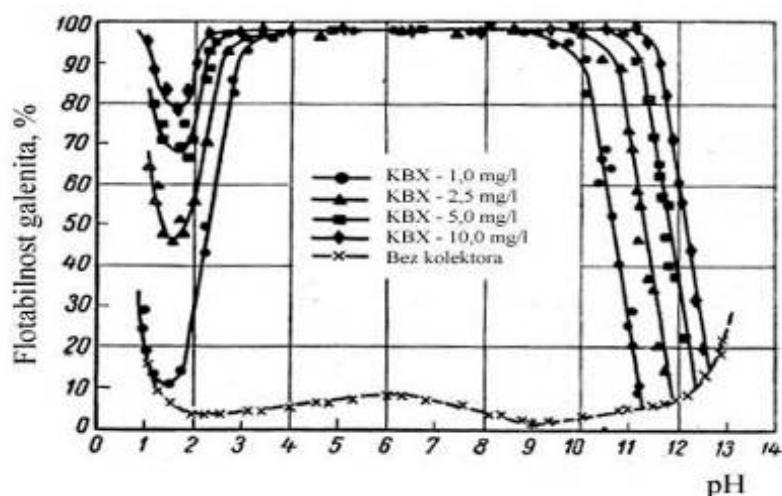
$T$ - температура, [K].

Вредност „ $x$ “ заправо представља дебљину двојног електричног слоја (слике 7,7а). Овакво разматрање се примењује и код одигравања хетерогених хемијских реакција на површини минерала.

Када се ради о руди, повећана потрошња колектора по једном крупнијем минералном зру, може се објаснити и тиме да су то углавном агрегати минерала галенита са другим минералним компонентама, са већим бројем напрслина и пукотина, тако да је површинска енергија у том случају већа него када имамо монокристална минерална зрна. Уситњавањем се, дакле, добија већи број мономинералних зрна са мањим бројем напрслина и пукотина по зру минерала, што може да утиче на смањење адсорпције ксантата.

### 3.6.1 Галенит - KBX (калијум бутил ксантат)

Резултати испитивања флотабилности галенита у функцији регулатора pH средине, у присуству калијум бутил ксантата, показали су да галенит најбоље флотира у распону pH од 4 до 9 (слика 30). У киселој средини (pH испод 4) опада флотабилност јер долази до разлагања KBX, а у јако базној средини (pH > 9) са површине минерала потискују јони OH<sup>-</sup>.

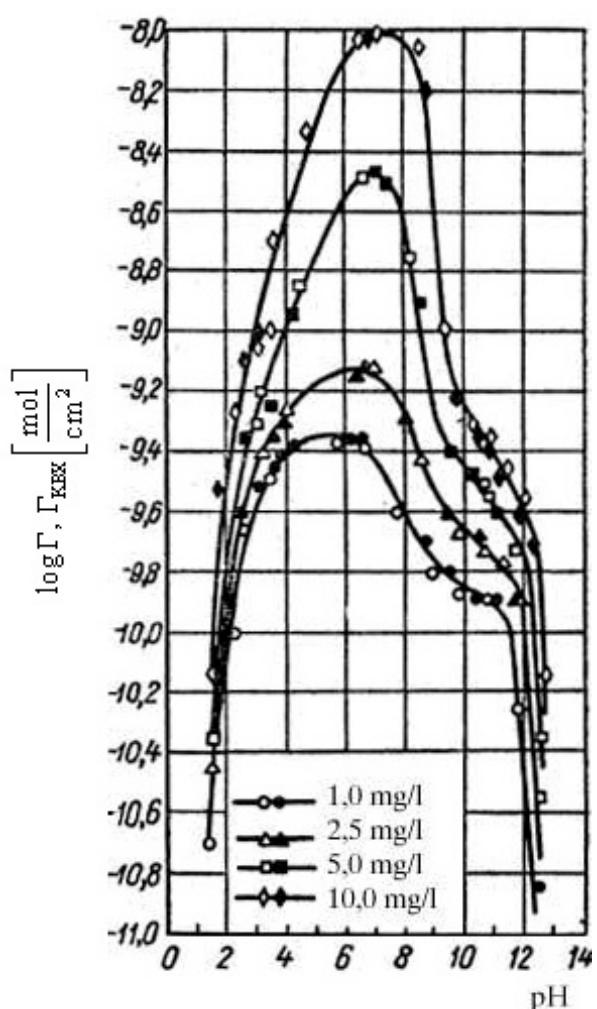


Слика 30. Утицај pH пулпе на флотабилност галенита, (Абрамов, 1967)

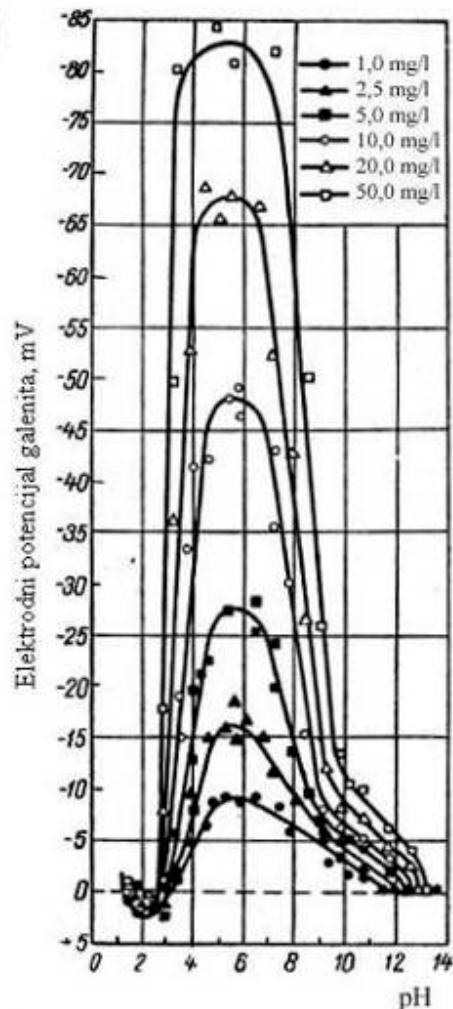
Адсорпцију колектора на површини галенита потврђују резултати електродног потенцијала минерала и количина адсорбованог колектора на површини галенита у присуству ксантата (слика 31). Са порастом концентрације (KBX) уочава се повећање негативне вредности електродног потенцијала, што је потпуно сагласности са резултатима испитивања флотабилности галенита у функцији pH као и у функцији концентрације (KBX) у раствору.

Зависност адсорпције (KBX) од pH средине такође је у потпуној сагласности са величином електродног потенцијала (слика 32).

Анализа резултата опита у којима је испитивана адсорпција ксантата на површини галенита показала је да однос хемијски и физички адсорбованог колектора зависи како од концентрације колектора, тако и од pH раствора. У зависности од pH средине и оксидо-редукционих услова може да се очекује појава диксантогенида.



Слика 31. Утицај pH средине на количину адсорбованог (КВХ) на површини галенита, (Абрамов, 1967)



Слика 32. Утицај pH средине на електродни потенцијал галенита у присуству (КВХ), (Абрамов, 1967)

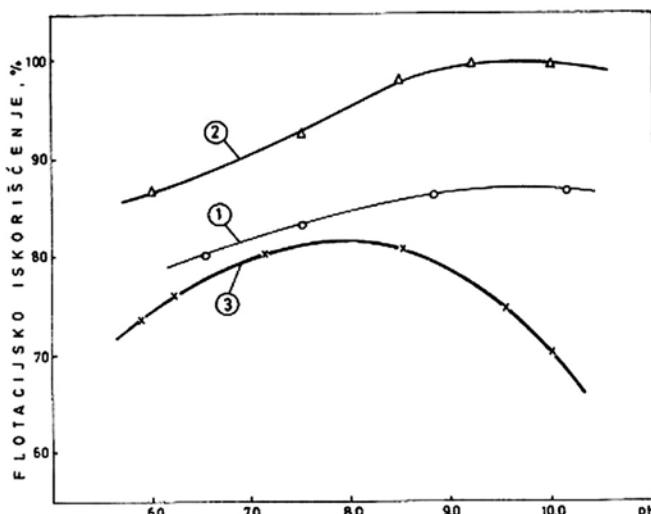
Део физички адсорбованог колектора је већи што је већа концентрација колектора, а pH између 6 и 8. При овим pH вредностима, количина физички адсорбованог колектора (ксантата) на галениту може бити и неколико пута већа од количине хемијски адсорбованог. Посебно су интересантни резултати испитивања флотабилности галенита након уклањања физички адсорбованог колектора са површине минерала. Када је на површини галенита присутно 1,8 статистичких монослојева адсорбованог ксантата, флотацијско искоришћење

минерала креће се од 68 до 70%, док са 0,65 од статистичког монослоја флотацијско искоришћење пада на свега 10-13%.

### 3.6.2 Галенит - KEX (калијум етил ксантат)

Према резултатима опита флотирања галенита калијум етил ксантатом (Vučinić, 1992), такође је констатовано да флотабилност галенита зависи од концентрације колектора и pH средине (слика 33).

Са раствором калијум етил ксантата концентрације  $9 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> постиже се флотацијско искоришћење галенита (класе крупноће -147+74 μm) од око 85%, док при концентрацији калијум етил ксантата од  $1,56 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> иде и до 98% при pH 8-10.



Слика 33. Флотацијско искоришћење галенита у функцији pH средине у

присуству:

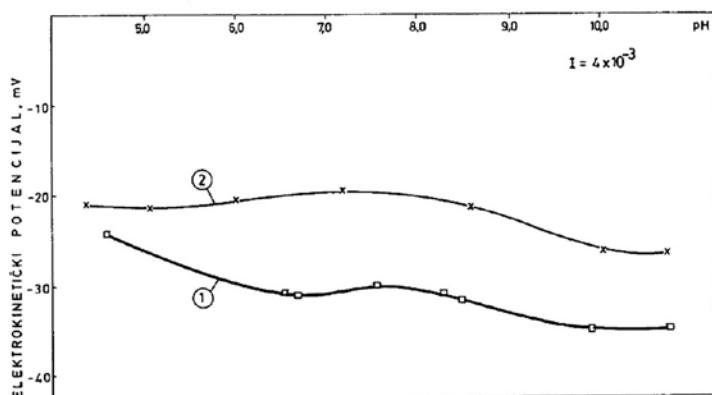
1 -  $9 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> KEX;

2 -  $1,56 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> KEX;

3 - регулатора pH, "природна" флотабилност, (Vučinić, 1992)

Испитивањем електрокинетичког потенцијала галенита у присуству калијум етил ксантата (слика 34) утврђено је да у испитиваном опсегу од pH 4 до 11,

површина галенита има већу густину негативног наелектрисања у односу на површину галенита у присуству само регулатора pH.



Слика 34. Електрокинетички потенцијал галенита ( $S=4\text{m/gr}$ ) у функцији pH средине у присуству:

1-  $1,56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  KEX;

2- регулатора pH, (Vučinić, 1992)

Пораст негативне вредности електрокинетичког потенцијала галенита у присуству калијум етил ксантата указује на хемијску адсорпцију ( $\text{EX}^-$ ) на  $-\text{Pb}-$  центрима галенита ( $-\text{Pb}-$  је активни површински центар на галениту за адсорпцију анјона).

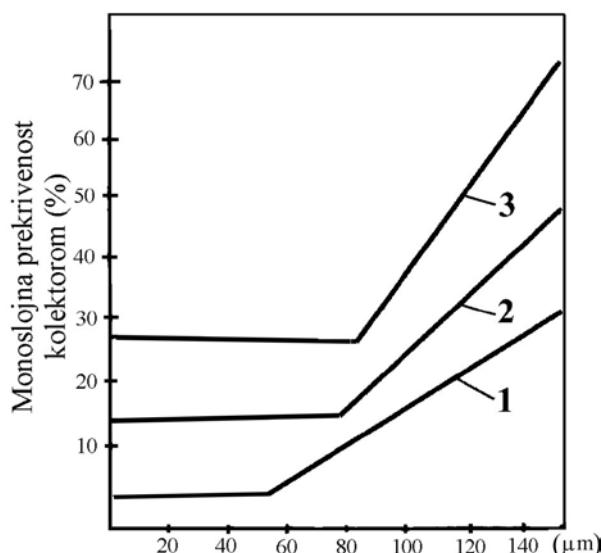
Брзина адсорпције хемијских реагенаса зависи пре свега од концентрације реагенса у раствору, од pH средине, од времена флотирања, односно, од времена у току којег је минерална компонента која се флотира изложена дејству реагенаса, од особина минерала и крупноће минералних зрна, односно величине површине минералних зрна на којој се одиграва адсорпција.

### **3.6.3 Утицај крупноће минералних зрна на покривеност површине колектором**

Експериментално је утврђено да је за флотирање крупних зрна потребна већа површинска густина, односно покривеност површине адсорpcionим слојем колектора него када су у питању ситна зрна. На слици 35 приказана је зависност

монослојне покривености зрна колектором од пречника зрна, неопходне за почетак флотирања (крива 1), неопходна покривеност колектором за флотацијско искоришћење 75% (крива 2) и за флотацијско искоришћење 95% (крива 3).

Претходно је већ речено да уколико је крупноћа минералног зрна мања, показатељи умањене адсорпције утолико су израженији. Међутим, при истој крупноћи зрна и истом степену ослобођености, константа брзине флотирања много зависи од степена покривености површине минералног зрна колектором.



Слика 35. Зависност неопходне монослојне покривености зрна колектором од пречника зрна:

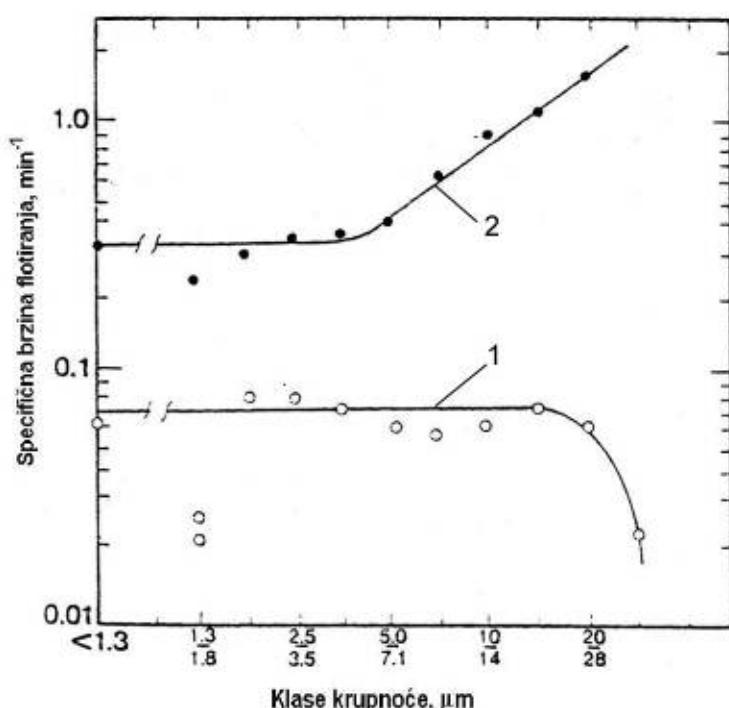
- 1- за почетак флотирања;
- 2 - за флотацијско искоришћење 75%;
- 3 - за флотацијско искоришћење 95%.

Како се повећава површина под колектором, тако се пик криве помера ка сегменту крупнијих класа (слика 18), а повећава се такође и искоришћење корисне компоненте.

### **3.7 Утицај крупноће зрна на брзину флотирања и искоришћење корисне компоненте**

Још од најранијих испитивања (Gaudin et al., 1942) која су вршена на минералу галениту, а која се тичу зависности брзине флотирања од крупноће зрна

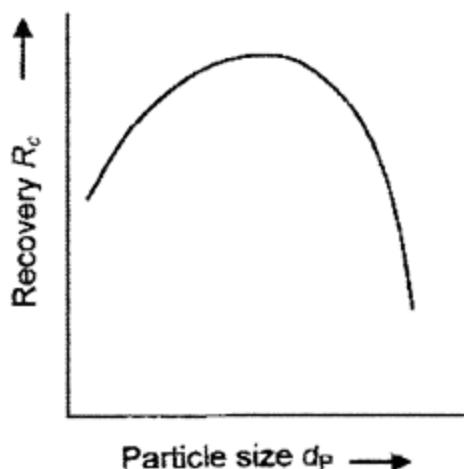
и потрошње колектора, показало се да је брзина флотирања независна од крупноће зrna ако су димензија испод 4  $\mu\text{m}$ . По Gaudin-у, то је критична крупноћа испод које свa зrna флотирају истом брзином, тј. имају исти степен флотабилности (слика 36).



Слика 36. Промена специфичне брзине флотирања галенита у функцији крупноће за две различите потрошње колектора (KEX),  
(Gaudin et al., 1942)

Са слике 36 види се да при мањој потрошњи колектора (крива 1) долази до опадања брзине флотирања, а претпоставља се да је разлог томе највероватније недовољна количина колектора (потрошње колектора нису наведене). Али и при већој потрошњи колектора (крива 2) нема промене брзине флотирања за зrna крупноће испод 4  $\mu\text{m}$ . Резултати су показали да у случају потпуно ослобођених зrna најситнијих класа крупноће, практично зrna чистог галенита, константа брзине има веома мале вредности које се повећавају како се повећава крупноћа зrna, све до неког одређеног максимума.

Резултати других испитивања (Trahar, 1976, 1981; Trahar et al., 1976; Schulze, 1993; Tao, 2005; Schubert, 2008; Welsby et al, 2010; Jameson, 2012) о утицају крупноће у процесу флотирања показују такође да са порастом крупноће (хидрофобизираних) минералних зрна флотацијско искоришћење расте. На слици 37 дат је графички приказ зависности флотацијског искоришћења од крупноће минералног зрна.



Слика 37. Зависност флотацијског искоришћења  $R$  [%] од крупноће зрна,  $d_p$ , (Schubert, 2008)

Зависност флотацијског искоришћења од крупноће зрна никада није линеарна функција већ искоришћење расте до неког максимума, након чега монотоно опада. При томе, опсег оптималне крупноће зрна зависи од врсте минерала и хидродинамичких услова флотирања, а брзина флотирања у оквиру исте класе крупноће од стања површина зрна, степена ослобођености итд. Разлог за нагли пад флотацијског искоришћења зрна крупноће изнад оптималне може да буде и неадекватна крупноћа мехурића који у том случају немају способност да их изнесу на површину у слој флотацијске пене (Derjaguin and Dukhin, 1961, Derjaguin et al., 1984).

Такође, флотацијско искоришћење зависи и од времена задржавања комплекса у слоју пене у смислу да дуже време задржавања може да умањи

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

флотацијско искоришћење постигнуто кроз претходне фазе флотирања (Ross, 1991).

Обично се при испитивањима кинетике процеса одређују константе брзине за брзо и споро флотирајуће фракције, при чему зрна крупноће у оквиру класе –  $20 + 4 \mu\text{m}$  испољавају понашање типично за споро флотирајуће фракције. При још ужем класирању наведене класе крупноће (Trahar et al., 1976), опет се добијају брже и спорије флотирајуће класе, што упућује на констатацију да на брзину флотирања свакако утиче крупноћа зрна.

### **3.8 Изучавање кинетике флотирања**

Од самих почетака примене флотацијске концентрације, многи истраживачи су покушавали да опишу кинетику процеса: Sutherland, 1947, 1948; Beloglazov, 1947; Arbiter and Haris, 1962; Imaizumi and Inoue, 1963; Huber-Panu, 1965; Bogdanov and Emeljanov, 1970; Agar, 1985; Polat and Chander, 2000; Lazić, 2002; итд.

Циљ утврђивања кинетике процеса је да се одреди брзина и ток процеса флотирања, односно промена флотацијског искоришћења корисне компоненте у концентрату у функцији времена флотирања.

За описивање кинетике процеса развијени су многи математички модели, од којих се у овој докторској дисертацији користе три: модел заснован на аналогији са кинетиком хемијских реакција, Agar-ов модел и модел заснован на Boltzmann-овој функцији.

#### **3.8.1 Модел заснован на аналогији са кинетиком хемијских реакција**

Радови о кинетици флотирања углавном представљају покушај да се кинетика флотирања опише математичким изразима који су изведени по аналогији са кинетиком хемијских реакција, тако што се може узети да су реактанди у реакцији ваздушни мехурићи и минерална зрна. Ако кинетика хемијских реакција има за циљ да одреди брзину хемијске реакције и да објасни

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

механизам те хемијске реакције, онда се по аналогији може говорити о кинетици флотирања и механизима процеса флотацијске концентрације.

Следећи аналогију, брзина флотирања дата изразом у облику једначине 39 одговара реакцији првог реда (Jameson, 1977; Pyke et al., 2003; Duan et al., 2003; Koh and Schwarz, 2006; ):

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (39)$$

где је :

$t$  – време флотирања,[s] или [min];

$k$  – константа брзине флотирања;

$N$  – број минералних зрна у пулпи.

Константа брзине флотирања ( $k$ ) је карактеристична величина чија вредност зависи од специфичних услова процеса флотирања.

Ако је  $N_0$  почетни број минералних зрна (време  $t=0$ ) после интеграљења једначина (39) постаје:

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \quad (40)$$

Пошто је пракса да се једначина кинетике флотирања изражава преко флотацијског искоришћења ( $I$ ) а не преко броја минералних зрна у пулпи (или концентрације чврсте фазе тј. минерала), следи:

$$I = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (41)$$

Једначина (41) може се трансформисати у кинетичку једначину за реакцију првог реда ( $n=1$ ), заменом вредности  $N$  по једначини (40):

$$I = \frac{N_0 - N_0 \cdot e^{-kt}}{N_0} \quad (42)$$

одакле се добија једначина Beloglazov-а:

$$I = 1 - e^{-kt} \quad (43)$$

Решавањем једначине (43) по константи брзине флотирања ( $k$ ) добија се:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-I} \quad (44)$$

Односно,

$$\ln(1-I) = -kt \quad (45)$$

Изражавање кинетике флотирања једначином првог реда, на бази аналогије са кинетиком хемијских реакција, није најпогодније са становишта остварене тачности. Наиме, код хемијских реакција учесници у реакцији и производи реакције су са јасно дефинисаним физичкохемијским својствима, док код процеса флотирања учесници у реакцији (минерална зрна, ваздушни мехурићи) у погледу својства значајних за процес флотирања (крупноћа, облик зрна, флотабилност и др.) нису и не могу да буду тачно дефинисаних физичкохемијских својстава. Ово је навело низ аутора да за кинетику флотирања предложе кориговане изразе, полазећи од основних једначина заснованих на кинетици хемијских реакција.

### 3.8.2 Agar-ов модел кинетике флотирања

Према једначини кинетике флотирања Beloglazov-а (једначина 43), графичка зависност између  $\ln(1/I)$  и времена ( $t$ ) требало би да је линеарна, али таква зависност се увек не добија. Према Agar-у нелинеарност графика је резултат тога што се усваја да је максимално могуће флотацијско искоришћење 100% (односно у уделима  $I=1$ ). Међутим, увек постоји неки део корисне минералне компоненте који из било ког разлога не може да се преведе у концентрат. Полазећи од тога (Lazić, 2002) Agar је модификовао једначину кинетике флотирања Beloglazov-а у следећи облик:

$$I = I_{\max} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (46)$$

где је:

$I_{max}$  – максимално могуће искоришћење.

Међутим, према Agar-y, и ова једначина у реалним условима флотирања требало би да буде модификована увођењем корекционог фактора за време флотирања и предложена је једначина за брзину флотирања у следећем облику:

$$I = I_{max} \left[ 1 - e^{-k(t+b)} \right] \quad (47)$$

где је:

$b$  – корекција основног времена флотирања.

Графичка зависност  $\ln \frac{I_{max} - I}{I_{max}}$  у односу на  $(t+b)$  даје праву линију са

негативним нагибом из кога се одређује вредност „ $k$ “.  $I_{max}$  и „ $b$ “ су непознати. На основу експерименталних података, у  $q$ -тој вредности за „ $I$ “ и „ $t$ “ имамо:

$$\ln \frac{I_{max} - I_q}{I_{max}} + k(t_q + b) = r_q \quad (48)$$

где је:

$r_q$  – остатак који одређује грешку у експерименталним подацима.

Следи да је:

$$r_q^2 = \left( \ln \frac{I_{max} - I_q}{I_{max}} \right)^2 + k^2(t_q + b)^2 + 2k(t_q + b) \ln \frac{I_{max} - I_q}{I_{max}} \quad (49)$$

Дакле, за „ $n$ “ експерименталних података имамо:

$$\sum_{q=1}^n r_q^2 = \sum_{q=1}^n \left[ \ln \left( \frac{I_{max} - I_q}{I_{max}} \right) \right]^2 + k^2 \sum_{q=1}^n t_q^2 + nk^2 b^2 + 2k^2 b \sum_{q=1}^n t_q + 2k \sum_{q=1}^n t_q \ln \left( \frac{I_{max} - I_q}{I_{max}} \right) +$$

$$+ 2kb \sum_{q=1}^n \ln \left( \frac{I_{\max} - I_q}{I_{\max}} \right) \quad (50)$$

Квадратно одступање (50) је минимално када је:

$$\frac{d \sum_{q=1}^n r_q^2}{dk} = 0 \quad i \quad \frac{d \sum_{q=1}^n r_q^2}{db} = 0 \quad (51)$$

Диференцирањем једначине (50) по „k“ и „b“, и решавањем израза по „k“ и „b“ добија се:

$$k = - \frac{\left[ n \sum_{q=1}^n t \ln \left( \frac{I_{\max} - I_q}{I_{\max}} \right) - \sum_{q=1}^n \ln \left( \frac{I_{\max} - I_q}{I_{\max}} \right) \sum_{q=1}^n t_q \right]}{n \sum_{q=1}^n t^2 - \left( \sum_{q=1}^n t \right)^2} \quad (52)$$

$$b = - \frac{\left[ k \sum_{q=1}^n t_q + \sum_{q=1}^n \ln \left( \frac{I_{\max} - I_q}{I_{\max}} \right) \right]}{nk} \quad (53)$$

На почетку израчунавања задаје се  $I_{\max}=100$ , а „b“ и „k“ се израчунавају по формулама (53) и (52). На основу добијених вредности израчунава се сума квадратних одступања по формули (50). Потом се вредност  $I_{\max}$  смањује за одређени корак и цео поступак прорачуна се понавља све док се не добије минимална вредност квадратног одступања, што представља коначне вредности за  $I_{\max}$ , „k“ и „b“.

На основу литературних података и искуства у примени Agar-овог модела може да се констатује да Agar-ов модел даје добре резултате али и да постоје недостаци (Lazić, 2000) као што су:

- облик криве којом се апроксимирају резултати кинетике флотирања је такав да не покрива у потпуности цео ток процеса флотирања;

- примена овог модела у почетку процеса флотирања је немогућа због тога што у анализи не може да се користи тачка  $t = 0$ ,  $I = 0$ ; ово је велики недостатак зато што се веома често у пракси дешава да у првом минути флотирања исфлотира преко 50% корисног минерала;
- приликом примене компјутерског програма за израчунавање коефицијената Agar-ове функције, који је дао Wils (1988), избор почетних вредности искоришћења је субјективан што умногоме утиче на резултате апроксимације;
- да би се добила што прецизнија апроксимација експерименталних резултата, неопходно је да се издвоји већи број временских концентрата.

### **3.8.3 Модел заснован на Boltzmann-овој функцији**

Полазећи од претходно наведених констатација, испитивања која су вршена у оквиру докторске дисертације Lazić (2002), имала су за циљ да се предложи математички модел за описивање кинетике флотирања који омогућује да се уз помоћ малог броја експерименталних података добије задовољавајућа аналитичка зависност између експерименталних и израчунатих вредности флотацијског искоришћења одређење минералне компоненте у функцији времена.

У изучавању кинетике флотирања, пошло се од следећих чињеница:

- за време флотирања  $t = 0$ , масени удео концентрата је  $M_k = 0$  тако да је и искоришћење  $I = 0$ ;
- када време флотирања "t" тежи  $\infty$ , искоришћење  $I$  тежи  $I_{max}$ ;
- брзина флотирања  $\frac{dI}{dt}$  са временом опада.

Поред тога, пошло се од претпоставке да процеси флотирања подлежу законима статистичке механике. Један од закона статистичке механике је Boltzmann-ов закон расподеле који је дат једначином облика:

$$I = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}} + A_2 \quad (54)$$

где је:

- I -искоришћење корисне компоненте, [%];
- $A_1$ ,  $A_2$ ,  $t_0$  и  $dt$  - коефицијенти Boltzmann -ове функције;
- $t$  - време флотирања, [s] или [min].

Према резултатима приказаним у докторској дисертацији (Lazić, 2002) ова једначина у потпуности испуњава услов да се у целом временском интервалу оствари добро слагање између експерименталних и израчунатих вредности и да израчунавање константи брзине флотирања буде једноставно.

Пред тога, позитивни део графика сигмоидалне Boltzmann-ове једначине која се овде предлаже за описивање тока кинетике процеса флотирања, у потпуности одговара облику криве флотацијског искоришћења минерала у функцији времена, добијене експерименталним путем.

Полазећи од општег облика Boltzmann-ове једначине (54), добија се следеће:

$$I = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}} + A_2 \quad (55)$$

Увођењем смена  $\frac{1}{dt} = k$ ,  $e^{-\frac{t-t_0}{dt}} = \alpha$ ,  $A_1 - A_2 = \beta$ ,  $A_2 = I_{max}$  добија се:

$$I = \frac{\beta}{1 + \alpha e^{kt}} + I_{max} \quad (56)$$

Ако се једначини (56) и бројилац и именилац подели са  $\alpha$  добија се:

$$I = \frac{\frac{\beta}{\alpha}}{\frac{1}{\alpha} + e^{kt}} + I_{max} \quad (57)$$

Увођењем смена  $\frac{1}{\alpha} = a$  и  $\frac{\beta}{\alpha} = \gamma$  добија се следећи израз:

$$I = \frac{\gamma}{a + e^{kt}} + I_{\max} \quad (58)$$

или

$$I = \frac{\gamma + I_{\max} a + I_{\max} e^{kt}}{a + e^{kt}} \quad (59)$$

Узимајући у обзир да је  $I(0) = 0$  може се написати:

$$\gamma + I_{\max} a + I_{\max} e^{kt} = 0$$

одакле следи:

$$\gamma = -I_{\max} (a+1) \quad (60)$$

Заменом једначине (60) у једначину (59) добијамо:

$$I = \frac{-I_{\max} (a+1) + I_{\max} (a + e^{kt})}{a + e^{kt}} \quad (61)$$

односно,

$$I = \frac{I_{\max} (e^{kt} - 1)}{a + e^{kt}} \quad (62)$$

или множењем једначине 62 са  $e^{-kt}/e^{-kt}$  добија се:

$$I = \frac{I_{\max} (1 - e^{-kt})}{1 + ae^{-kt}} \quad (63)$$

У изразу (63) бројилац представља првобитну Agar-ову једначину, а у имениоцу је поправни фактор  $(1+ae^{-kt})$  који омогућује прецизнију апроксимацију експерименталних резултата помоћу модификоване Boltzmann-ове функције.

Да би се добиле вредности коефицијената "a", "k" и "I<sub>max</sub>" једначина (62) се може трансформисати на следећи начин:

$$I_{\max}(e^{kt}-1) - I(a+e^{kt}) = 0 \quad (64)$$

односно,

$$F(a, k, I_{\max}) = \sum (I_{\max} e^{kt_i} - I_{\max} - aI_i - e^{kt_i} I_i)^2 = F_{\min} \quad (65)$$

Диференцирањем по "a", "k" и  $I_{\max}$  добијамо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a} &= 2 \sum (I_{\max} e^{kt_i} - I_{\max} - aI_i - e^{kt_i} I_i)(-I_i) \\ \frac{\partial F}{\partial k} &= 2 \sum (I_{\max} e^{kt_i} - I_{\max} - aI_i - e^{kt_i} I_i)(I_{\max} e^{kt_i} t_i - e^{kt_i} t_i I_i) \\ \frac{\partial F}{\partial I_{\max}} &= 2 \sum (I_{\max} e^{kt_i} - I_{\max} - aI_i - e^{kt_i} I_i)(e^{kt_i} - 1) \end{aligned} \quad (66)$$

Једначине  $\frac{\partial F}{\partial a} = 0$ ,  $\frac{\partial F}{\partial k} = 0$ ,  $\frac{\partial F}{\partial I_{\max}} = 0$  се могу написати у следећем облику:

$$\begin{aligned} F_1(a, k, I_{\max}) &= a \sum I_i^2 - I_{\max} \sum (e^{kt_i} - 1) I_i + \sum e^{kt_i} I_i^2 = 0 \\ F_2(a, k, I_{\max}) &= I_{\max}^2 \sum (e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} t_i - I_{\max} \sum (2e^{kt_i} - 1 + a) e^{kt_i} t_i I_i + \sum (e^{kt_i} + a) e^{kt_i} t_i I_i^2 = 0 \\ F_3(a, k, I_{\max}) &= I_{\max} \sum (e^{kt_i} - 1)^2 - a \sum (e^{kt_i} - 1) I_i - \sum (e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} I_i = 0 \end{aligned} \quad (67)$$

Једначине облика (66) могу да се развију у систем једначина:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial a} &= \sum I_i^2 \\ \frac{\partial F_1}{\partial k} &= -I_{\max} \sum e^{kt_i} t_i I_i + \sum e^{kt_i} t_i I_i^2 \\ \frac{\partial F_1}{\partial I_{\max}} &= -\sum (e^{kt_i} - 1) I_i \\ \frac{\partial F_2}{\partial a} &= -I_{\max} \sum e^{kt_i} t_i I_i + \sum e^{kt_i} t_i I_i^2 \\ \frac{\partial F_2}{\partial k} &= I_{\max}^2 \sum (2e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} t_i^2 - I_{\max} \sum (4e^{kt_i} - 1 + a) e^{kt_i} t_i^2 I_i + \sum (2e^{kt_i} + a) e^{kt_i} t_i^2 I_i^2 \quad (68) \\ \frac{\partial F_2}{\partial I_{\max}} &= 2I_{\max} \sum (e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} t_i - \sum (2e^{kt_i} - 1 + a) e^{kt_i} t_i I_i \\ \frac{\partial F_3}{\partial a} &= -\sum (e^{kt_i} - 1) I_i \\ \frac{\partial F_3}{\partial k} &= 2I_{\max} \sum (e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} t_i - a \sum e^{kt_i} t_i I_i - \sum (2e^{kt_i} - 1) e^{kt_i} t_i I_i \\ \frac{\partial F_3}{\partial I_{\max}} &= \sum (e^{kt_i} - 1)^2 \end{aligned}$$

За решавање система једначина (68)

$$F_1(a, k, I_{max}) = 0$$

$$F_2(a, k, I_{max}) = 0$$

$$F_3(a, k, I_{max}) = 0$$

може се применити Newton-ова метода за систем нелинеарних једначина. Ова метода се користи за приближно решавање система нелинеарних једначина и она у овом случају гласи:

$$\begin{pmatrix} a \\ k \\ I_{max} \end{pmatrix}_{j+1} = \begin{pmatrix} a \\ k \\ I_{max} \end{pmatrix}_j - W^{-1} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix}_j, j = 0, 1, 2, \dots$$

У овом случају за  $j = 0$  узимају се за „ $a$ “, „ $k$ “ и  $I_{max}$  почетне приближне вредности  $a_0$ ,  $k_0$  и  $I_{max0}$  и где је:

$$W_0 = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial a} & \frac{\partial F_1}{\partial k} & \frac{\partial F_1}{\partial I_{max}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial a} & \frac{\partial F_2}{\partial k} & \frac{\partial F_2}{\partial I_{max}} \\ \frac{\partial F_3}{\partial a} & \frac{\partial F_3}{\partial k} & \frac{\partial F_3}{\partial I_{max}} \end{pmatrix}_0$$

Овако сложен математички апарат врло једноставно се примењује уз помоћ компјутерског програма Microcal Origin.

#### **4      Практични проблеми у вези са присуством ситних класа крупноће - муља у флотацијској пулти**

За конвенционални процес флотацијске концентрације, крупноћа минералних зрна најчешће се налази у границама од 10 до 100  $\mu\text{m}$ , а према неким ауторима (Trahar and Warren, 1976; Ahmed and Jameson, 1985) је то између 10 и 200  $\mu\text{m}$ . Зрна ових класа крупноће, како је у претходном делу ове дисертације већ изложено на основу испитивања од стране многих аутора, немају подједнако

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

добру кинетику флотирања, оптималан утрошак реагенаса и добре технолошке показатеље у читавом распону. Дешава се у пракси да је флотирање „ситнијих“ класа крупноће (испод 20  $\mu\text{m}$ , према Subrahmanyam and Forssbeg, 1990) много сложеније и да захтева примену другачијих услова процеса, посебне поступке (флотација муља, флотација флокула, флотација са носачима, хидродинамичка кавитација итд) или избор специјалних флотацијских машина. Али чак и у оквиру тих ситних класа крупноће постоје класе које су још проблематичније, а то су тзв. муљевите класе. Под муљем се подразумевају класе крупноће испод 10  $\mu\text{m}$ , а врло финим муљем сматрају се класе крупноће испод 3-5  $\mu\text{m}$ .

С аспекта селективности процеса флотацијске концентрације, требало би разликовати проблеме са тзв. *примарним* муљем (што се односи на минерални састав - садржај глине, каолина и слично) и проблеме са *секундарним* муљем који настаје у току млевења, највише због диференцијалне мељивости минерала услед различитих физичко-механичких особина. Секундарни муљ углавном представљају минерали мале отпорности на уситњавање. У случају примарног и секундарног муља требало би водити рачуна о минералном саставу, нарочито ако у муљевите класе прелазе минерали корисних компоненти или ако се из муља можда може издвојити и неки специфичан, користан производ. У том смислу, некада је потребно код руда које садрже веома вредне минерале, вршити уситњавање и до 80% –10  $\mu\text{m}$  (Johnson, 2006) да би се постигла неопходна ослобођеност зрна, али се зато процес флотирања компликује у знатној мери.

Осим тога, неселективно флотирање штетних или некорисних минерала који би се нашли у производу заједно са ситним класама циљане корисне компоненте, негативно би утицало на квалитет добијеног концентрата.

### **4.1 Неке од основних карактеристика ситних класа крупноће - муља**

Муљ карактеришу специфичне физичке и физичкохемијске особине од којих ће се овде поново истаћи изузетно мала кинетичка енергија коју поседују таква зрна. Због тога не могу да савладају хидродинамички отпор флуида око

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

ваздушног мехурића, те је самим тим вероватноћа да ће доћи до контакта и формирања комплекса минимална. Да би таква зрна исфлотирала, решења која би за њих могла да буду примењена погоршавају параметре процеса у смислу дужег времена флотирања, повећане потрошње реагенаса која може да доведе до неселективности итд. (Ćalić, 1990). Затим, повећана специфична површина условљава повећање површинске активности и кинетике површинских процеса као што је хидратација, растворљивост, адсорпција, итд., (Yoon and Luttrell, 1989). Углавном су то узроци неконтролисаног понашања муља који се негативно одражава на процес флотирања. Међутим, чињеница је да се код многих руда, због фине уклопљености корисне компоненте, указује потреба за већим степеном уситњавања. То значи да је са једне стране већа потрошња енергије, а са друге да у процес флотирања улазе управо ове класе крупноће које су проблематичне и које имају веома низак проценат флотацијског искоришћења. У циљу бољег разумевања ових појава и евентуалног изналажења неких решења, вршена су многа испитивања. Једна од студија (Grano, 2006) односила се управо на минерал галенит. У оквиру те студије вршена су испитивања зависности константе брзине флотирања муљевитих класа крупноће галенита у функцији брзине импелера. Показало се да је бољи ефекат флотирања постигнут повећањем брзине импелера до оне које одговара тим класама крупноће био анулиран у присуству крупнијих класа на које таква промена услова има негативно дејство. Током ових испитивања није се мењала крупноћа ваздушних мехурића (уз напомену да оптималана класа крупноће није показала знатнију осетљивост на промену брзине импелера), јер када би се повећавала крупноћа мехурића, смањила би се флотабилност веома ситних зрна, а поготово зрна муљевитих класа крупноће.

Дакле, на константу брзине флотирања муљевитих класа крупноће подједнако лоше утиче повећање крупноће мехурића као и смањење брзине импелера. Утицај промене брзине импелера на константу брзине флотирања није толико очигледан код некласираних узорака за разлику од усих класа крупноће, када то може сасвим јасно да се уочи. Осим тога, при одређеним хидродинамичким условима, боља ефикасност флотирања зрна у оквиру

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

муљевите класе крупноће захтева дуже време контакта са ваздушним мехурићима.

Друга испитивања (Cullinan et al., 1999) на минералу галениту показала су да код муљевитих класа крупноће долази до повећаног степена оксидисаности површина зрна, затим до повећане интеракције са зрнima оптималне крупноће или чак и са другим хидрофилним зрнima, што је апсолутно непожељно. Приказани резултати наведених испитивања на олово-цинковој руди показали су да већа специфична површина ситних класа сулфидних минерала омогућује већу оксидисаност зрна сулфида олова, што због повећане интеракције са минералом сфалеритом води ка мањој селективности галенита при флотирању.

По неким другим ауторима (Sivamona, 1990), већи степен интеракције може да се припише већој површинској енергији по јединици површине.

Испитивања вршена ради утврђивања утицаја крупноће зрна на константу брзине флотирања и степен искоришћења показују да је од почетка постојала идеја о томе да је неопходно развијати процес флотацијске концентрације на такав начин да се корисна компонента преведе у концентрат из свих, па и из најситнијих класа. У специфичан проблем када је муљ у питању спада и присуство некорисних и/или штетних минерала из опсега тих истих класа крупноће у концентрату. Али уколико су у муљевитим класама крупноће присутни само некорисни минерали, они се могу уклонити одмуљивањем у хидроциклонима, што представља релативно једноставно решење проблема. У пракси то најчешће није случај, већ се управо у ситним класама појављују и корисни минерали.

## **5      Компаративна анализа утицаја крупноће зрна на флотабилност минерала**

Кроз претходни део текста из ове тезе дат је приказ теорије кинетике флотирања у функцији крупноће минералних зрна као и приказ неких резултата и закључака кроз разна експериментална испитивања. На основу тога се може сагледати јака повезаност свих микропроцеса и појава током флотирања са

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

крупноћом минералних зрна и њен несумњиво велики утицај на кинетику процеса и искоришћење корисне компоненте.

Засебно флотирање сваке од основних класа крупноће (*оптимална, крупна и ситна*) је са становишта флотацијског искоришћења најбоље решење, али то у индустриским условима није једноставно.

За крупна зрна, ако су слободна, одговарало би флотирање у самосталним флотацијским ћелијама. Као критеријум који опредељује избор тих ћелија узима се крупноћа зрна, диференцијална мељивост руде и ослобођеност зрна минерала (Trahar and Warren, 1976; Yoon, 2000; Newcombe et al., 2012). Увођење ових ћелија у технолошку схему процеса спречава преуситњавање корисних минералних компоненти и њихово превођење у муљевите класе. Ове класе, као што је познато, представљају озбиљан проблем у процесу флотацијске концентрације. Али постоје и извесна ограничења у примени самосталне флотацијске ћелије, а то је пре свега нарушавање хемијског састава улазне руде која се најадекватније узоркује на преливу дефинитивног циклуса класирања. Због овог ограничења, самостална флотацијска ћелија, и поред несумњиве користи, често није у употреби.

Решавање проблема флотирања муљевитих класа крупноће, према неким ауторима, захтевало би далеко интензивнију сарадњу научника и инжењера различитих области (Somasundaran, 1981). Један од начина како би могла да се повећа брзина флотирања ситних и муљевитих класа крупноће је коагулација (Collins and Jameson, 1976, 1977). Коагулација се остварује тако што се смањује наелектрисање честица ситних и муљевитих класа крупноће које до вредности, када је зета-потенцијал једнак нули (изоелектрична тачка), или близу изоелектричне тачке. Тада настају „крупнија“ зрна која се међусобно привлаче *van der Waals-овим* силама. Тако укупњени агрегати имају бољу кинетику флотирања.

Коагулација може да буде и негативна појава јер се у пулпи, у реалним условима, углавном налази више различитих минерала, муљевитих класа крупноће, који могу да уђу у састав тако формираног „зрна“. Коагулација веома ситних зрна једне врсте минерала јесте веома пожељна (хомокоагулација), али

---

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

---

често реално није могућа. Зрна би требало да носе такво наелектрисање како не би долазило до коагулације која нарушава селективност процеса, а са друге стране, наелектрисање би требало да буде такво да не спречавава везивање са ваздушним мехурићима одбијањем преко двојног слоја (Collins and Jameson, 1977).

Испитивања показују да константа брзине флотирања зрна муљевитих класа крупноће представља функцију наелектрисања и минералних зрна и ваздушних мехурића. Ова константа постиже максималну вредност када се вредност зета-потенцијала приближава нули јер се тада смањује дејство одбојних сила, а такође је и брзина коагулације највећа.

Израз који успоставља релацију (Collins and Jameson, 1977) како наелектрисање утиче на брзину флотирања „зрна“ формираних коагулацијом, узимајући у обзир утицај и пречника зрна, може да буде дат у следећем облику:

$$-\ln \left( \frac{k}{d_p^{1,5}} \right) = 39 + 0,116 U_p U_B \quad (69)$$

где су:

$k$  - константа брзине флотирања [ $\text{min}^{-1}$ ];

$d_p$  - пречник минералног зрна [ $\mu\text{m}$ ];

$U_p$  - електрофоретска покретљивост зрна [ $\mu\text{m/s/V/cm}$ ];

$U_B$  - електрофоретска покретљивост ваздушног мехурића [ $\mu\text{m/s/V/cm}$ ].

Електрофоретска покретљивост наелектрисаних честица у електричном пољу одређена је брзином кретања која зависи од јачине поља, наелектрисања и коефицијента трења средине.

За разлику од зрна муљевитих класа крупноће, крупна зрна, нису „склона“ претходно описаној појави, тј. коагулацији.

Флокулација такође има примену у повећању брзине флотирања када су у питању муљевите класе (Dai et al., 2000; Duan et al., 2003; Pyke et al., 2003; Zhang and Qin, 2015). Подразумева се да би флокулација требало да буде селективна и да евентуалне неселективне флокуле претходно буду разбијене одговарајућим диспергаторима. При флотацији флокула, са ваздушним мехурићима не ступају у

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

интеракцију појединачна зрна, већ формиране флокуле. Тиме се избегава проблем мале вероватноће судара и мале вероватноће приањања за мехурић (Zhang and Qin, 2015). При формирању флокула, најчешће коришћена метода је хидрофобна флокулација. Разлог је тај што тако добијене флокуле имају компактнију структуру и хидрофобизацију површину (Zhang and Qin, 2015) у поређењу са *крупнијим агрегатима* насталим, на пример, електролитичком коагулацијом.

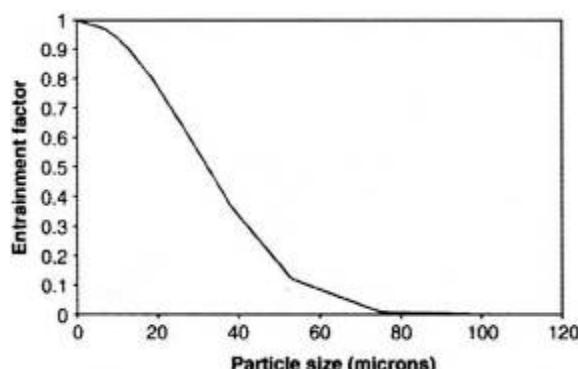
Други начин за повећање брзине флотирања зрна муљевитих класа могло би да буде смањење крупноће ваздушних мехурића, о чему је било речи раније.

Следећа битна разлика, када се прави компарација у понашању минералних зрна различите крупноће, односи се на транспортне механизме којима се минерална зрна крећу према слоју флотацијске пене. У вези са тим, неопходно је истаћи да је за зрна ситних и муљевитих класа крупноће, осим што (у извесној мери) флотирају *правим* механизмом флотирања и левитирају ка слоју пене, карактеристична и тзв. *нетипична флотација* (Drzymala, 1994; Feng and Aldrich, 1999; Neethling and Cilliers, 2009) која својим *доприносом* ствара погрешну слику о оствареном флотацијском искоришћењу корисне компоненте у концентрату. Нетипична флотација је појава која се манифестије тако што ситна зрна бивају „*повучена вртлогом*“ који настаје кретањем већ формираних комплекса ка слоју флотацијске пене или бивају *заробљена* у делу течне фазе која се налази између групе ваздушних мехурића који се са већ прионутим минералним зрнima крећу ка слоју пене (George et al., 2006). Услед тога, мехурићи који су обично „*оптерећени*“ великим бројем зрна из муљевитих или веома ситних класа крупноће, могу под повећаним „*теретом*“ неселективно повучених зрна да *испусте* она која су циљна компонента у датој фази флотирања. Фактор повлачења (означен са E, слике 38 и 39) може да се дефинише као количник масе „*повучених*“ зрна у концентрату у односу на масу истих зрна у улазу по јединици запремине (Neethling and Cilliers, 2009).

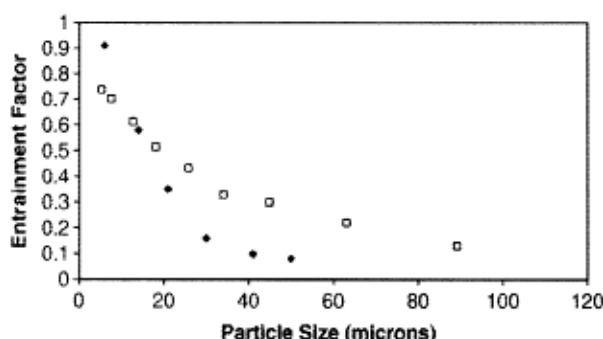
За разлику од ситних и муљевитих класа крупноће, крупнија зрна нису склона да механизmom „*повлачења*“ буду пренета у слој пене. Али присуство ситних и муљевитих класа крупноће може побољшати *структурну* пене чиме би се спречило враћање крупних зрна из слоја пене у пулпу (Rahman et al., 2012). Појава

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

повлачења је, поред тога што зависи од оперативних услова флотирања, искључиво у функцији крупноће зрна (слика 38).



Слика 38. Симулација фактора повлачења "E" у функцији крупноће зрна, (Neethling and Cilliers, 2009)



Слика 39. График експериментално добијених зависности фактора повлачења зрна „E“ од крупноће зрна (Savassi et al., (1998))

Са слика 38 и 39 види се да је већ при крупноћи од 10 мкм пад фактора Е веома нагао. То значи да су зрна крупноће испод 10 мкм најподложнија ефекту „повлачења“.

Криве зависности добијене на основу експерименталних резултата показују велику сличност са кривом која је добијена симулацијом према теоријском моделу. Пад фактора повлачења Е на оба дијаграма дешава се у сегменту сличне крупноће зрна.

У реалним условима постоји могућност да дође и до *неселективног повлачења* зрна оног/оних минерала који не би требало да флотирају у датој фази

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

процеса. Појава неселективног повлачења је далеко мање изражена ако постоји доволно велика разлика у отпорности на уситњавање између минералних компоненти у руди која иде у процес флотирања. У том случају се оне минералне компоненте које су отпорније на уситњавање или не би нашле у муљевитим класама или би биле присутне у много мањој мери. Самим тим би и појава непожељног, неселективног повлачења била заступљена у мањој мери. Како конвенционалан начин уситњавања чини да је заступљеност тих класа крупноће ипак висока, због тога се, посебно код сулфидних руда, иде на вишестепено млевење са класирањем, а по потреби и на домељавање, како би се избегла преуситњеност у највећој могућој мери (Johnson, 2006). Последица преуситњености сасвим извесно води ка нижем степену флотацијског искоришћења корисне компоненте у концентрату, код неких руда племенитих метала чак и до 30% у односу на флотацијско искоришћење корисне компоненте кроз средње крупне класе.

Једно од решења када је присуство муљевитих класа крупноће (Ahmed and Jameson, 1985) знатније, било би повећање брзине импелера. Међутим, на овај начин се, нажалост, повећава могућност раздвајања комплекса крупнијих зрна из опсега оптималних класа крупноћа, што је изузетно неповољно (Koh et al, 2000). Због тога би било најбоље када би се извршило класирање на уже класе, па за сваку класу крупноће испитивањима одредити која брзина импелера највише одговара да би се постигла највећа могућа брзина флотирања, односно одредити граничну вредност брзине импелера. Ово се, на жалост, ретко примењује у пракси иако је познато да када све класе крупноће флотирају заједно, услови не могу да буду оптимални за тако широк распон крупноће зrna.

Најмање што би требало урадити са становишта побољшања кинетике флотирања а на основу извршених испитивања (Johnson, 2006; Grano, 2006) јесте да се бар класа  $-10+0 \mu\text{m}$  издвоји и посебно флотира, чиме би се кинетика процеса мање компромитовала (Duan et al., 2003). До истог закључка дошло се и са физичкохемијског становишта, односно са становишта адсорпције колектора, о чему је већ било речи. Постоје испитивања која говоре у прилог томе (Trahar, 1976; Small et al, 1997; Bazin and Proulx, 2001) да би и засебно кондиционирање

ситних и крупних класа знатно смањило потрошњу колектора, а дало боље резултате флотирања. То се, међутим, у индустријским условима углавном не практикује.

Затим, бољи кинетички параметри процеса могли би да се постигну ако би се за флотирање корисних минерала из муљевитих класа крупноће користила крупна хидрофобна зрна истог минерала или зрна неког другог минерала у функцији тзв. „носитеља“. Овакав вид флотације назива се *ултрафлотација*.

## **6      *Опис процеса припреме Pb-Zn-Cu руде у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“***

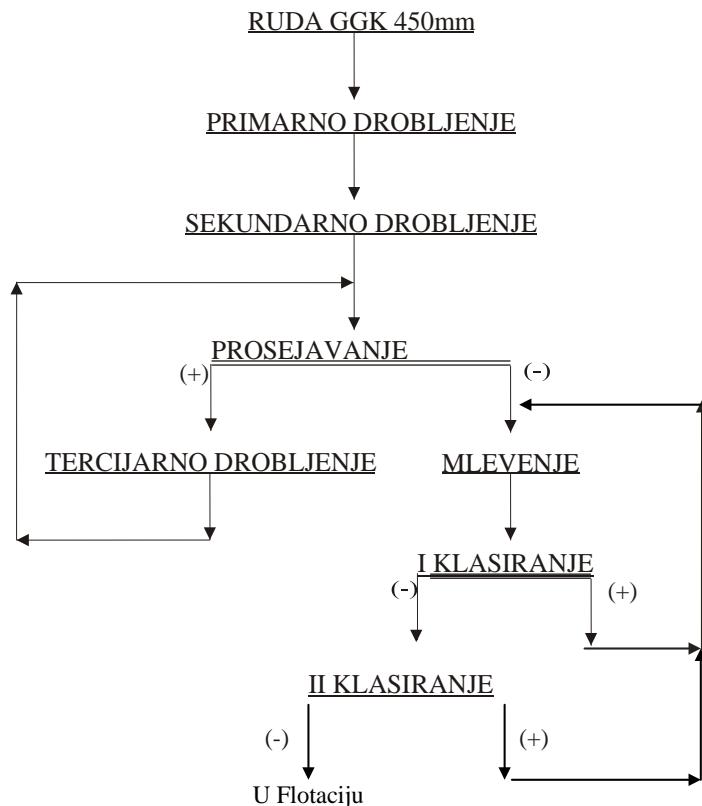
Постројење за припрему олово-цинкове руде лоцирано је у селу Мајдан које је од Горњег Милановца удаљено 12 км. Са дирекцијом рудника повезано је асфалтним путем дугим 4 км. До 1965. године овде су се поступком селективног флотирања издвајали концентрати олова и цинка. Међутим, како је у лежишту утврђена појава минерала бакра са садржајем око 0.25% Cu, од 1965. године почиње издвајање колективног концентрата минерала олова и бакра, као и концентрата цинка. Након измене у шеми процеса у постројењу флотације, од 1984. године издвајају се селективни концентрати минерала олова, бакра и цинка.

Прерада руде из локалитета „Рудник“ одвија се у следећим фазама процеса:

- примарно дробљење;
- секундарно и терцијарно дробљење са просејавањем;
- мевање и класирање;
- флотирање минерала олова са пречишћавањем грубог концентрата;
- флотирање минерала бакра са пречишћавањем грубог концентрата;
- лотирање минерала цинка са пречишћавањем грубог концентрата;
- оводњавање производа концентрације.

## **6.1 Дробљење и просејавање**

Поступак уситњавања и класирања у постројењу за флотацијску концентрацију руде предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ приказан је схематски на слици 40.



Слика 40 . Схема процеса дробљења и млевења руде на флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“

### **6.1.1 Примарно дробљење**

Руда из јаме, ггк 450 mm, допрема се јамским вагонетима до примарног бункера који се налази у непосредној близини извозног ходника. Руда се извози на коти -150 m.

Од извозног постројења до пријемног бункера флотације, руда се превози кипер камионима. Из прихватног бункера запремине 100 m<sup>3</sup> ровна руда се

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

плочастим додавачем додаје у чељусну дробилицу величине 600 x 900 mm, типа SM – 16D. Издробљена руда, до ггк 145 mm, пада на транспортну траку којом се транспортује у Одељење секундарног и терцијарног дробљења. Изнад траке постављен је електромагнет који служи за уклањање магнетичних предмета. У одељењу примарног дробљења уграђен је уређај за мокро отпрашивање.

### **6.1.2 Секундарно и терцијарно дробљење са просејавањем**

Дробилице за секундарно и терцијарно дробљење смештене су у једној згради. Руда после примарног дробљења траком долази у конусну дробилицу типа KSD-1200 GR. Секундарно издробљена руда, ггк 60 mm, пада на транспортну траку и заједно са издробљеном рудом из терцијарног дробљења одлази на вибротрепило мреже 18x50 mm. Надрешетни производ сита враћа се траком на уситњавање у дробилицу за терцијарно дробљење типа SYMONS 4ft. На овај начин се остварује затворени циклус дробљења са просејавањем који обезбеђује константну ггк издробљене руде. Просев вибротрепило преко транспортне траке и реверзибилног транспортера улази у бункере за ситну руду.

Отпрашивање у одељењу секундарног и терцијарног дробљења врши се отпрашивачем типа „ROTOKLON“.

## **6.2 Млевење и класирање руде**

Млевење и класирање руде врши се у једном степену у млину са куглама MŠR  $3.2 \times 3.16$  m капацитета око 40 t/h који ради у затвореном циклусу са механичким класификатором 2KSP-15 пречника спирале 1500 mm и дужине 10100 mm и хидроциклоном пречника 500 mm. Из бункера издробљена руда се празни, по потреби, засунским додавачем на хоризонталну транспортну траку. Руда са траке слободним падом одлази на додавач са траком. Додавач са траком додаје руду у млин који ради у затвореном циклусу са спиралним класификатором чији се песак слободним падом враћа у млин на домуљавање. Прелив класификатора се муљном пумпом шаље у хидроциклон. Песак хидроциклиона

враћа се у млин на домељавање, а прелив одлази у кондиционер. Густина прелива класификатора креће се око 50% Č, а прелива хидроциклиона око 45% Č, а финоћа млевења мерена на преливу класификатора износи 55–60% просева сита од 0,074 mm, а на преливу хидроциклиона 70% –75% просева сита 0,074 mm. У млин се свакодневно додају кугле пречника 80 mm, чија је потрошња око 800-1200 g/t прерађене руде. Улазна и излазна страна млина обложена је гуменим облогама, као и плашт млина.

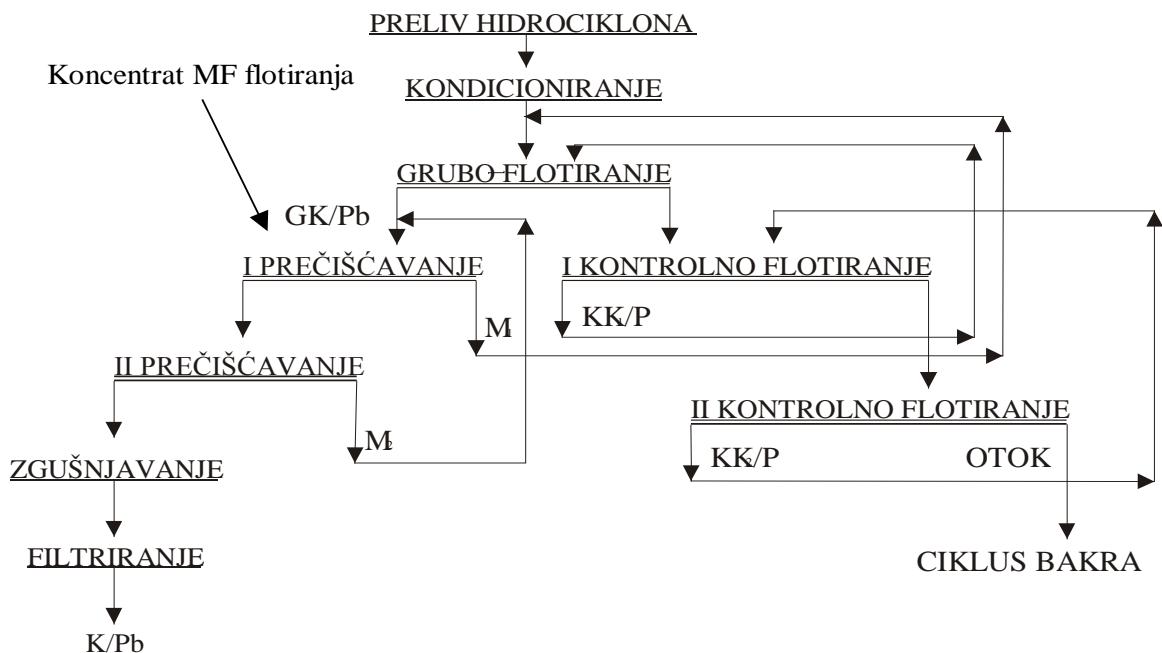
### **6.3 Флотирање руде**

Флотирање руде у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ одвија се поступком директног селективниог флотирања уз издавање концентрата олова, бакра и цинка. Схематски приказ процеса флотирања минерала олова приказан је на слици 41, бакра на слици 42 и цинка на слици 43.

#### **6.3.1 Циклус флотирања минерала олова**

Флотирање минерала олова одвија се у две фазе. У првој фази прелив механичког класификатора одлази на међуфазно флотирање минерала олова које се одвија у четири флотацијске машине типа DENVER №24. Концентрат међуфазног флотирања минерала олова одлази на I пречишћавање, а оток флотирања иде у хидроциклон. Песак хидроциклиона се враћа у млин на домељавање.

У другој фази флотирања минерала олова прелив хидроциклиона се шаље у кондиционер (слика 41) где се пулпа припрема за флотирање минерала олова. Из кондиционера, пулпа гравитацијски одлази у флотацијску машину. Флотирање се обавља у субаерацијским машинама типа DENVER №24. Циклус флотацијске концентрације минерала олова одвија се у низу од 18 флотацијских ћелија, при чему се у прве три ћелије одвија двостадијално пречишћавање, а у осталих 15 грубо и два контролна флотирања.



Слика 41. Схема процеса флотирања минерала олова

Груби концентрат, заједно са концентратом међуфазног флотирања, гравитацијски одлази на први степен пречишћавања, а концентрат првог пречишћавања се такође гравитацијски транспортује у прву флотацијску ћелију која даје дефинитивни концентрат минерала олова. Оток грубог флотирања минерала олова иде на двостепено контролно флотирање.

Дефинитивни концентрат олова шаље се, преко узимача узорака, мулном пумпом у згушњивач концентрата олова.

### 6.3.1.1 Реагенси у циклусу флотирања минерала олова

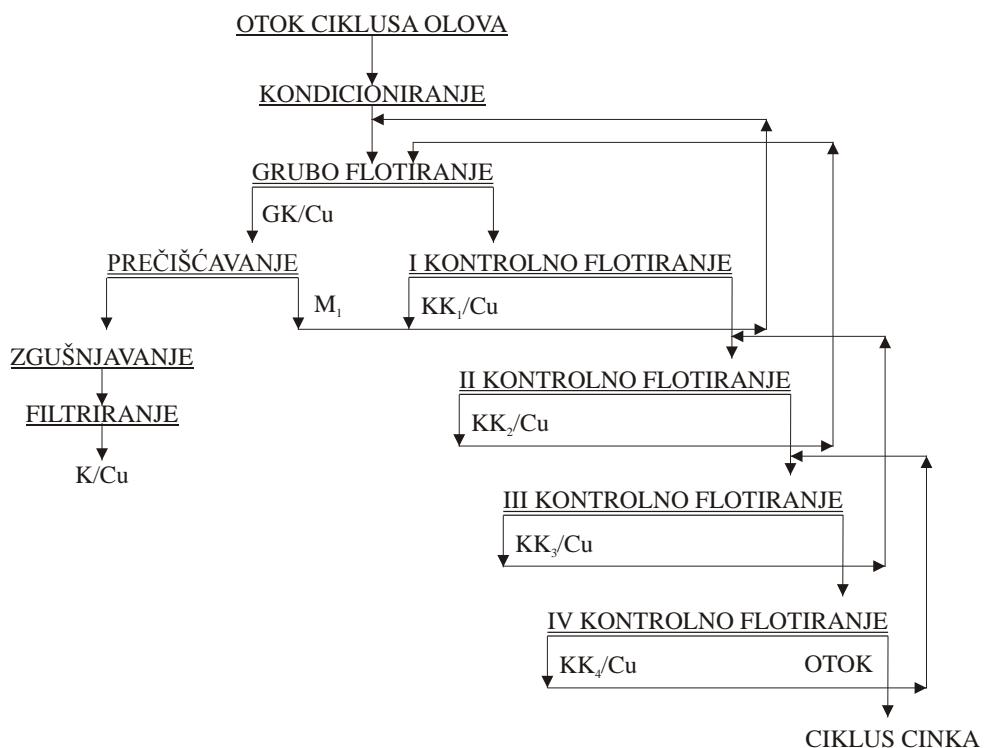
Флотирање минерала олова врши се при pH 8,8 - 9,2; пречишћавање грубог концентрата при pH 9,2 - 9,5. Као регулатор pH средине користи се креч. За депримирање минерала бакра и цинка користи се NaCN који се додаје још у процесу млевења око 10 g/t, а затим у фази првог пречишћавања око 30 g/t.

Колектор се додаје у фази кондиционирања 15 g/t и контролног флотирања минерала олова 5 g/t. Потрошња пенушача је око 30 g/t, а додаје се у фази кондиционирања.

### 6.3.2 Циклус флотирања минерала бакра

Оток флотирања минерала олова, преко аутоматског узимача узорака, одводи се центрифугалном пумпом 8"×6" у кондиционер минерала бакра. У кондиционеру се врши припрема пулпе за флотацију минерала бакра. Флотацијска концентрација се одвија у 18 флотацијских ћелија типа DENVER SUB-A №24, при чему се у првој ћелији одвија пречишћавање, а у осталим грубо и четири контролна флотирања.

Схема процеса флотирања минерала бакра приказана је на слици 42.



Слика 42. Схема процеса флотирања минерала бакра

Груби концентрат бакра се гравитационски транспортује на пречишћавање у прву ћелију исте флотацијске машине која даје дефинитивни концентрат минерала бакра.

Оток грубог флотирања иде на четири контролна флотирања. Први контролни концентрат се спаја са улазном пулпом и иде на чело грубог флотирања минерала бакра.

Дефинитивни концентрат бакра се, преко узимача узорака, мульном пумпом  $3'' \times 3''$  шаље у згушњивач концентрата бакра.

#### **6.3.2.1 Реагенси у циклусу флотирања минерала бакра**

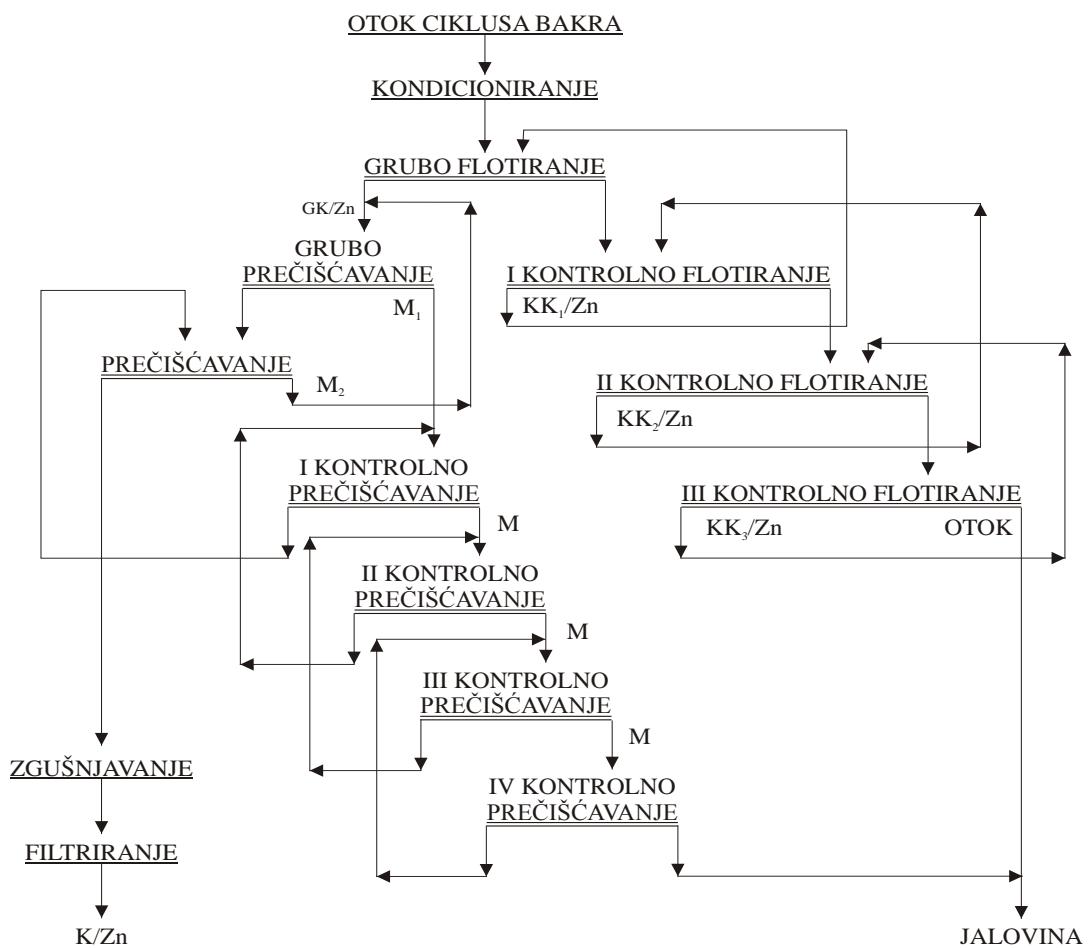
Регулисање pH средине у овој фази процеса врши се додавањем 600-700 g/t  $\text{FeSO}_4$  у фази кондиционирања. Флотирање минерала бакра одвија се при pH 7,8-8,2.

У циљу депримирања минерала цинка додаје се и  $\text{ZnSO}_4$  у фази кондиционирања 100 g/t, као и 2-3 g/t  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у фази пречишћавања грубог концентрата бакра.

Потрошња колектора је 15 g/t у фази кондиционирања, 10 g/t у фази грубог флотирања, а потрошња пенушача је око 10 g/t.

#### **6.3.3 Циклус флотирања минерала цинка**

Оток флотирања минерала бакра шаље се, преко аутоматског узимача узорака за пулпу, центрифугалном мульном пумпом  $8'' \times 6''$  у кондиционер у коме се врши припрема пулпе за флотацију минерала цинка. Флотирање минерала цинка врши се у низу од 18 флотацијских ћелија типа DENVER SUB-A №24, од којих се у прве четири одвија грубо флотирање, а у осталих 14 три контролна флотирања (слика 43).



Слика 43. Схема процеса флотирања минерала цинка

Груби концентрат се гравитацијски транспортује на вишестепено пречишћавање које се одвија у низу од 18 флотацијских ћелија типа DENVER SUB-A №24. Контролни концентрат се гравитацијски транспортује у циклус грубог флотирања. Због изражено лоше селективности на релацији марматит-пирхотин, технолошки процес раздавања марматита и пирхотина тј. пречишћавања грубог концентрата цинка је отворен тако што се оток трећег контролног флотирања и оток последњег пречишћавања спајају и чине дефинитивну јаловину. Јаловина се преко узимача узорака, пумпом шаље на јаловиште.

Дефинитивни концентрат цинка се, преко узимача узорака, центрифугалном мульном пумпом 3"×3" транспортује у згушњивач.

### **6.3.3.1 Реагенси у циклусу флотирања минерала цинка**

Подешавање pH пулпе врши се додавањем кречног млека у фази кондиционирања до pH 11,00-11,50. У овој фази додаје се и 80-120 g/t CuSO<sub>4</sub> за активирање минерала цинка.

Укупна потрошња колектора је 38 g/t, при чему се додаје 20 g/t у кондиционирању, 10 g/t у грубом флотирању, 5 g/t у контролном флотирању, 2 g/t при грубом раздвајању марматита и пирхотина и 1 g/t у фази контролног раздвајања.

У фази контролног флотирања додаје се и 5 g/t NaCN у циљу депримирања пирхотина. Као пенушач користи се такође Dowfroth -200 чија је потрошња око 5 g/t.

Грубо раздвајање на релацији марматит–пирхотин врши се при pH 12,50, што се остварује додатком кречног млека. У фази контролног раздвајања додаје се још 5 g/t CuSO<sub>4</sub> за активирање марматита и 2 g/t NaCN за депримирање пирхотина.

Пречишћавање концентрата цинка врши се при pH 12,00-12,50 уз додавање пенушача кап по кап.

## СПЕЦИЈАЛНИ ДЕО

## **7 Увод у специјални део**

При уситњавању олово цинкових руда долази до преуситњавања галенита као минерала мање тврдоће у односу на друге пратеће минерале, а посебно минерале јаловине. То се у процесу флотацијске концентрације веома негативно одражава на брзину флотирања, а самим тим и на флотацијско искоришћење корисне компоненте због специфичних проблема при флотирању "ситних" класа крупноће испод 38  $\mu\text{m}$  у односу на друге, крупније класе.

Нека опште важећа релација између брзине флотирања и крупноће минералних зрна још није јасно дефинисана нити теоријски нити практично, поготово за крупноће испод 18  $\mu\text{m}$ .

Предмет испитивања ове докторске дисертације био је утврђивање утицаја ситних класа крупноће минерала галенита, из лежишта „Рудник“, на кинетику флотирања галенита.

Обрада резултата добијених током израде ове докторске дисертације вршена је помоћу стандардних компјутерских програма Word, Excel и Origin, а за описивање кинетике флотирања коришћени су модели Beloglazov-а, Agar-а и једначина заснована на Boltzmann-овој функцији (Lazić i Ćalić, 2000a, 2000b, 2000c; Lazić i Ćalić, 2001; Lazić, 2002).

Узорци минерала галенита лежишта „Рудник“, који су коришћени у фундаменталним лабораторијским испитивањима, добијени су ручним одабирањем из узорака "богате" руде узете са откопа након минирања. Детаљан опис начина извођења опита на галениту, као и добијени резултати, приказани су у наредном тексту.

Праћењем рада погона флотације предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ уочено је ниже флотацијско искоришћење олова из галенита у концентрату овог минерала, око 88%, у поређењу са другим флотацијским постројењима у којима се постижу искоришћења галенита од 90% до 92%. Да би се утврдио узрок овоме, извршено је снимање рада погона. Снимања у индустриским условима флотирања, имала су за циљ да се утврди гранулометријски састав улазне руде,

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

концентрата олова и отока олова као и расподела метала олова по класама крупноће за три различите фине млевења. Снимања у погону указала су на то да се не постиже доволно висок проценат искоришћења галенита у индустријским условима процеса флотирања.

Овакав приступ, да се поред фундаменталних испитивања утицаја крупноће на кинетику флотирања на самом минералу галениту, раде паралелно снимања у погону имао је за циљ да се кроз научно-истраживачки рад разјасне и практични проблеми у вези са искоришћењем и флотабилношћу минерала галенита различитих класа крупноће током процеса флотирања и да се евентуално предложи решење овог проблема.

У наредном тексту приказани су добијени резултати, дискусија истих, као и закључак и предлог даљих испитивања.

## **8      Методе испитивања**

У току израде ове докторске дисертације примењена је метода испитивања флотабилности минерала у ћелији за беспено флотирање типа "Livshits". За класирање узорака, на класе крупноће испод 38  $\mu\text{m}$ , коришћена је метода "Beaker decantation".

### **8.1    Метода беспене флотације**

За фундаментална лабораторијска испитивања флотабилности минерала користи се више типова ћелија за беспено флотирање. Заједничка особина свих, у конструктивном смислу, је у томе што сваки тип ћелије има сужени део где се одиграва процес флотирања. Исфлотирани производ скупља се у посебном делу ћелије који се назива "цеп". За мешање пулпе користи се магнетна мешалица са импелером. Систем за аерацију обично се састоји од капиларе и спојених судова за континуирани доток ваздуха у ћелију. Без обзира на разлике у геометријској конструкцији, у свим типовима ћелија за беспено флотирање, са великим

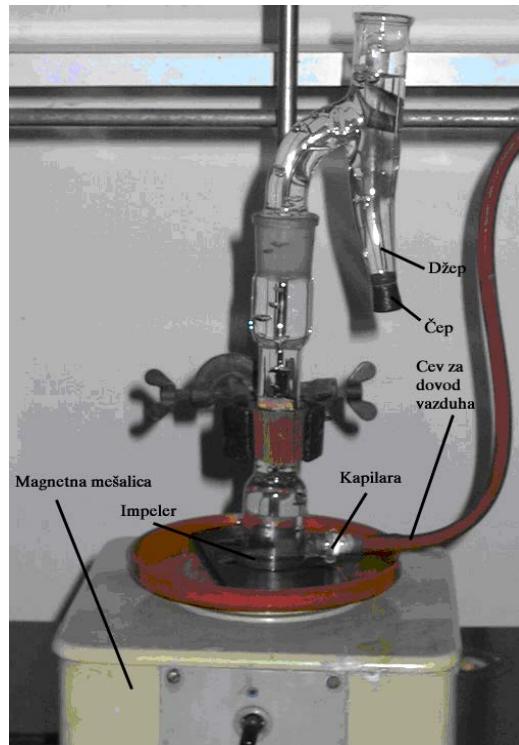
Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

прецизношћу може се утврдити утицај различитих фактора на флотабилност минерала. Флотабилност се испитује у функцији различитих параметара као што су: концентрација колектора, крупноћа зрна, крупноћа ваздушних мехурића, количина ваздуха, pH пулпе, време флотирања и сл. Током испитивања у ћелији за беспено флотирање, опити флотирања извођени су у функцији времена при различитим крупноћама полазних узорака и при различитим концентрацијама колектора калијум бутил ксантата (KBX). На овај начин утврђена је кинетика флотирања минерала галенита по класама крупноће што је и био предмет испитивања. Ова метода омогућује рад са узорцима мале масе (1-3 g) и обезбеђује високу репродуктивност добијених резултата.

У овој докторској дисертацији, за фундаментална испитивања флотабилности минерала тј. за утврђивање кинетике флотирања галенита коришћена је апаратура приказана на сликама 44 и 45. Опити су рађени на узорцима галенита масе 1g.



Слика 44. Апаратура за извођење опита флотирања галенита



Слика 45. *Livshits*-ова ћелија за беспено флотирање галенита

Апаратура се састоји од *Livshits*-ове стаклене ћелије, монтиране на магнетну мешалицу. За снабдевање ћелије ваздухом монтиран је систем стаклених судова који су повезани гуменим цревима и по принципу спојених судова обезбеђује се доток ваздуха у ћелију. Да би се обезбедио континуиран доток ваздуха у ћелију и уједначена крупноћа ваздушних мехурића, на самом улазу у ћелију постављена је капилара која равномерно пропушта ваздух, обезбеђујући аерацију пулпе. За мешање пулпе и подизање узорка у сужени део ћелије, користи се импелер који покреће магнетна мешалица. Мешалица има могућност промене броја обртаја у зависности од потребне брзине мешања. Број обртаја се повећава све док се целокупни узорак не подигне у сужени део ћелије. Исфлотирани производ скупља се у "цепу" флотацијске ћелије и празни се отварањем гуменог чепа. Неисфлотирани део узорка остаје у ћелији. Након завршеног опита, врши се филтрирање, сушење и мерење добијених производа. На основу измерених маса израчунава се масени удео исфлотираног производа у односу на почетну количину узорка (1 g).

Процес флотирања у ћелији за беспено флотирање започиње фазом кондиционирања која је у нашем случају трајала 3 минута. У тој фази, током свих опита флотирања, додавали смо 20 ml воденог раствора колектора одређене концентрације и регулисане pH вредности. Након истека времена кондиционирања додаван је остатак раствора до 100 ml, укључиван је довод ваздуха и потом је започињао процес флотирања који је трајао 10 минута. Након истека времена у трајању од 1 минута, без искључења магнетне мешалице, отворан је "цеп" и пражњен исфлотирани производ тј. издвајан је концентрат. Потом је "цеп" затворан, додавана је нова количина раствора колектора до исте запремине (100 ml). На овај начин обезбеђен је континуитет процеса флотирања уз могућност издвајања концентрата након истека одређених временских интервала, тј. испитивана је кинетика флотирања. Поступак је понављан, а интервали времена током којих су издвајани концентрати били су  $t = 1, 3, 5$  и 10 минута. Испитивање кинетике флотирања вршено је при различитим концентрацијама колектора KBX и то: 0,2 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l и 10 mg/l. Исти

---

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

поступак примењиван је на свакој класи крупноће која је била предмет испитивања у овој докторској дисертацији.

Овакав поступак извођења опита флотирања у ћелијама за беспено флотирање, са издвајањем концентрата по истеку одређених временских интервала, веома је прецизан и даје репродуктивне резултате, али је исто тако и захтеван за истраживаче јер се ради са веома малим масама узорка што захтева и велику прецизност при раду.

### 8.2 *Метода "Beaker decantation "*

Једна од метода за одређивање гранулометријског састава ситних класа је метода „*Beaker decantation*“. Процес класирања изводи се у стакленом пехару у води при чему је максималана маса узорка до 100 g. Ова метода класирања заснива се на коначној брзини падања зрна одабраног минерала према чијој густини се израчунава брзина седиментације. На основу висине пулпе у пехару израчунава се потребно време седиментације одређене класе крупноће. Коначна брзина падања израчунава се по следећој формулам:

$$v_o = 545 \times (\rho_m - \rho_f) \times d^2 \quad (70)$$

где је:

$v_o$  - коначна брзина падања сферне честице, [cm s<sup>-1</sup>];

$\rho_m$  - густина чврсте фазе - минерала, [g cm<sup>-3</sup>];

$\rho_f$  - густина флуида - течности, [g cm<sup>-3</sup>];

d - пречник сферног зрна, [cm].

Потребно време седиментације је:

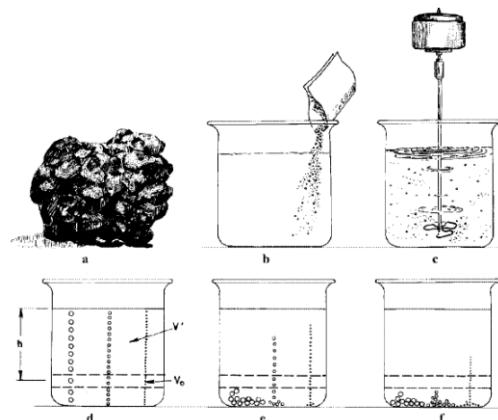
$$t = \left( \frac{h_1}{v_o} \right) \times 1,05 \quad (71)$$

где је:

$t$  - време седиментације, [s];

$h_1$  - висина стуба течности у чаши, [cm].

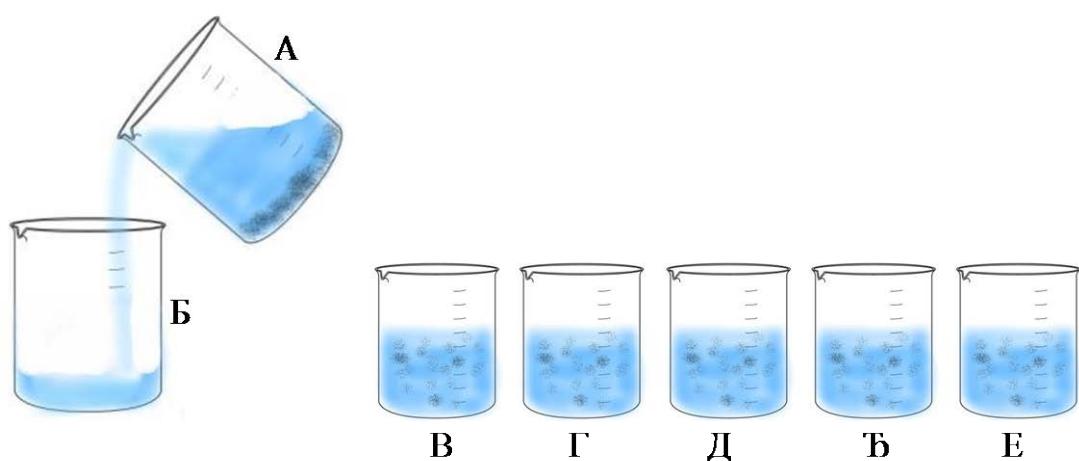
Поступак припреме узорка и извођење анализе приказано је на слици 46.



Слика 46. Извођење анализе "Beaker decantation", (Tomanec, 2000)

Легенда: а-узорак; б-квашење; с-хомогенизација; д-стуб хомогенизиране  
суспензије висине ( $h$ ); брзина падања ( $v'$ ) и зона коначне брзине падања  
( $v_0$ ); е-илустрација брзине седиментирања зрна различите крупноће;  
ф-зрна ситнијих класа крупноће у талогу.

Процес класирања изводи се у два пехара запремине од по 2 л (ознаке А и Б) и пет или више пехара запремине од по 1 л (ознаке В, Г, Д, Ђ и Е).



Слика 47. Пехари за извођење анализе

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Анализа започиње издавањем најкрупније класе тако што се у моменту истека израчунатог времена, суспензија одлива из пехара А у пехар Б (слика 47).

Потом се из пехара В додаје вода преко талога у пехару А, измери се нова висина и израчуна ново време, за исту класу крупноће. Након истека новог времена суспензија се одлије у празана пехар В. Поступак се понавља са осталим пехарима Г, Д, Ђ, Е.... док се не добије бистар водени стуб у пехару А. Тако смо добили дефинитивну класу крупноће као талог у пехару А и суспензију ситнијих класа у осталим пехарима (Tomanec, 2000). Након тога, процес се наставља тако што се за следећу класу крупноће израчунава брзина таложења и време седиментације зрна пречника  $\frac{d}{\sqrt{2}}$  и процес се понавља све док се не добије комплетан гранулометријски састав испитиваног узорка. Предност ове методе је у томе што се током класирања физички могу издвојити тражене класе крупноће, што је и био циљ, јер је требало да се на тачно одређеним класама раде опити флотирања. У овом случају, за узорак минерала галенита локалитета „Рудник“ добијени су следећи параметри који су приказани у табели 1.

Табела 1. Параметри одређивања гранулометријског састава галенита методом "Beaker decantation"

Коначна брзина падања зрна	$v_o = 2,58248 \text{ mm/s}$	$v_o = 1,27884 \text{ mm/s}$	$v_o = 0,31971 \text{ mm/s}$
Границни пречник	$d = 0,023 \text{ mm}$	$d = 0,018 \text{ mm}$	$d = 0,009 \text{ mm}$
$h_1 = 170 \text{ mm}$	$t_{170} = 69,11961 \text{ s}$	$t_{170} = 139,57962 \text{ s}$	$t_{170} = 558,31848 \text{ s}$
$h_2 = 130 \text{ mm}$	$t_{130} = 52,85617 \text{ s}$	$t_{130} = 106,73736 \text{ s}$	$t_{130} = 426,94942 \text{ s}$

## **9 Узорци за испитивања**

Испитивања у оквиру докторске дисертације "Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања" подељена су у два дела.

У првом делу лабораторијских испитивања опити су рађени на узорцима минерала галенита лежишта „Рудник“. Из свеже миниране руде ручно су одабрани комади руде крупноће око 100 mm у којима је био изузетно повећан

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

садржај галенита. Узорци су допремљени на Катедру за припрему минералних сировина Рударско-геолошког факултета у Београду. Пажљивим уситњавањем и ручним одабирањем (уз помоћ лупе) издвојена су зрна минерала галенита крупноће 1-2 милиметра (слика 48).



Слика 48. Узорци минерала галенита

Квалитет изабраних зрна провераван је микроскопски у Лабораторији за припрему минералних сировина, одељење Методе испитивања минералних сировина и хемијском анализом на 8 узетих узорака (табела 2). Након ручно одабраних зрна и провере квалитета, извршена је њихова обрада уситњавањем и класирањем. Резултати хемијске анализе узорка галенита приказани су у табели 2.

Табела 2. Делимична хемијска анализа узорака минерала галенита

Елемент	Редни број узорка								Средња вредност, [%]
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Pb, [%]	81,60	80,42	82,19	89,88	89,35	89,93	82,94	90,28	85,82
S, [%]	3,38	2,19	4,03	10,12	10,65	10,07	4,21	9,72	6,80
Mo, [%]	15,02	17,39	13,78	-	-	-	12,85	-	

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Према резултатима хемијске анализе минерала галенита види се да је средња вредност садржаја олова око 85,82 % што је блиско теоријској вредности (86,6 %). Садржај сумпора је од 9,72 % до 10,65 % у узорцима који немају молибден. Као изоморфна примеса у галениту јавља се молибден чији садржај иде и до 17,39 %. У тим узорцима садржај сумпора је далеко нижи од стехиометријског и износи 2,19 % S до 4,21 % S. На основу хемијског састава узорака галенита, који су коришћени током испитивања у овој докторској дисертацији, може се рећи да је чистоћа узорака на веома задовољавајућем нивоу.

Издвојена зрна минерала галенита уситњена су у ахатном авану до крупноће 100% –38 μm. Потом је узорак класиран методом "Beaker decantation" на четири класе крупноће и то: –38+23 μm, –23+18 μm, –18+9 μm и –9+0 μm. На добијеним класама крупноће изведени су опити флотирања у ћелији за беспено флотирање типа "Livshits".

У другом делу ове докторске дисертације приказани су резултати *снимања* процеса флотирања у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“. Циљ ових снимања био је да се испрати и анализира флотабилност минерала олова по класма крупноће у погонским условима флотирања. Праћење и анализа вршена је утврђивањем расподеле метала по класама крупноће у улазној руди, концентрату олова и отоку олова. Снимање је обављено при "убичајеној" финоћи млевења, каква се остварује у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ (60% класе –74 μm). Такође, снимања расподеле метала по класама крупноће обављена су и при нешто "грубљем" млевењу (50% класе –74 μm) као и при нешто "финијем" млевењу (66% класе –74 μm).

Током снимања узети су узорци за одређивање садржаја и расподеле метала по класама крупноће. Узорци улаза у циклусу флотирања минерала олова узети су на преливу класификатора засецањем млаза пулпе. Узорци концентрата олова узети су на машини дефинитивног пречишћавања, такође засецањем млаза пулпе код аутоматског узимача узорака. Узорци отока олова узети су на крају циклуса флотирања минерала олова засецањем млаза пулпе на цеви код узимача узорака. Узорковање је обављано на сваких 30 минута у трајању од 4 сата. На тај

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

начин су узети узорци улазне руде, масе од око 8 kg чврсте фазе, око 1 kg концентрата олова и око 2 kg отока олова. Узорци су допремљени на Катедру за припрему минералних сировина Рударско-геолошког факултета у Београду и подвргнути су мокром просејавању на серији сита *Tyler* до класе крупноће –38+0 µm. Даље класирање обављено је методом "*Beaker decantation*", тј. седиментацијом су издвојене класе крупноће које одговарају израчунатој коначној брзини падања зрна крупноће која одговара датој класи.

На овај начин добијене су класе крупноће –38+23 µm, –23+18 µm, –18+9 µm и –9+0 µm. Свака од ових класа крупноће подвргнута је хемијској анализи на садржај олова. На основу добијених резултата направљена је расподела метала по класама крупноће у овим производима и ти резултати приказани су у посебном поглављу ове докторске дисертације.

## **10 Процедура извођења опита флотирања**

У овом делу докторске дисертације приказани су поступци и услови извођења опита флотирања на узорцима минерала галенита. Опити су рађени у Лабораторији за научно-истраживачки рад Катедре за припрему минералних сировина Рударско-геолошког факултета у Београду. Обрада узорака узетих током снимања у погону урађена је у лабораторији предузећа „Рудник и флотација“ "Рудник" д.о.о.. Такође, све хемијске анализе на производима флотацијске концентрације урађене су у истој хемијској лабораторији.

### **10.1 Опити флотирања минерала галенита**

Опити флотирања, као што је већ речено, извођени су на узорцима масе 1 g при чему су издвајани концентрати у функцији времена флотирања  $t = 1, 3, 5$  и 10 минута. Опити су подељени у четири серије при чему је серија дефинисана класом крупноће. Тако имамо серију I која се односи на класу крупноће –38+23 µm, затим серију II која се односи на класу крупноће –23+18 µm, серију III за

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

класу  $-18+9 \text{ }\mu\text{m}$  и коначно серију IV за класу крупноће  $-9+0 \text{ }\mu\text{m}$ . У свим опитима време кондиционирања износило је 3 минута при константном броју обртаја магнетне мешалице. Такође, pH вредност пулпе је била иста и износила је 8,6 као што је и у флотацијском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“. Опити флотирања су извођени са константном количином ваздуха од 100 ml/min при константном броју обртаја магнетне мешалице.

Испитивања су вршена у функцији концентрације колектора (КВХ) и то 0,2 mg/l, 0,5 mg/l, 1 mg/l и 10 mg/l у свакој серији испитивања тј. на свакој класи крупноће. На овај начин утврђена је кинетика флотирања минерала галенита лежишта „Рудник“ по класама крупноће што је и био циљ ове докторске дисертације.

Поступак извођења сваког опита, посебно за сваку серију, приказани су у наредном тексту ове докторске дисертације, а скупни резултати испитивања приказани су и коментарисани у поглављу "Приказ и дискусија резултата".

### **10.2 Снимања у погону**

У оквиру ове докторске дисертације, као што је речено, вршена су снимања у постројењу за флотацијску концентрацију предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“. Упоредна анализа тих резултата са резултатима фундаменталних испитивања, дала је могућност да се објасни утицај различитих класа крупноће минерала галенита на успешност процеса флотирања овог минерала у индустријским условима. На овај начин смо "повезали" резултате научно-истраживачког рада са практичним проблемима, што овој докторској дисертацији даје посебан значај.

## **11 Приказ и дискусија резултата**

У наредним поглављима приказани су и коментарисани сви резултати добијени током испитивања у оквиру ове докторске дисертације.

На почетку су дати резултати појединачних опита флотирања који приказују кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а (Lazić, 2002). Приказани су коефицијенти криволинијске корелације и стандардно одступање између експериментално добијених вредности и израчунатих вредности по поменутим моделима. Извршена је оцена поменутих модела са становишта прецизности апроксимације експерименталних резултата у целом испитиваном интервалу времена флотирања.

Потом, дати су резултати лабораторијских испитивања утицаја крупноће минерала галенита на кинетику флотирања. Такође, приказане су и константе брзине флотирања минерала галенита у функцији крупноће при различitim концентрацијама колектора. У овом поглављу приказана је и промена флотацијског искоришћења минерала галенита у зависности од времена флотирања различитих класа крупноће при једној датој концентрацији колектора (KBX) као и промену флотацијског искоришћења у функцији времена сваке понаособ од испитиваних класа крупноће при различitim концентрацијама колектора (KBX). У осврту на резултате зависности флотацијског искоришћења минерала галенита испитиваних класа крупноће у функцији времена флотирања и концентрације колектора даје се анализа добијених резултата и предлог мера за превазилажење негативних ефеката преуситњавања галенита током млевења.

Ови предлози поред научног имају и велики практични значај јер указују на начине којима се могу поправити технолошки показатељи рада флотације предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“. На крају, дати су резултати снимања производа флотирања у флотацији при различitim финочама млевења улазне руде у процес флотацијске концентрације.

## **11.1 Резултати појединачних опита флотирања**

У овом поглављу приказани су резултати појединачних опита флотирања за сваку испитивану класу крупноће и при свакој испитиваној концентрацији колектора.

**Серија I - опит 1 (класа крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$ ; KBX  $0,2 \text{ mg/l}$ )**

Табела 3. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a i Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	21,11	14,20	19,26	17,03	47,81	3,43	16,69
3	39,87	36,83	40,09	39,89	9,26	0,05	0,00
5	53,88	53,49	55,54	56,29	0,15	2,77	5,83
10	79,27	78,37	78,91	78,36	0,81	0,13	0,84

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,986 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 3,41$$

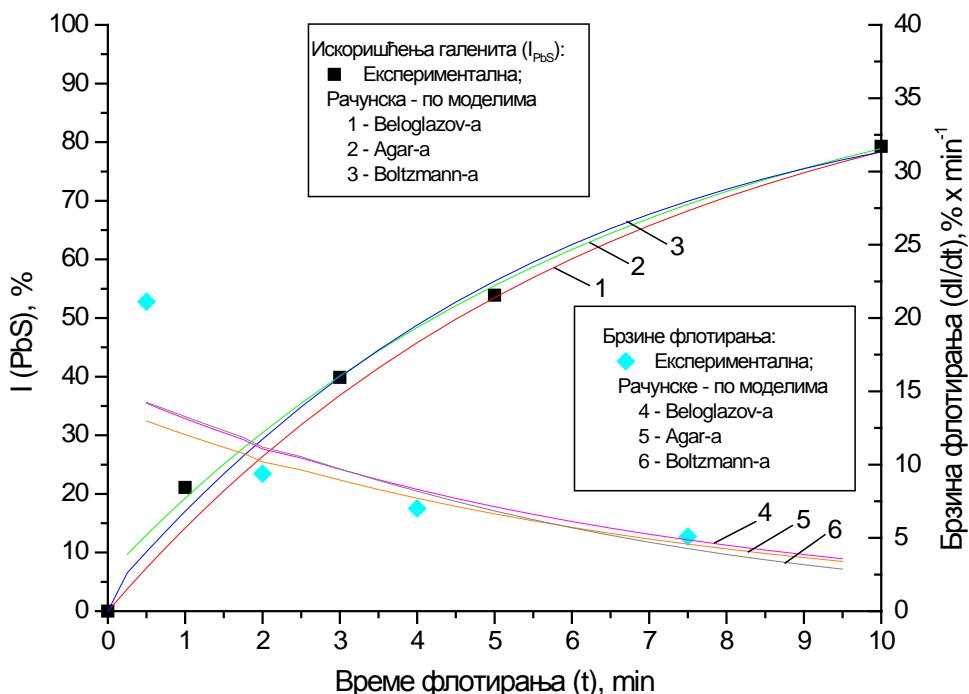
$$r_{\text{Agar}} = 0,998 \quad S_{\text{Agar}} = 1,13$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,995 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 2,16$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,15 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,15(t+0,43)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{90,81 (1 - e^{-0,21 \cdot t})}{1 + 0,23 e^{-0,21 \cdot t}}$$



Слика 49. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  при концентрацији колектора (KBX)  $0,2 \text{ mg/l}$

**Серија I - опит 2 (класа крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$ ; KBX 0,5 mg/l)**

Табела 4. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a i Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	25,61	15,07	29,07	22,30	110,99	11,95	10,94
3	48,78	38,75	47,64	49,70	100,61	1,29	0,84
5	63,41	55,82	61,35	65,41	57,54	4,23	4,00
10	81,37	80,49	81,91	80,26	0,78	0,29	1,24

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,93508 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 7,35$$

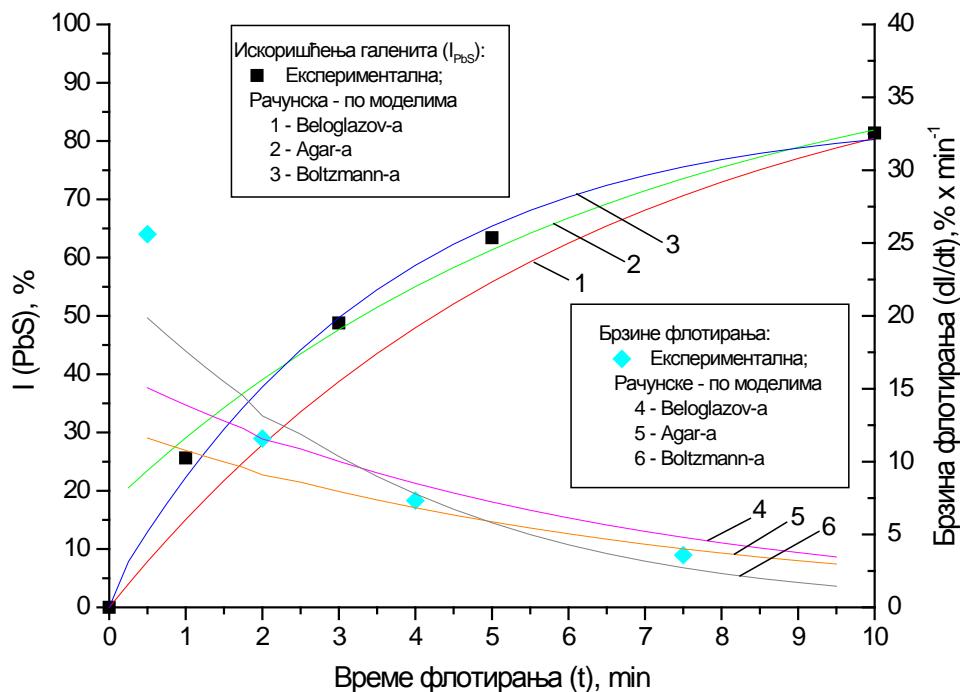
$$r_{\text{Agar}} = 0,99586 \quad S_{\text{Agar}} = 1,89$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99603 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,84$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,16t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,15(t+1,26)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{84,18 (1 - e^{-0,32t})}{1 + 0,17e^{-0,32t}}$$



Слика 50. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  при концентрацији колектора (KBX) 0,5 mg/l

**Серија I - опит 3 (класа крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$ ; KBX 1,0 mg/l)**

Табела 5. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a i Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	27,71	15,79	31,97	24,60	142,20	18,17	9,66
3	53,01	40,27	50,41	53,21	162,21	6,75	0,04
5	65,06	57,64	63,85	68,45	55,03	1,46	11,47
10	83,15	82,06	83,60	81,40	1,19	0,20	3,05

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,91213 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 8,49$$

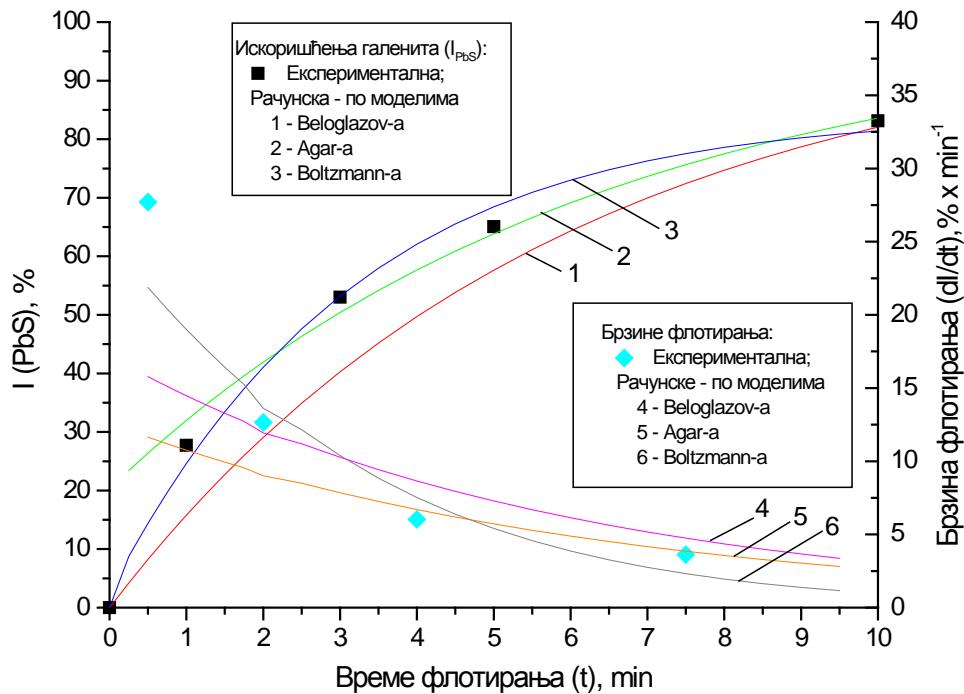
$$r_{\text{Agar}} = 0,99379 \quad S_{\text{Agar}} = 2,31$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99434 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 2,20$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,17 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,16(t+1,44)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{84,19 (1 - e^{-0,35 \cdot t})}{1 + 0,14 e^{-0,35 \cdot t}}$$



Слика 51. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  при концентрацији колектора (KBX) 1,0 mg/l

**Серија I - опит 4 (класа крупноће –38+23 μm; KBX 10,0 mg/l)**

Табела 6. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а i Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	28,09	19,51	29,22	24,64	73,67	1,29	11,92
3	53,93	47,85	53,38	54,81	37,00	0,30	0,77
5	69,66	66,21	69,29	71,94	11,90	0,13	5,18
10	89,10	88,58	89,19	87,85	0,27	0,01	1,55

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,97586 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 4,96$$

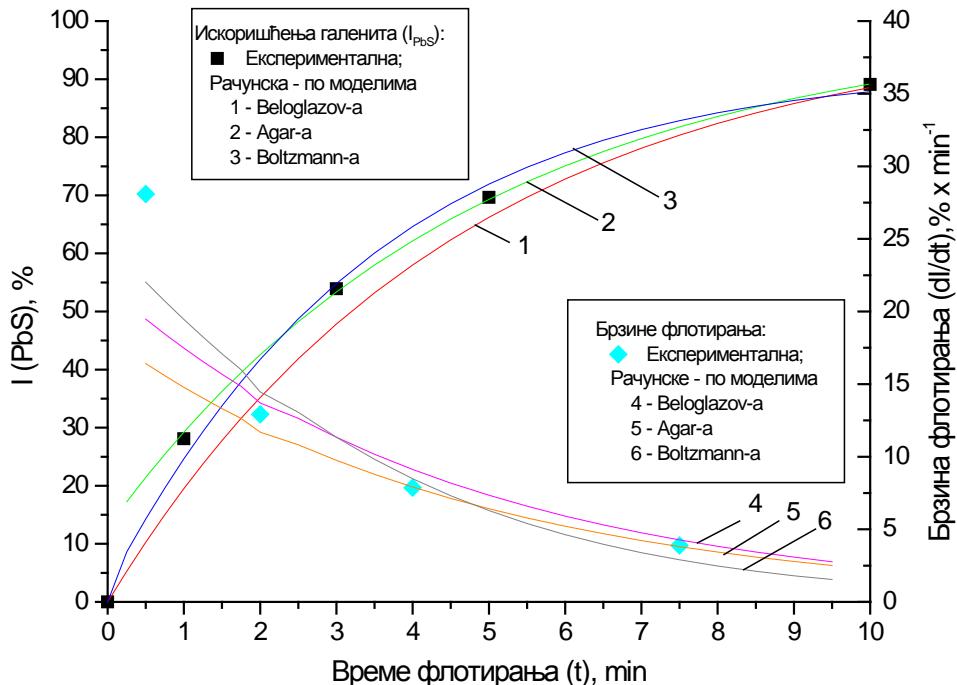
$$r_{\text{Agar}} = 0,99966 \quad S_{\text{Agar}} = 0,59$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99622 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,97$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,22 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,21(t+0,66)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{91,91 (1 - e^{-0,32 \cdot t})}{1 + 0,17 e^{-0,32 \cdot t}}$$



Слика 52. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –38+23 μm при концентрацији колектора (KBX) 10,0 mg/l

**Серија II - опит 1 (класа крупноће –23+18 μm; KBX 0,2 mg/l)**

Табела 7. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	16,28	9,35	17,48	13,52	47,98	1,45	7,59
3	32,56	25,52	31,37	32,01	49,60	1,41	0,30
5	43,02	38,80	42,92	45,27	17,82	0,01	5,06
10	63,83	62,54	63,99	63,06	1,65	0,03	0,60

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,95828 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 4,84$$

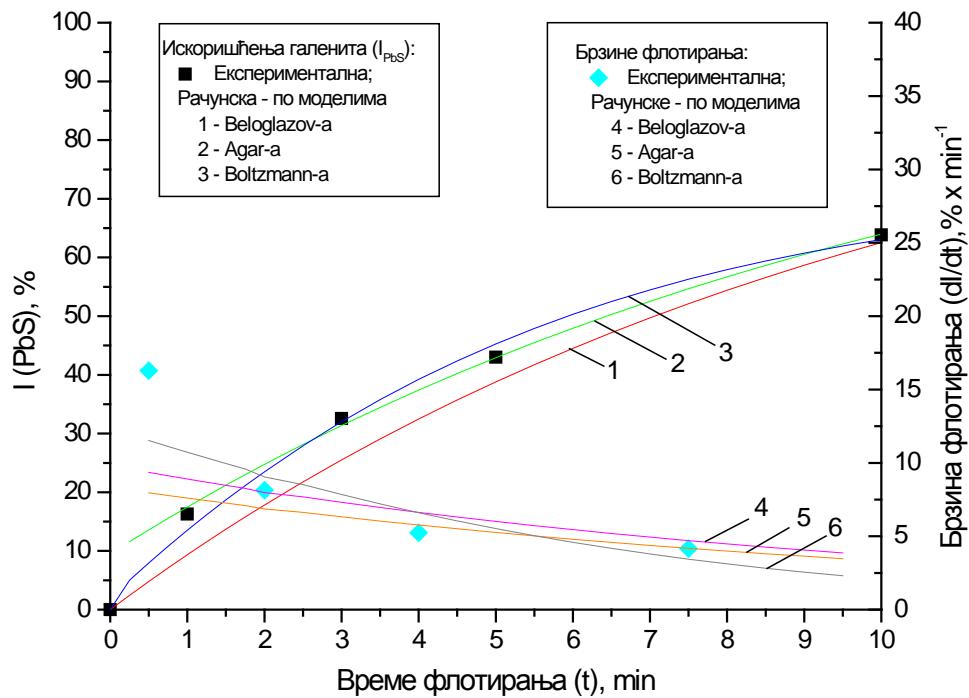
$$r_{\text{Agar}} = 0,99899 \quad S_{\text{Agar}} = 0,76$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99526 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,65$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,10t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,09(t+1,09)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{73,01 (1 - e^{-0,22t})}{1 + 0,24e^{-0,22t}}$$



Слика 53. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –23+18 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,2 mg/l

**Серија II - опит 2 (класа крупноће –23+18 μm; KBX 0,5 mg/l)**

Табела 8. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	19,15	10,42	21,94	16,29	76,27	7,77	8,17
3	37,23	28,11	36,23	37,72	83,22	1,00	0,24
5	50,00	42,31	47,91	51,55	59,21	4,37	2,40
10	67,89	66,71	68,58	67,16	1,39	0,48	0,53

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,92741 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 6,63$$

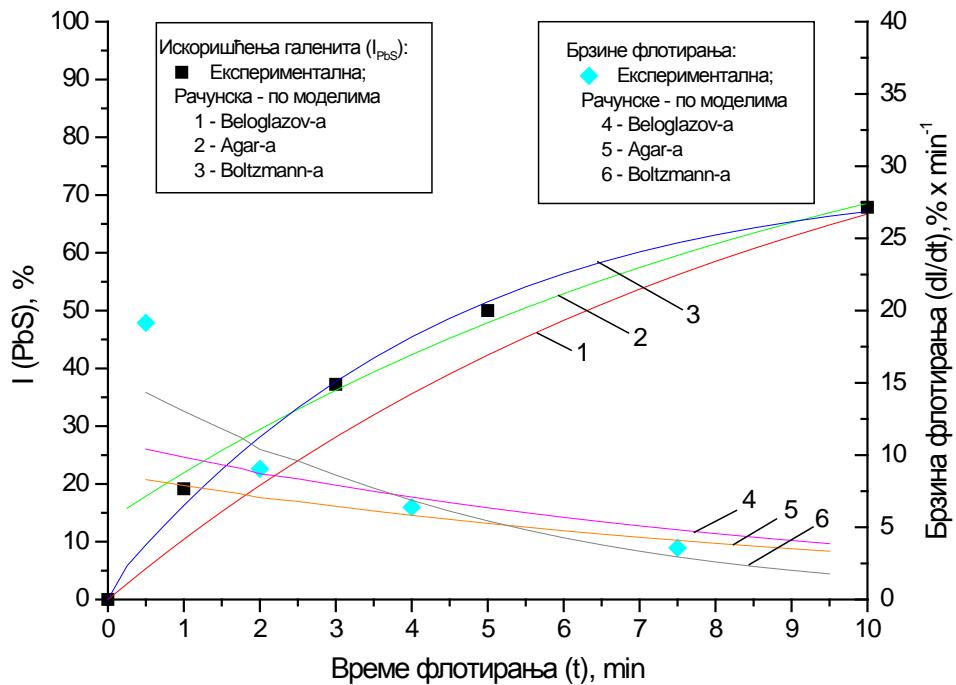
$$r_{\text{Agar}} = 0,99566 \quad S_{\text{Agar}} = 1,65$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99639 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,51$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,11 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,10(t+1,45)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{73,10 (1 - e^{-0,27 \cdot t})}{1 + 0,20e^{-0,27 \cdot t}}$$



Слика 54. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –23+18 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,5 mg/l

**Серија II - опит 3 (класа крупноће –23+18 μm; KBX 1,0 mg/l)**

Табела 9. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	20,47	10,90	22,00	16,73	91,60	2,33	14,02
3	37,78	29,26	37,00	38,14	72,54	0,60	0,13
5	50,00	43,84	49,12	52,26	37,92	0,77	5,09
10	69,86	68,46	70,18	68,88	1,95	0,10	0,97

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,93463 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 6,39$$

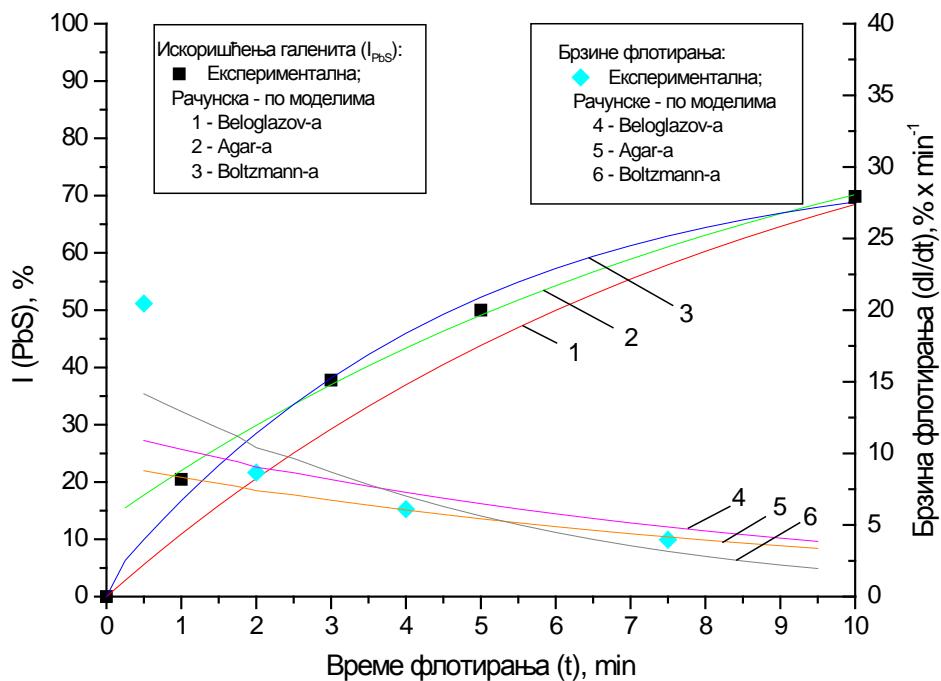
$$r_{\text{Agar}} = 0,99882 \quad S_{\text{Agar}} = 0,87$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99372 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 2,01$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,12 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,11(t+1,33)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{75,89 (1 - e^{-0,25 \cdot t})}{1 + 0,19 e^{-0,25 \cdot t}}$$



Слика 55. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –23+18 μm при концентрацији колектора (KBX) 1,0 mg/l

**Серија II - опит 4 (класа крупноће –23+18 μm; KBX 10,0 mg/l)**

Табела 10. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a и Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	a	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	22,83	14,79	22,62	18,95	64,58	0,04	15,08
3	43,48	38,14	43,12	43,67	28,51	0,13	0,04
5	57,61	55,09	58,19	60,11	6,35	0,34	6,27
10	80,72	79,83	80,63	79,67	0,79	0,01	1,10

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,97691 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 4,48$$

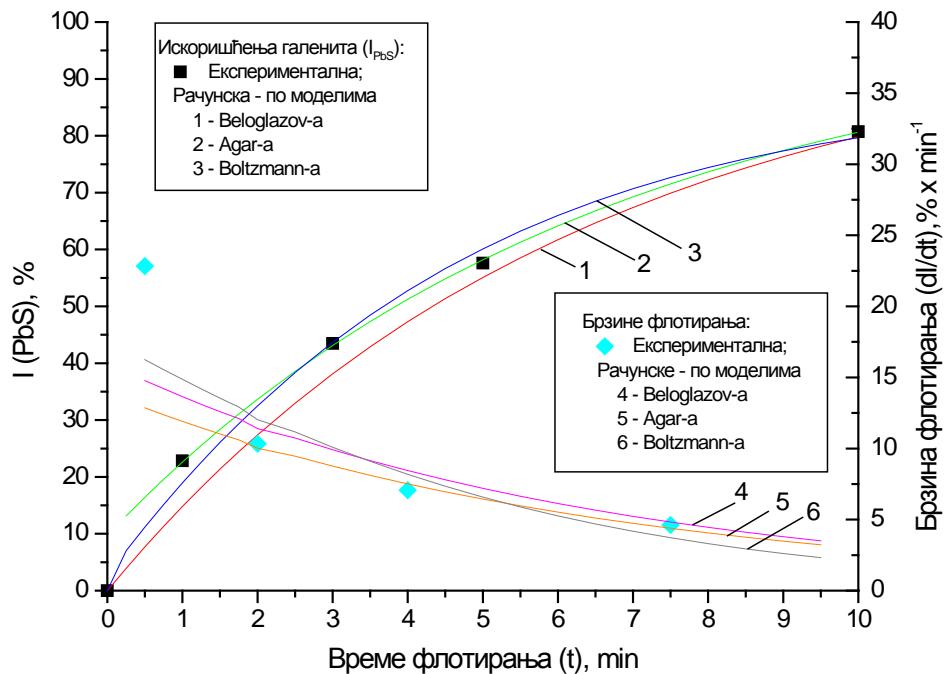
$$r_{\text{Agar}} = 0,99988 \quad S_{\text{Agar}} = 0,32$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99487 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 2,12$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,16 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,15(t+0,67)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{88,06 (1 - e^{-0,25 \cdot t})}{1 + 0,20e^{-0,25 \cdot t}}$$



Слика 56. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –23+18 μm при концентрацији колектора (KBX) 10,0 mg/l

**Серија III - опит 1 (класа крупноће –18+9 μm; KBX 0,2 mg/l)**

Табела 11. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	10,23	6,02	10,93	8,63	17,71	0,49	2,55
3	21,59	17,00	20,79	21,09	21,09	0,64	0,25
5	29,55	26,69	29,56	30,87	8,17	0,00	1,74
10	47,35	46,26	47,47	46,98	1,19	0,01	0,13

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,97123 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 3,10$$

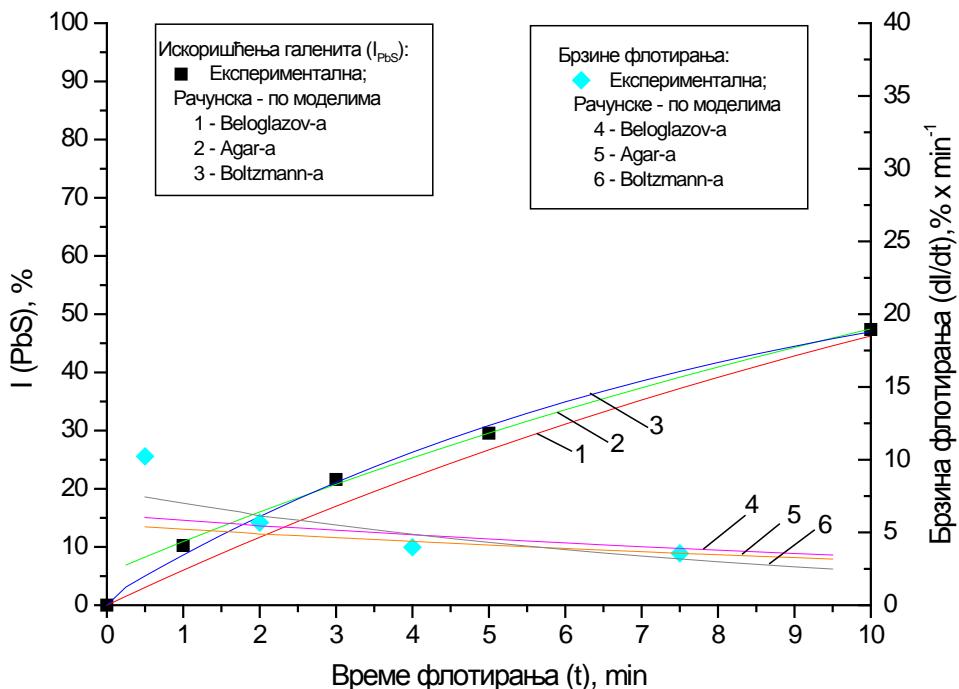
$$r_{\text{Agar}} = 0,99933 \quad S_{\text{Agar}} = 0,48$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99724 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 0,97$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,06 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,06(t+0,97)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{65,58 (1 - e^{-0,13 \cdot t})}{1 + 0,03e^{-0,13 \cdot t}}$$



Слика 57. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –18+9 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,2 mg/l

**Серија III - опит 2 (класа крупноће –18+9 μm; KBX 0,5 mg/l)**

Табела 12. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (Експер.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(а-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	12,55	7,16	16,20	11,77	29,04	13,33	0,62
3	27,77	19,98	26,82	28,51	60,68	0,91	0,55
5	39,71	31,03	36,09	39,62	75,34	13,12	0,01
10	53,11	52,43	54,45	53,08	0,46	1,79	0,00

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,91956 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 5,75$$

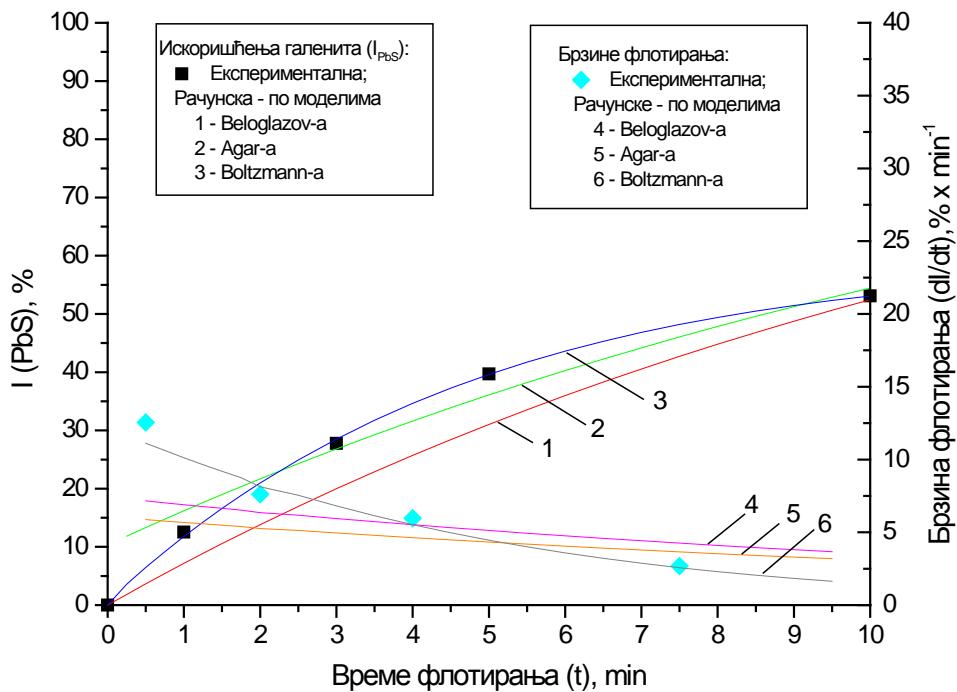
$$r_{\text{Agar}} = 0,98631 \quad S_{\text{Agar}} = 2,41$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99945 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 0,48$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,07 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,07(t+1,61)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{59,35 (1 - e^{-0,23 \cdot t})}{1 + 0,13e^{-0,23 \cdot t}}$$



Слика 58. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –18+9 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,5 mg/l

**Серија III - опит 3 (класа крупноће –18+9 μm; KBX 1,0 mg/l)**

Табела 13. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	17,07	8,99	22,07	15,65	65,29	25,01	2,01
3	36,59	24,62	34,16	36,45	143,33	5,93	0,02
5	47,56	37,56	44,37	49,00	99,96	10,20	2,06
10	62,20	61,02	63,49	61,58	1,40	1,67	0,38

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,87787 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 7,87$$

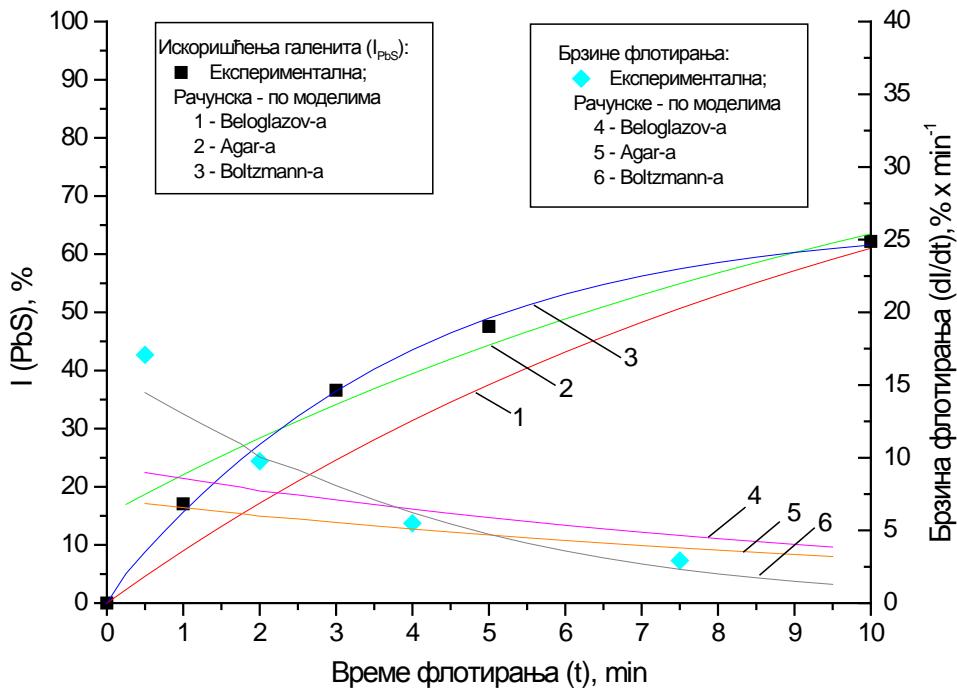
$$r_{\text{Agar}} = 0,98403 \quad S_{\text{Agar}} = 2,93$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99834 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 0,95$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left( 1 - e^{-0,09 \cdot t} \right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[ 1 - e^{-0,08(t+1,96)} \right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{65,26 (1 - e^{-0,30 \cdot t})}{1 + 0,22e^{-0,30 \cdot t}}$$



Слика 59. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –18+9 μm при концентрацији колектора (KBX) 1,0 mg/l

**Серија III - опит 4 (класа крупноће –18+9 μm; KBX 10,0 mg/l)**

Табела 14. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a i Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	a	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	20,93	11,20	25,62	18,59	94,64	21,95	5,46
3	41,86	29,98	39,99	42,30	141,12	3,50	0,19
5	54,65	44,79	51,59	56,24	97,25	9,39	2,53
10	70,65	69,52	71,70	69,84	1,28	1,09	0,65

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,89484 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 8,18$$

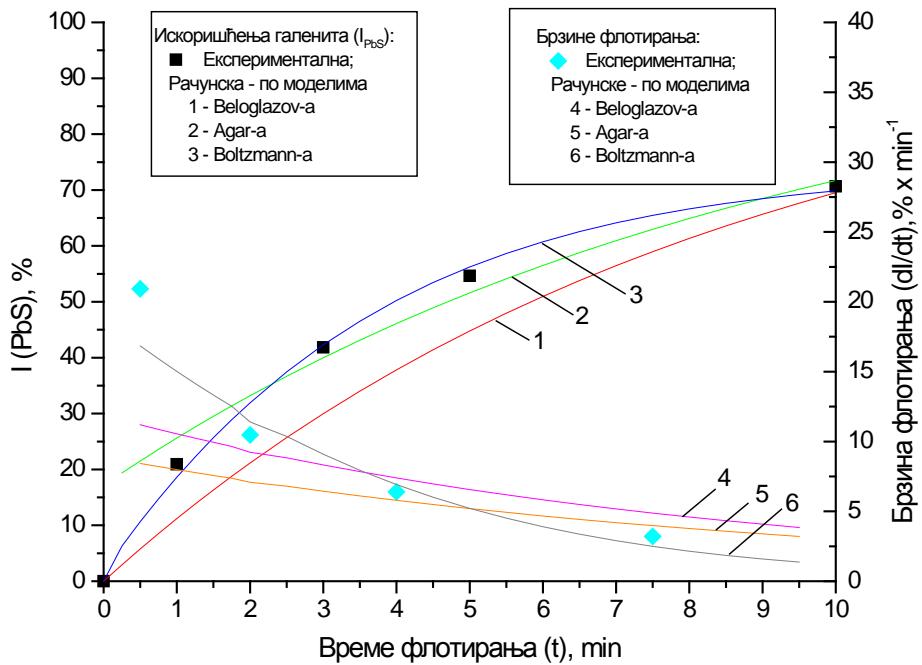
$$r_{\text{Agar}} = 0,98923 \quad S_{\text{Agar}} = 2,68$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99736 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,33$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,12 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,11(t+1,76)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{73,63 (1 - e^{-0,31 \cdot t})}{1 + 0,19 e^{-0,31 \cdot t}}$$



Слика 60. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –18+9 μm при концентрацији колектора (KBX) 10,0 mg/l

**Серија IV - опит 1 (класа крупноће –9+0 μm; KBX 0,2 mg/l)**

Табела 15. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a и Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	8,82	5,34	6,47	6,17	12,10	5,54	7,02
3	11,88	15,19	16,06	17,14	10,92	17,45	27,68
5	26,31	24,00	24,66	26,01	5,31	2,71	0,09
10	42,57	42,25	42,52	41,12	0,10	0,00	2,10

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,98201 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 2,38$$

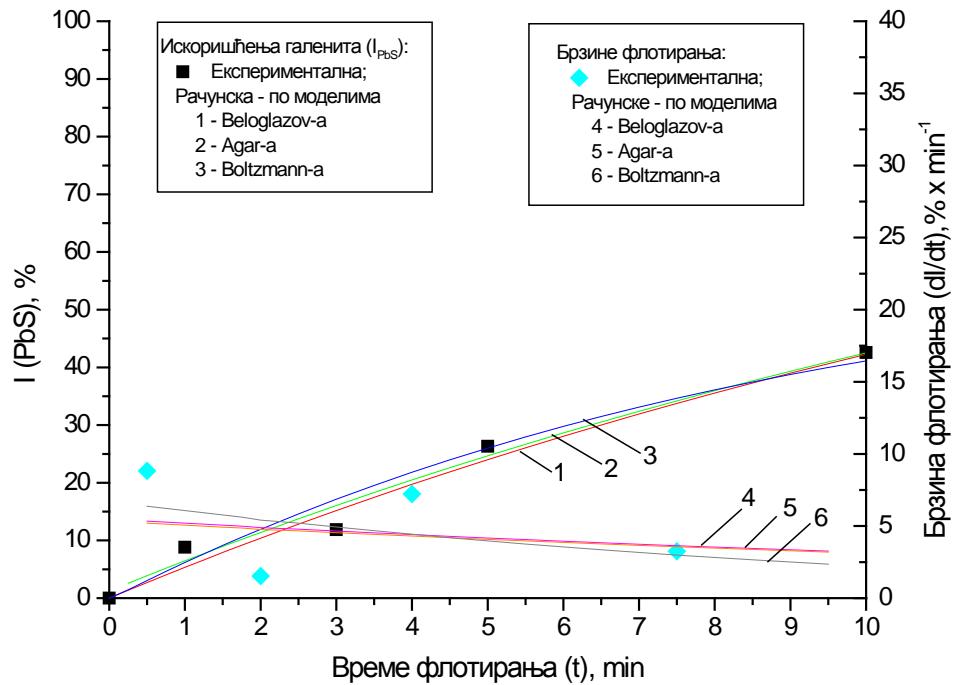
$$r_{\text{Agar}} = 0,98376 \quad S_{\text{Agar}} = 2,27$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,97659 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 2,72$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,05 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,05(t+0,24)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{58,98 (1 - e^{-0,13 \cdot t})}{1 + 0,14e^{-0,13 \cdot t}}$$



Слика 61. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –9+0 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,2 mg/l

**Серија IV- опит 2 (класа крупноће -9+0 μm; KBX 0,5 mg/l)**

Табела 16. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-a, Agar-a и Boltzmann-a

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	a	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	10,45	6,70	15,01	10,28	14,10	20,82	0,03
3	26,59	18,77	25,11	26,84	61,13	2,18	0,06
5	38,24	29,28	34,01	38,08	80,21	17,85	0,03
10	50,25	49,99	51,91	50,28	0,07	2,75	0,00

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,92076 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 5,58$$

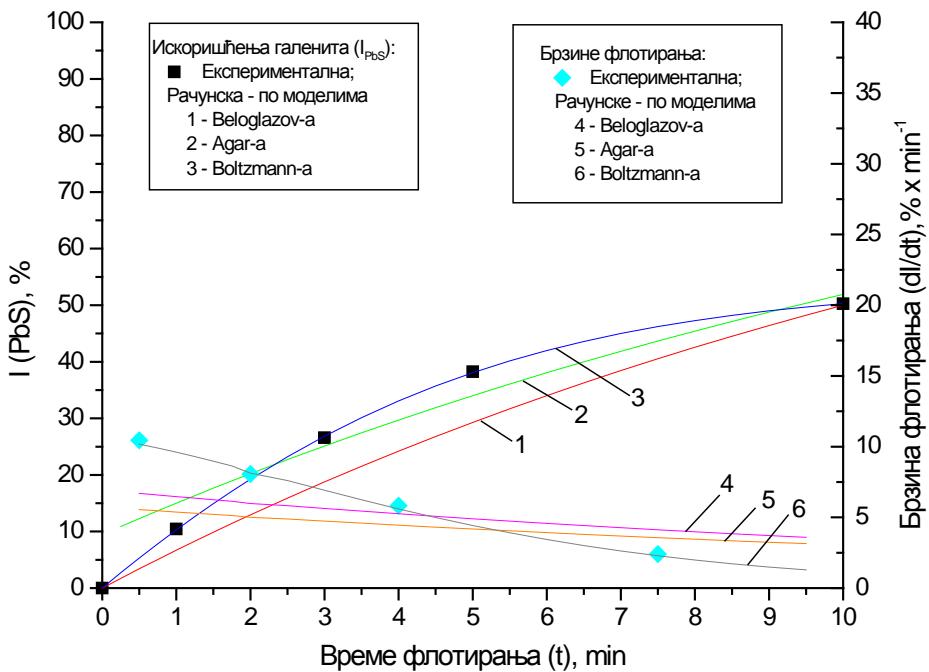
$$r_{\text{Agar}} = 0,97843 \quad S_{\text{Agar}} = 2,95$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99994 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 0,16$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,07 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,06(t+1,57)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{53,89 (1 - e^{-0,31 \cdot t})}{1 + 0,58e^{-0,31 \cdot t}}$$



Слика 62. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће -9+0 μm при концентрацији колектора (KBX) 0,5 mg/l

**Серија IV - опит 3 (класа крупноће –9+0 μm; KBX 1,0 mg/l)**

Табела 17. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	11,46	8,84	15,40	11,41	6,84	15,55	0,00
3	29,41	24,26	29,02	30,32	26,57	0,15	0,83
5	44,71	37,06	40,45	43,79	58,51	18,16	0,85
10	60,26	60,39	61,60	60,50	0,02	1,80	0,06

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,96932 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 4,29$$

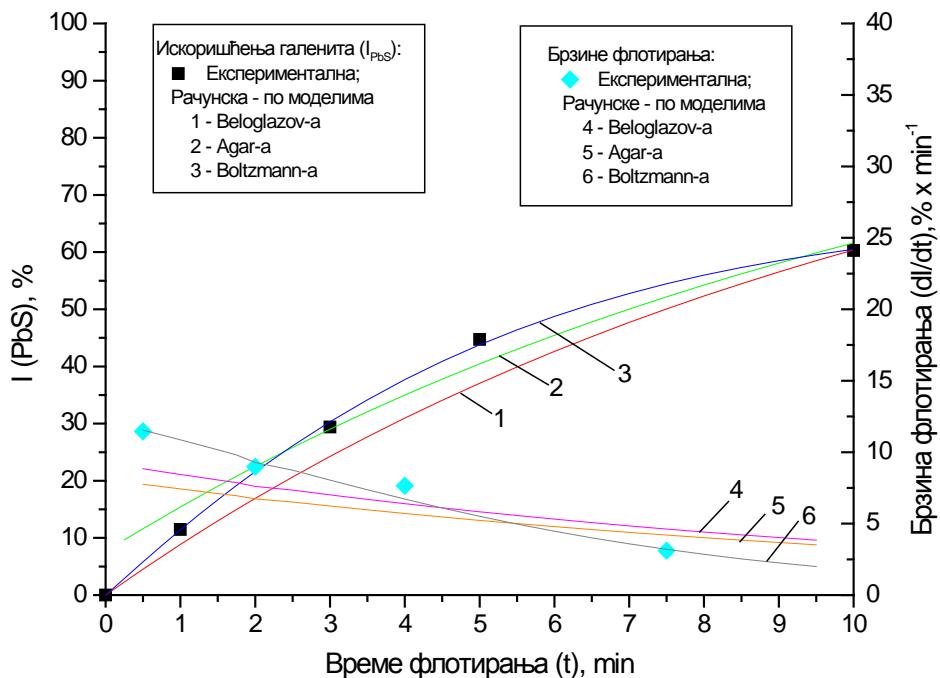
$$r_{\text{Agar}} = 0,98821 \quad S_{\text{Agar}} = 2,67$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99943 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 0,59$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,09 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,09(t+0,91)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{67,48 (1 - e^{-0,26 \cdot t})}{1 + 0,45e^{-0,26 \cdot t}}$$



Слика 63. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће –9+0 μm при концентрацији колектора (KBX) 1,0 mg/l

**Серија IV - опит 4 (класа крупноће  $-9+0 \mu\text{m}$ ; KBX  $10,0 \text{ mg/l}$ )**

Табела 18. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита, експериментално и израчунато по моделима Beloglazov-а, Agar-а и Boltzmann-а

Време, min	I PbS, % (експерим.)	I PbS, % (Beloglazov)	I PbS, % (Agar)	I PbS, % (Boltzmann)	(a-б) <sup>2</sup>	(a-в) <sup>2</sup>	(a-г) <sup>2</sup>
	а	б	в	г			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	11,76	10,02	16,83	12,92	3,02	25,74	1,34
3	35,11	27,15	32,02	33,51	63,32	9,56	2,56
5	46,45	41,02	44,43	47,65	29,47	4,08	1,43
10	65,40	65,22	66,43	65,19	0,03	1,06	0,05

Коефицијенти корелације: Стандардно одступање:

$$r_{\text{Beloglazov}} = 0,97238 \quad S_{\text{Beloglazov}} = 4,38$$

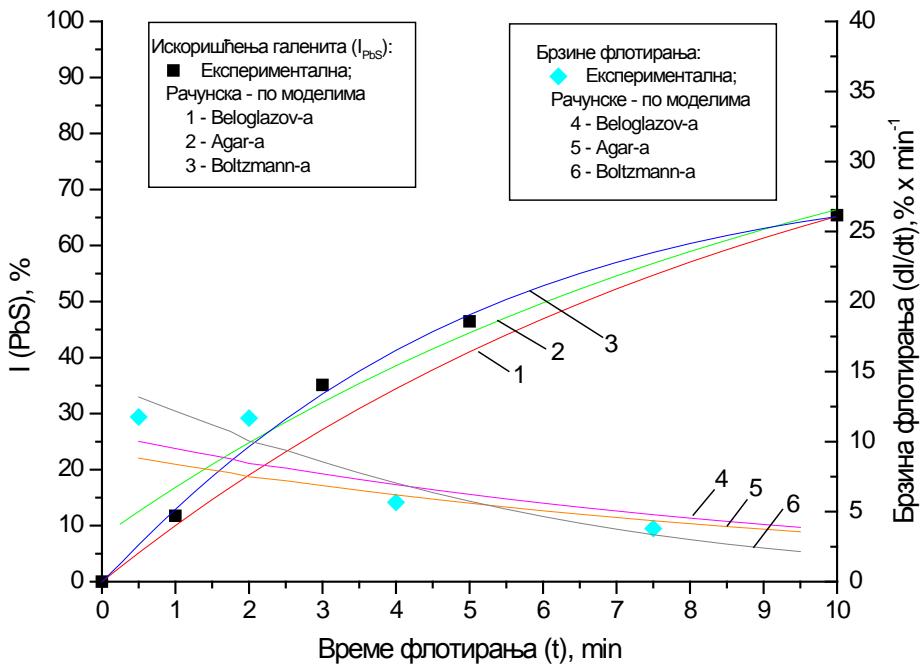
$$r_{\text{Agar}} = 0,98844 \quad S_{\text{Agar}} = 2,84$$

$$r_{\text{Boltzmann}} = 0,99847 \quad S_{\text{Boltzmann}} = 1,04$$

$$1) I_{\text{Beloglazov}} = 100 \left(1 - e^{-0,11 \cdot t}\right)$$

$$2) I_{\text{Agar}} = 100 \left[1 - e^{-0,10(t+0,83)}\right]$$

$$3) I_{\text{Boltzmann}} = \frac{73,31 (1 - e^{-0,24 \cdot t})}{1 + 0,24e^{-0,24 \cdot t}}$$

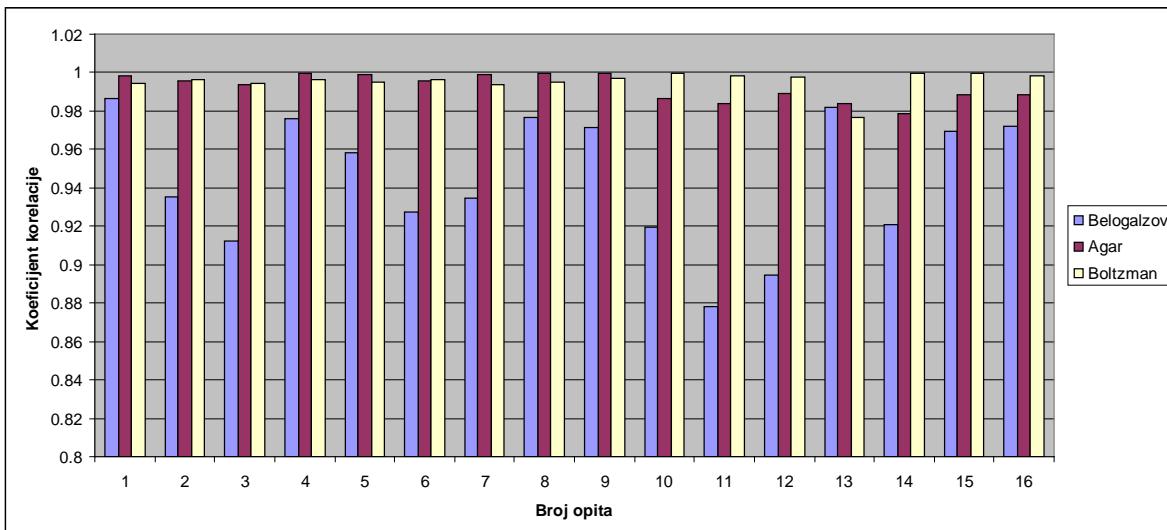


Слика 64. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита и брзина флотирања у функцији времена за класу крупноће  $-9+0 \mu\text{m}$  при концентрацији колектора (KBX)  $10,0 \text{ mg/l}$

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 19. Коефицијенти корелације између експерименталних резултата и израчунатих резултата по сваком од наведених модела за све опите

Број опита	Серија	Коефицијенти корелације по моделу:		
		Belogalzov-a	Agar-a	Boltzmann-a
1	I-1	0,98658	0,99854	0,99462
2	I-2	0,93508	0,99586	0,99603
3	I-3	0,91213	0,99379	0,99434
4	I-4	0,97586	0,99966	0,99622
5	II-1	0,95828	0,99899	0,99526
6	II-2	0,92741	0,99566	0,99639
7	II-3	0,93463	0,99882	0,99372
8	II-4	0,97691	0,99988	0,99487
9	III-1	0,97123	0,99933	0,99724
10	III-2	0,91956	0,98631	0,99945
11	III-3	0,87787	0,98403	0,99834
12	III-4	0,89484	0,98923	0,99736
13	IV-1	0,98201	0,98376	0,97659
14	IV-2	0,92076	0,97843	0,99994
15	IV-3	0,96932	0,98821	0,99943
16	IV-4	0,97238	0,98844	0,99847
Средња вредност		0,945	0,992	<b>0,996</b>
Коеф. варијације, %		3,58	0,70	<b>0,54</b>



Слика 65. Коефицијенти корелације између експерименталних резултата и израчунатих резултата по сваком од наведених модела за све опите

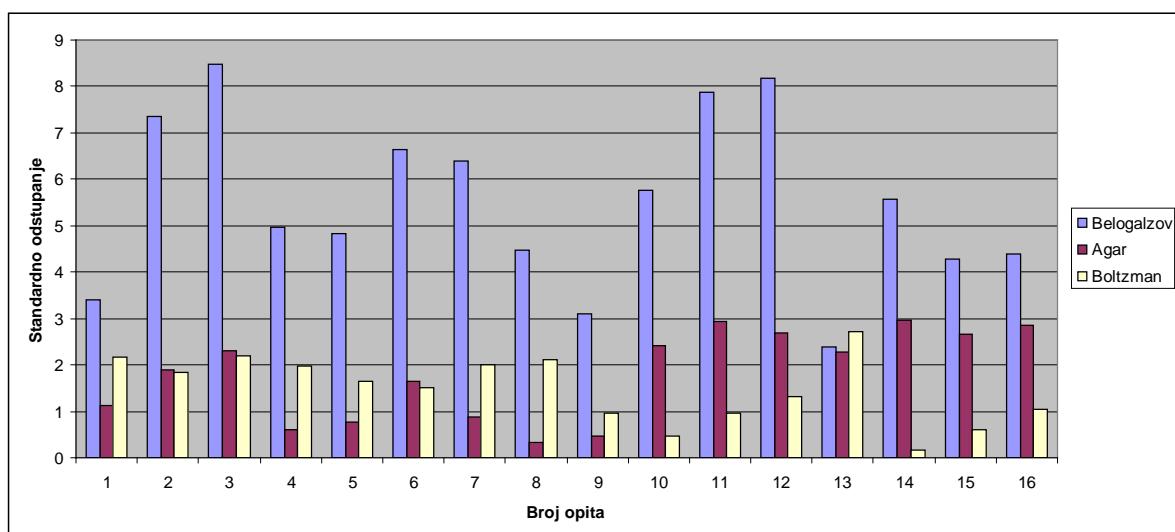
У табели 19 дат је преглед коефицијената корелације између експериментално добијених вредности за флотацијско искоришћење и израчунатих вредности по сваком од наведених модела, за сваки опит из сваке серије. Да би се утврдило који модел најбоље апроксимира резултате

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

флотацијског искоришћења током читавог временског интервала флотирања, израчунате су средње вредности коефицијената корелације и констатовано је да је најбољи коефицијент корелације онај који даје модел по Boltzmann-y.

Табела 20. Стандардно одступање између експерименталних резултата и израчунатих резултата по сваком од наведених модела за све опите

Број опита	Серија	Стандардно одступање по моделу:		
		Belogalzov-a	Agar-a	Boltzmann-a
1	I-1	3,41	1,13	2,16
2	I-2	7,35	1,89	1,84
3	I-3	8,49	2,31	2,20
4	I-4	4,96	0,59	1,97
5	II-1	4,84	0,76	1,65
6	II-2	6,63	1,65	1,51
7	II-3	6,39	0,87	2,01
8	II-4	4,48	0,32	2,12
9	III-1	3,10	0,48	0,97
10	III-2	5,75	2,41	0,48
11	III-3	7,87	2,93	0,95
12	III-4	8,18	2,68	1,33
13	IV-1	2,38	2,27	2,72
14	IV-2	5,58	2,95	0,16
15	IV-3	4,29	2,67	0,59
16	IV-4	4,38	2,84	1,04
Средња вредност		5,505	1,797	<b>1,481</b>



Слика 66. Стандардно одступање између експерименталних резултата и израчунатих резултата по сваком од наведених модела за све опите

У табели 20 дат је преглед стандардног одступања по сва три модела за сваки опит из сваке серије, а на слици 66 дат је графички приказ. Такође су, ради избора модела, израчунате средње вредности стандардног одступања по сваком од наведена три модела и констатовано је да најмање одступање израчунатих од експерименталних вредности даје модел заснован на Boltzmann-овој функцији.

## **11.2 Резултати испитивања кинетике флотирања минерала галенита по класама крупноће**

У претходном поглављу приказани су појединачни резултати кумулативних флотацијских искоришћења свих опита из свих серија као и вредности за коефицијенте корелације и стандардна одступања израчунатих вредности флотацијских искоришћења (по наведеним моделима) од експериментално добијених вредности. У табелама 21-24 приказана су експериментална кумулативна флотацијска искоришћења галенита за испитивање класе при различитим концентрацијама колектора (KBX) у функцији времена флотирања.

Табела 21. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита при концентрацији (KBX) = 0,2 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min	Флотацијско искоришћење [I (PbS), %]			
0	0	0	0	0
1	21,11	16,28	10,23	8,82
3	39,87	32,56	21,59	11,88
5	53,88	43,02	29,55	26,31
10	79,27	63,83	47,35	42,57

Табела 22. Кумулативно флотацијско икоришћење галенита при концентрацији (KBX) = 0,5 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min	Флотацијско икоришћење [I (PbS), %]			
0	0	0	0	0
1	25,61	19,15	12,55	10,45
3	48,78	37,23	27,77	26,59
5	63,41	50,00	39,71	38,24
10	81,37	67,89	53,11	50,25

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 23. Кумулативно флотацијско искоришћење галенита при концентрацији (КВХ) =1,0 mg/l

Време флотирања, min.	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Флотацијско искоришћење [I (PbS), %]				
0	0	0	0	0
1	27,71	20,47	17,07	11,46
3	53,01	37,78	36,59	29,41
5	65,06	50,00	47,56	44,71
10	83,15	69,86	62,20	60,26

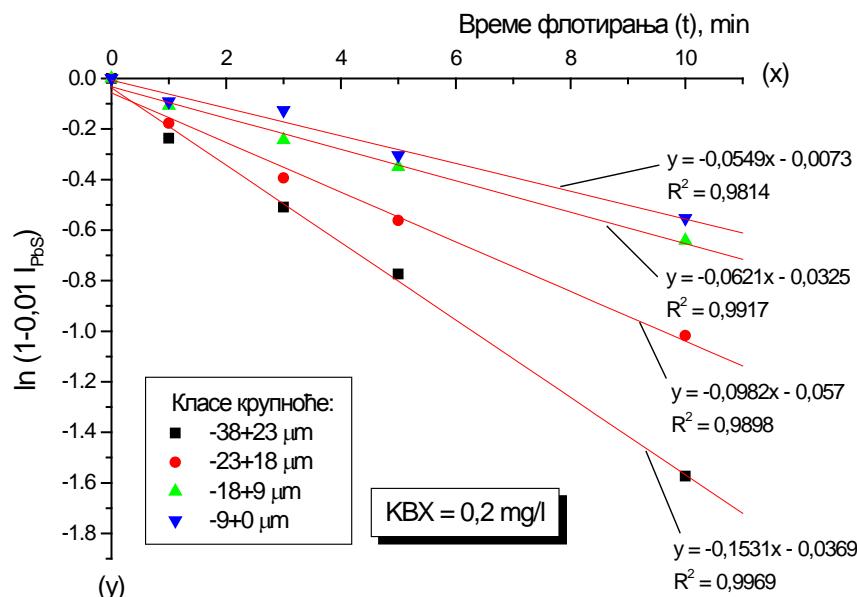
Табела 24. Кумулативно флотацијско икоришћење галенита при концентрацији (КВХ) =10,0 mg/l

Време флотирања, min.	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Флотацијско икоришћење [I (PbS), %]				
0	0	0	0	0
1	28,09	22,83	20,93	11,76
3	53,93	43,48	41,86	35,11
5	69,66	57,61	54,65	46,45
10	89,10	80,72	70,65	65,40

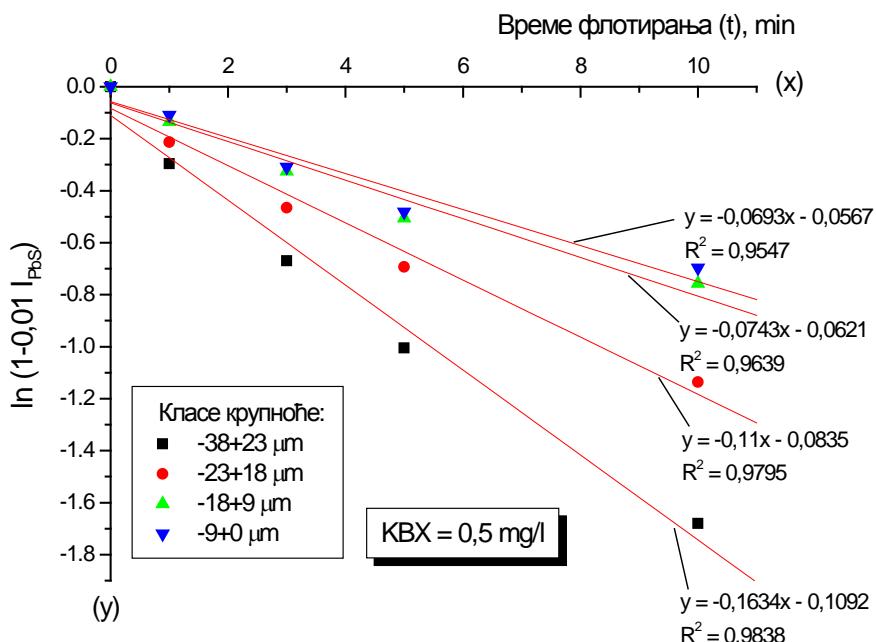
Уочава се да са повећањем времена флотирања расте флотацијско икоришћење галенита за све испитиване класе крупноће. Такође расте флотацијско икоришћење код свих класа крупноће и са повећањем концентрације (КВХ). Али максимално икоришћење које је добијено код ситнијих класа крупноће ( $-18+9 \mu\text{m}$  и  $-9+0 \mu\text{m}$ ) знатно је ниже у односу икоришћење које се добија код класа крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  и  $-23+18 \mu\text{m}$ , при потпуно истим условима флотирања, што се показује као проблем и у индустријским условима (Cvetićanin i saradnici, 2012). Поред тога, класе крупноће  $-18+9 \mu\text{m}$  и  $-9+0 \mu\text{m}$  јако споро флотирају при чему се код ових класа крупноће уочава пад и онако мале брзине флотирања већ и на самом почетку опита. Брзина потом наставља монотоно да опада, дуж читавог временског интервала има мале вредности, асимптотски се приближавајући нули. На брзину флотирања ситних класа, повећање концентрације колектора не показује значајнији утицај. Такође, не уочава се велика разлика у флотацијском икоришћењу између ове две испитиване класе крупноће при истој датој концентрацији колектора. Ово свакако указује на слабу флотацијску активност ситних класа крупноће која се у пракси

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

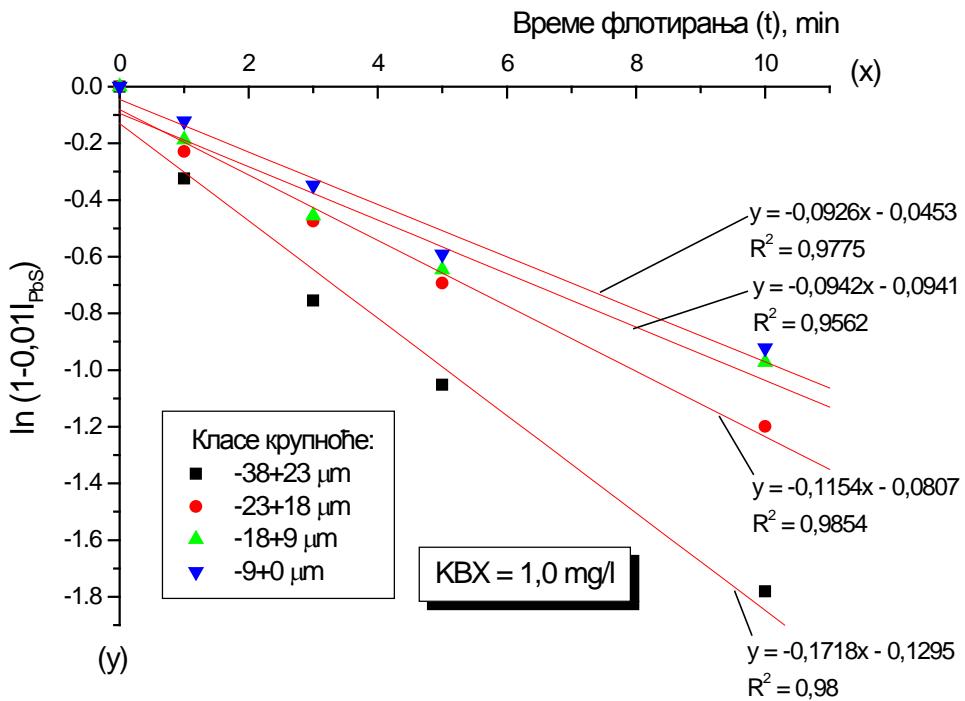
обично решава повећавањем концентрације колектора и дужим временом флотирања. На основу података у табелама 21-24 и једначина (43 односно 45) за кинетику флотирања датих у уводу, резултати испитивања представљени су графички на сликама 67-70 користећи модел Beloglazov-a.



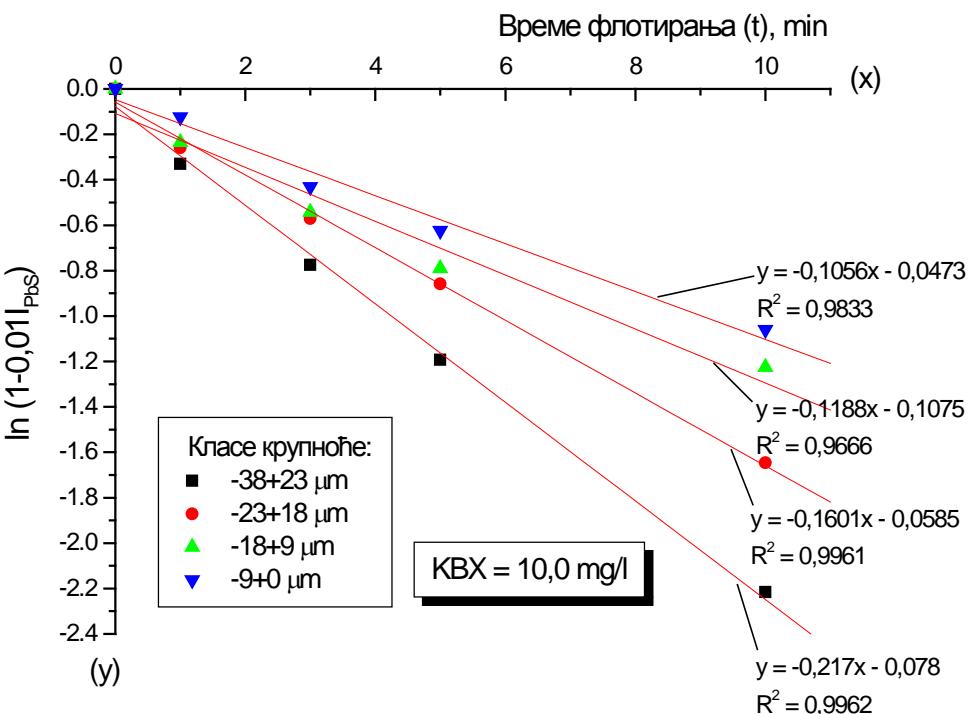
Слика 67.  $\ln(1 - 0,01I_{PBS})$  у зависности од времена флотирања за различите класе крупноће при концентрацији (KBX) од 0,2 mg/l, (I,%)



Слика 68.  $\ln(1 - 0,01I_{PBS})$  у зависности од времена флотирања за различите класе крупноће при концентрацији (KBX) од 0,5 mg/l, (I,%)



Слика 69.  $\ln(1 - 0,01I_{PbS})$  у зависности од времена флотирања за различите класе крупноће при концентрацији (KBX) од 1,0 mg/l, (I,%)



Слика 70.  $\ln(1 - 0,01I_{PbS})$  у зависности од времена флотирања за различите класе крупноће при концентрацији (KBX) од 10,0 mg/l, (I,%)

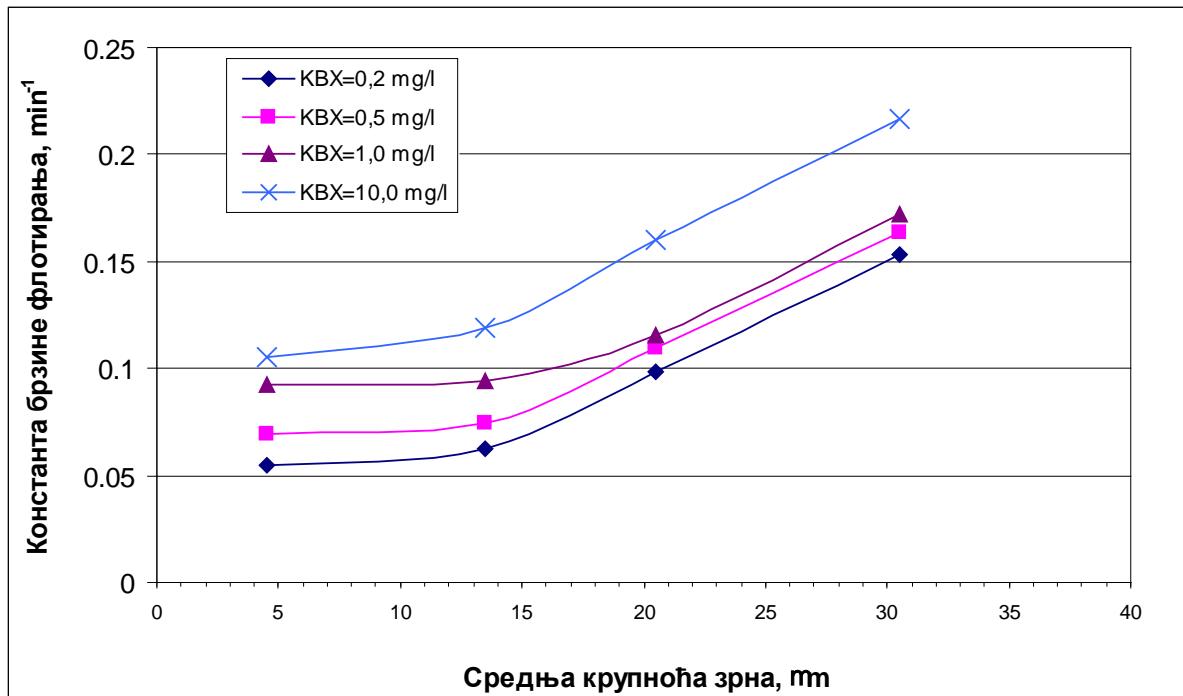
Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Коришћењем једначине за кинетику флотирања Beloglazov-a (43) односно (45) добијена је добра корелација ( $R^2$ ) линеране зависности приказаних променљивих величина на сликама 67-70. То указује да се кинетика флотирања ситних класа галенита може описати и једначином за процес првог реда.

Из нагиба правих на дијаграмима 67-70 одређене су константе брзине флотирања (k), (табела 25).

Табела 25. Константе брзине флотирања галенита (k) различитих класа крупноће при различитим концентрацијама колектора

Класа крупноће, $\mu\text{m}$	Средња вредност крупноће зрна, $\mu\text{m}$	Концентрација колектора (KBX), mg/l			
		0,2	0,5	1,0	10,0
		k, $\text{min}^{-1}$			
-38+23	30,5	0,1531	0,1634	0,1718	0,2170
-23+18	20,5	0,0982	0,1100	0,1154	0,1601
-18+9	13,5	0,0621	0,0743	0,0942	0,1188
-9+0	4,5	0,0549	0,0693	0,0926	0,1056



Слика 71. Константа брзине флотирања галенита (k) у функцији средње крупноће зрна испитиваних класа крупноће

На слици 71 приказана је промена константе брзине флотирања галенита у функцији средње крупноће зрна испитиваних класа, при различитој концентрацији колектора.

Константа брзине флотирања за средњу крупноћу зрна галенита испод 13,5  $\mu\text{m}$  је скоро иста за дату концентрацију (KBX). Галенит крупноће испод наведене веома споро флотира. Значајније повећање константе брзине флотирања уочава се тек при повећању средње крупноће зрна изнад 13,5  $\mu\text{m}$  при истој концентрацији (KBX). Код свих класа крупноће константа брзине флотирања расте са повећањем концентрације колектора (KBX) изнад 0,5 mg/l.

### ***11.3 Промена кумулативног флотацијског искоришћења галенита у функцији времена флотирања по класама крупноће***

Резултати експерименталних испитивања зависности кумулативног флотацијског искоришћења галенита од времена флотирања при флотирању различитих класа крупноће приказани су обједињено, за сваку поједину испитивану концентрацију колектора (KBX), у табелама 26-29 као и графички на сликама 72-75. Дијаграми приказани на сликама 72-75 приказују кинетику флотирања галенита испитиваних класа крупноће по Boltzmann-овој функцији, при датој концентрацији колектора. Boltzmann-ова функција омогућује да се уз помоћ малог броја тачака (најмање три) добије веома добра аналитичка зависност између експерименталних резултата и израчунатих вредности флотацијског искоришћења одређење минералне компоненте у функцији времена. Такође, може да се констатује да функција у целом временском интервалу даје добро слагање између експериментално добијених резултата и израчунатих вредности. Поред овога, израчунавање константи брзине флотирања помоћу ове функције, веома је једноставно уз помоћ компјутерског програма ORIGIN. Овакав начин приказивања резултата омогућује, такође, да се на основу фундаменталних испитивања прогнозира потребно време за грубо и контролно флотирање руде различитих класа крупноће у практичним условима.

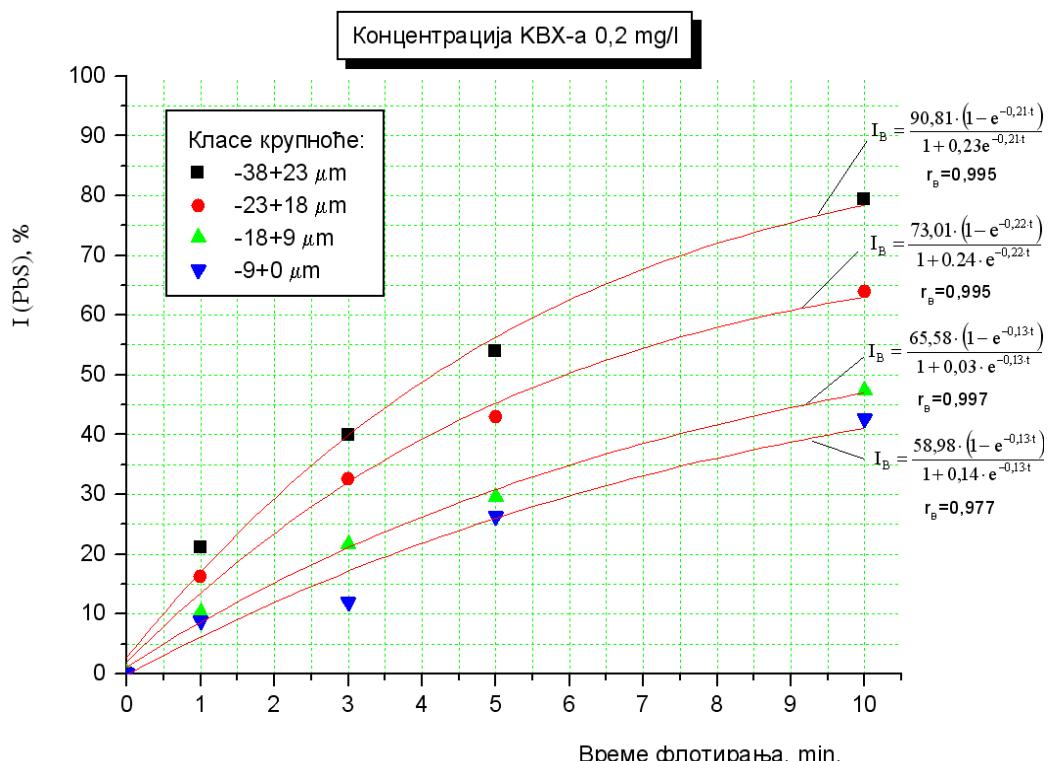
Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Правилно одређена временска граница између грубог и контролног флотирања је предуслов за постизање добрих технолошких резултата у индустријском постројењу, при чему се пре свега мисли на квалитет концентрата. Наиме, ако временска граница између тих производа не би била добро одређена, срасла минерална зрна која би иначе требало да флотирају у секцији за контролни концентрат, нашла би се у грубом концентрату, а то би веома лоше утицало на квалитет тог производа.

Табела 26. Кумулативна флотацијска искоришћења различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 0,2 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	21,11	16,28	10,23	8,82
3	39,87	32,56	21,59	11,88
5	53,88	43,02	29,55	26,31
10	79,27	63,83	47,35	42,57

\* експериментални резултати



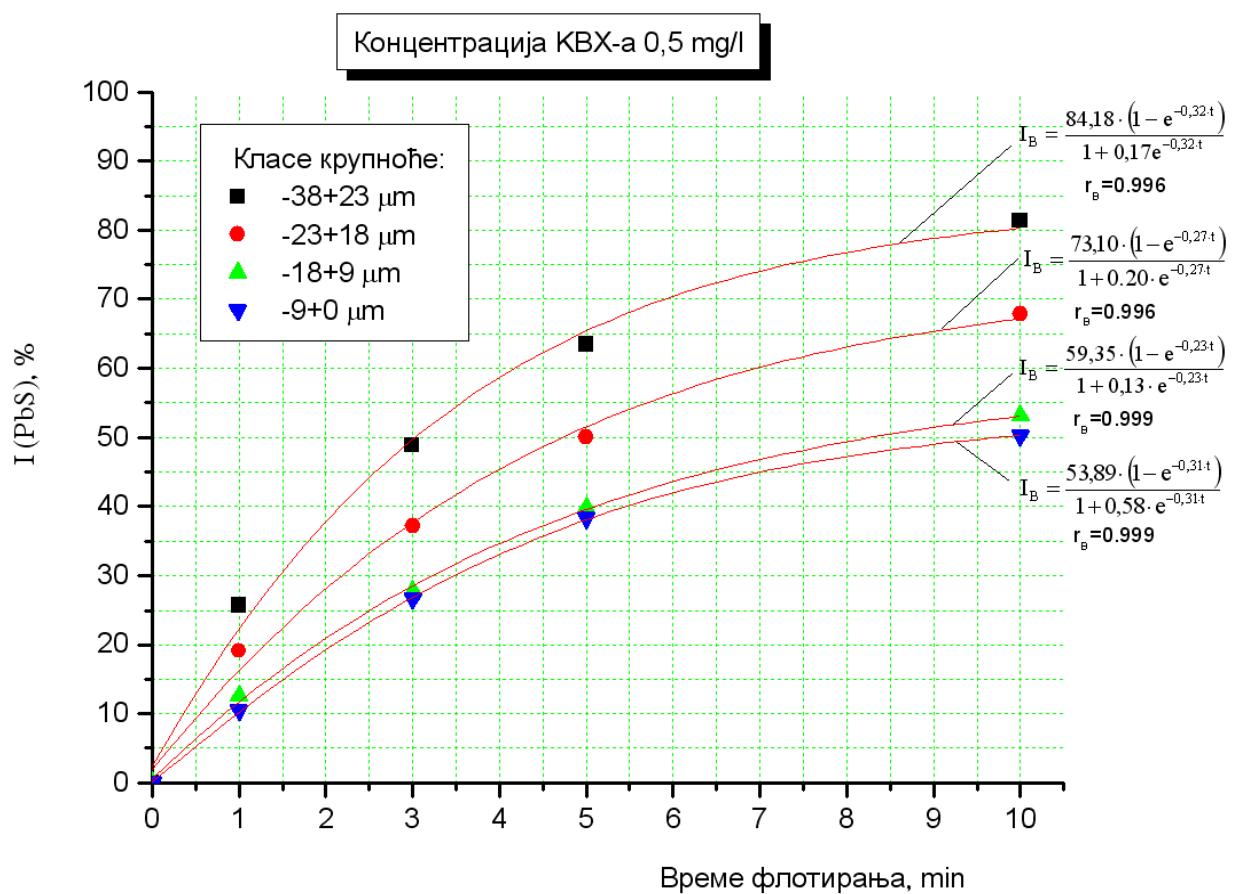
Слика 72. Кумулативно флотацијско искоришћење различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 0,2 mg/l

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 27. Кумулативна флотацијска искоришћења различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 0,5 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	25,61	19,15	12,55	10,45
3	48,78	37,23	27,77	26,59
5	63,41	50,00	39,71	38,24
10	81,37	67,89	53,11	50,25

\* експериментални резултати



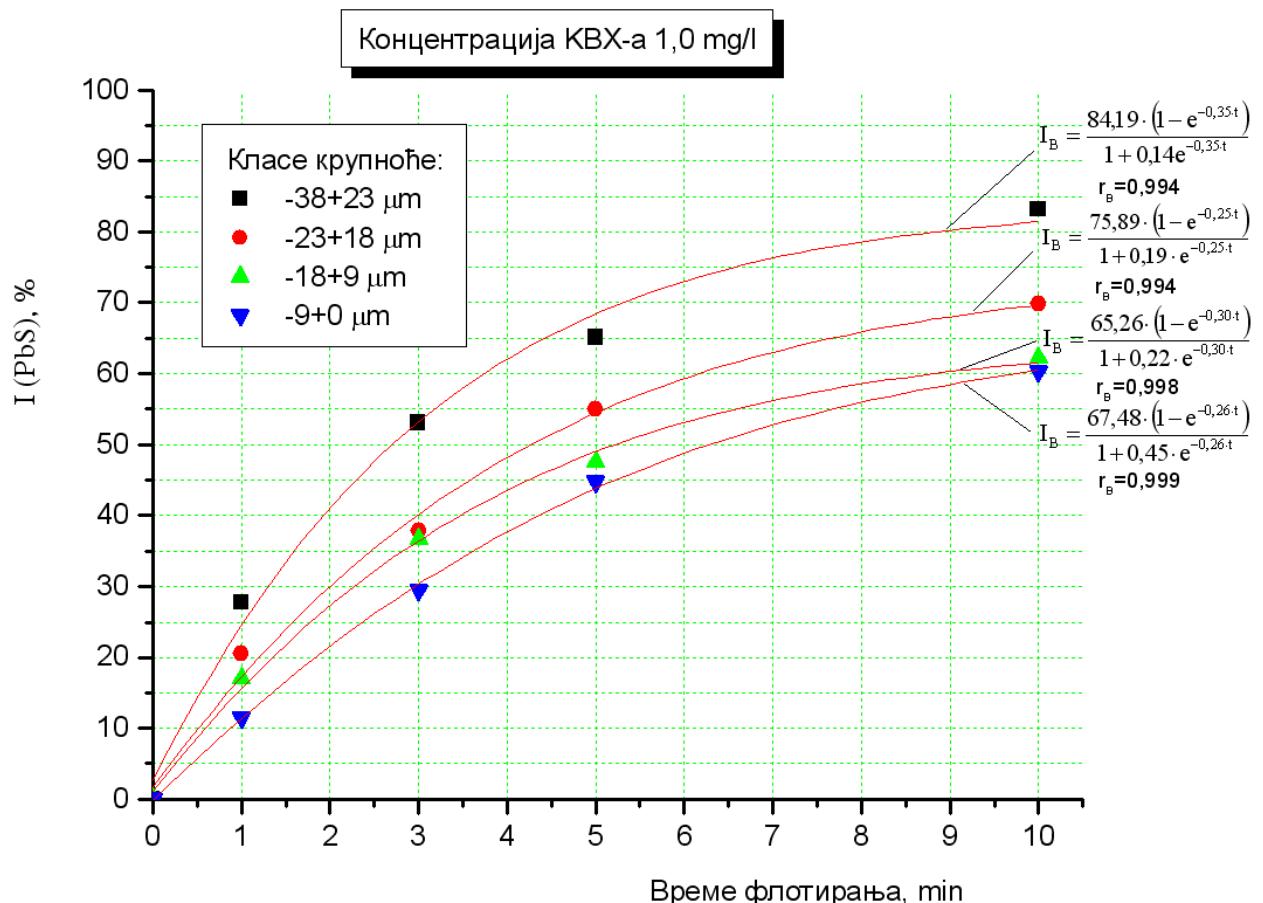
Слика 73. Кумулативно флотацијско искоришћење различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 0,5 mg/l

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 28. Кумулативна флотацијска искоришћења различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 1,0 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	27,71	20,47	17,07	11,46
3	53,01	37,78	36,59	29,41
5	65,06	50,00	47,56	44,71
10	83,15	69,86	62,20	60,26

\* експериментални резултати



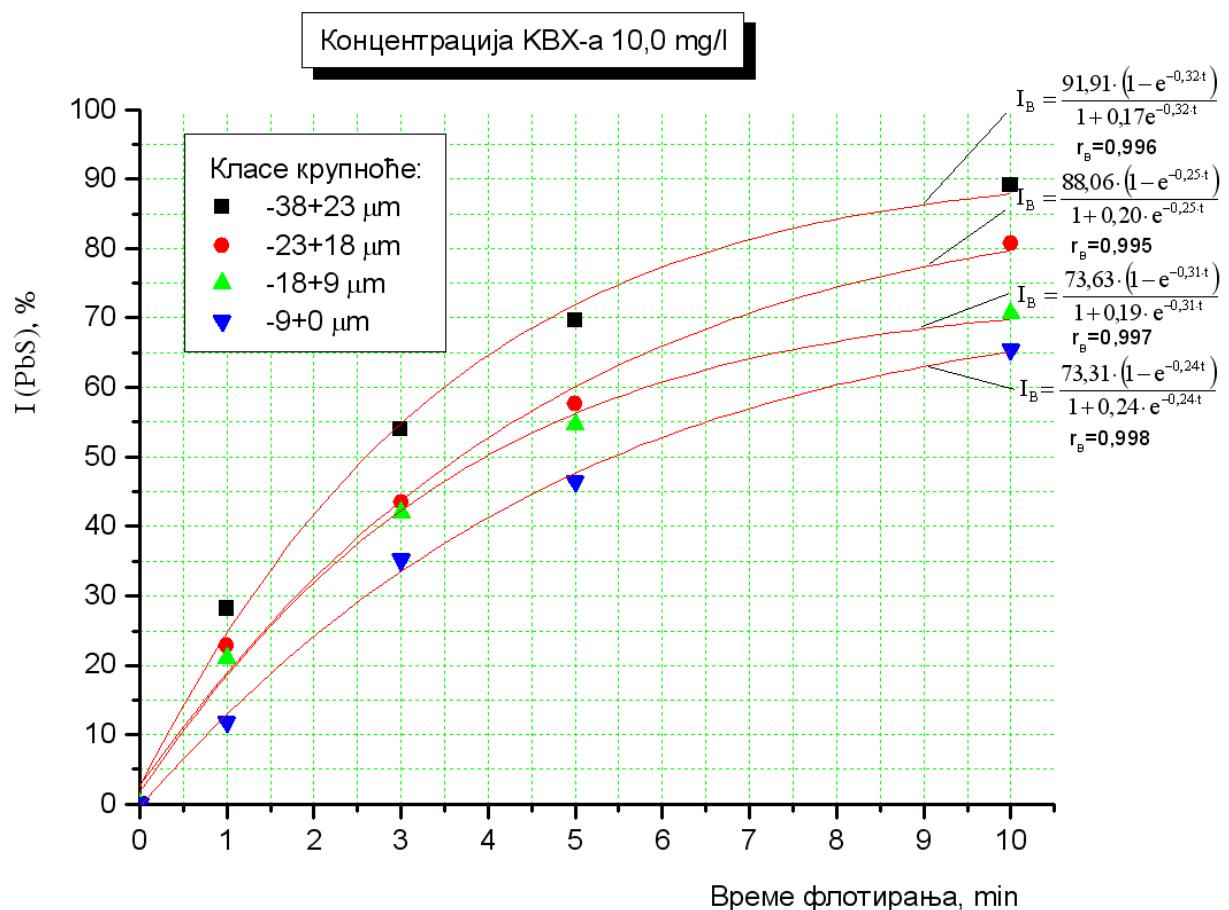
Слика 74. Кумулативно флотацијско искоришћење различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 1,0 mg/l

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 29. Кумулативна флотацијска искоришћења различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 10,0 mg/l

	Класе крупноће, $\mu\text{m}$			
	-38+23	-23+18	-18+9	-9+0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	28,09	22,83	20,93	11,76
3	53,93	43,48	41,86	35,11
5	69,66	57,61	54,65	46,45
10	89,10	80,72	70,65	65,40

\* експериментални резултати



Слика 75. Кумулативно флотацијско искоришћење различитих класа крупноће галенита у функцији времена флотирања при концентрацији (KBX) 10,0 mg/l

#### **11.4 Осврт на резултате кинетике флотирања галенита у функцији класе крупноће при истим концентрацијама колектора KBX**

На основу дијаграма приказаних на сликама 72-75 уочава се да код свих класа крупноће расте искоришћење галенита са повећањем времена флотирања при истој концентрацији колектора. Овакав начин приказивања резултата омогућава да се утврди какав је утицај крупноће галенита на кинетику флотирања појединих класа крупноће минерала галенита. Код ситних класа крупноће –18+9  $\mu\text{m}$  и –9+0  $\mu\text{m}$  повећање искоришћења је приближно линерано и веома блиских вредности за обе класе. То значи да се брзина флотирања ових класа спорије мења током времена флотирања тако да не може да се уочи јасна разлика између брзог (грубог) и спорог (контролног) флотирања. Последица тога је да се веома тешко постиже квалитетан производ флотирања ситних класа крупноће (концентрат) и да истовремено долази до повећаног губитка корисне компоненте управо кроз те ситне класе. Код класа крупноће –38+23  $\mu\text{m}$  и –23+18  $\mu\text{m}$  са повећањем времена флотирања до 5 минута, долази до значајног повећања искоришћења и то време одговара грубом флотирању у индустријским условима. Повећање времена флотирања изнад 5 минута, доводи до споријег повећања искоришћења и то је оно време које би одговарало контролном флотирању у индустријским условима. Граница између грубог и контролног флотирања се теже дефинише код класа крупноће испод 18  $\mu\text{m}$ . Оваква разлика у брзини флотирања испитиваних класа крупноће указује да за пројектовано време флотирања у индустријским условима ситне класе не исфлотирају у доволној мери.

#### **11.5 Промена кумулативног флотацијског искоришћења галенита одређене класе крупноће у функцији времена флотирања за испитивање концентрације колектора**

Резултати експерименталних испитивања зависности кумулативног флотацијског икоришћења галенита одређене класе крупноће у функцији

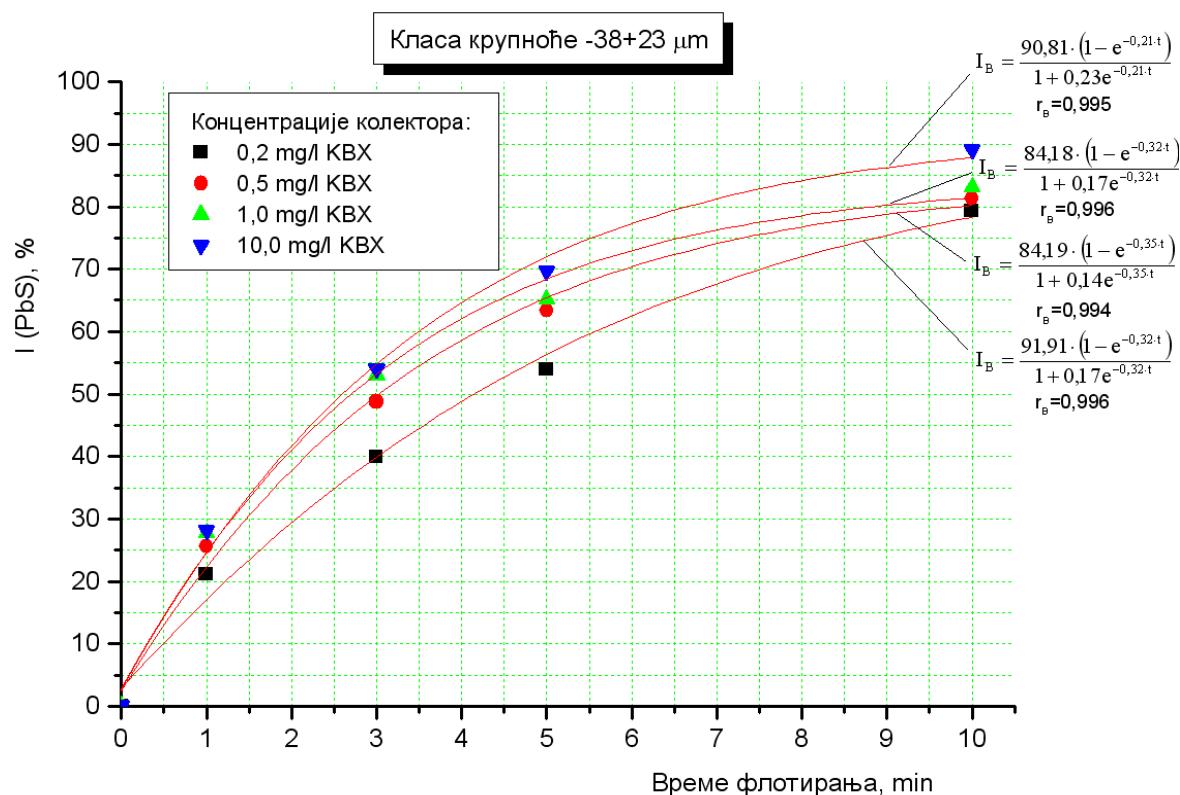
Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

времена флотирања при различитим концентрацијама колектора (KBX) приказани су у табелама 30-33 и графички на сликама 76-79. Овакав начин приказивања резултата пружа могућност да се утврди какав је утицај концентрације колектора на кинетику флотирања поједињих класа крупноће минерала галенита.

Табела 30. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

	Концентрација колектора (KBX), mg/l			
	0,2	0,5	1,0	10,0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	21,11	25,61	27,71	28,09
3	39,87	48,78	53,01	53,93
5	53,88	63,41	65,06	69,66
10	79,27	81,37	83,15	89,10

\* експериментални резултати



Слика 76. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће  $-38+23 \mu\text{m}$  у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

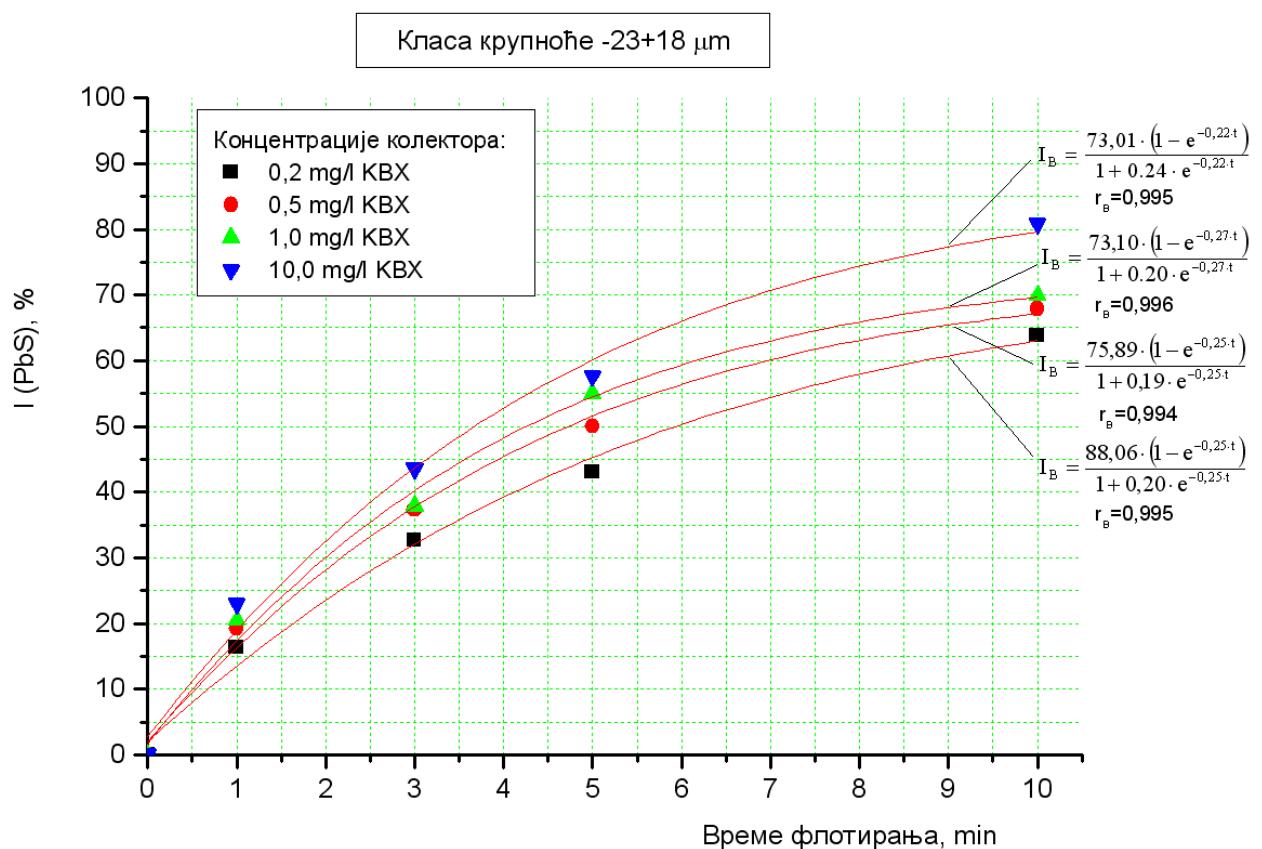
Табела 31. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће

-23+18 μm у функцији времена флотирања при испитиваним

концентрацијама колектора (KBX)

	Концентрација колектора (KBX), mg/l			
	0,2	0,5	1,0	10,0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	16,28	19,15	20,47	22,83
3	32,56	37,23	37,78	43,48
5	43,02	50,00	55,00	57,61
10	63,83	67,89	69,86	80,72

\* експериментални резултати



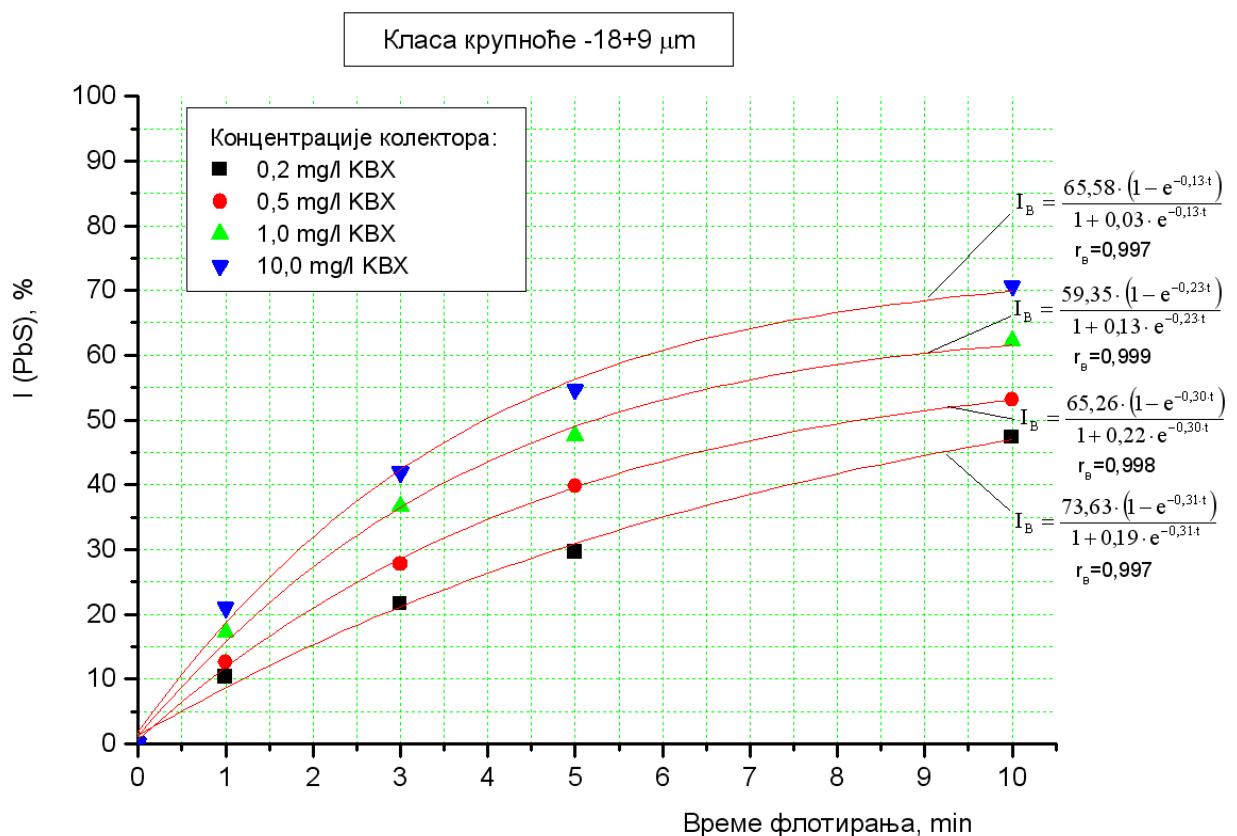
Слика 77. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће -23+18 μm у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 32. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће  $-18+9 \mu\text{m}$  у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

	Концентрација колектора (KBX), mg/l			
	0,2	0,5	1,0	10,0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	10,23	12,55	17,07	20,93
3	21,59	27,77	36,59	41,86
5	29,55	39,71	47,56	54,65
10	47,35	53,11	62,20	70,65

\* експериментални резултати



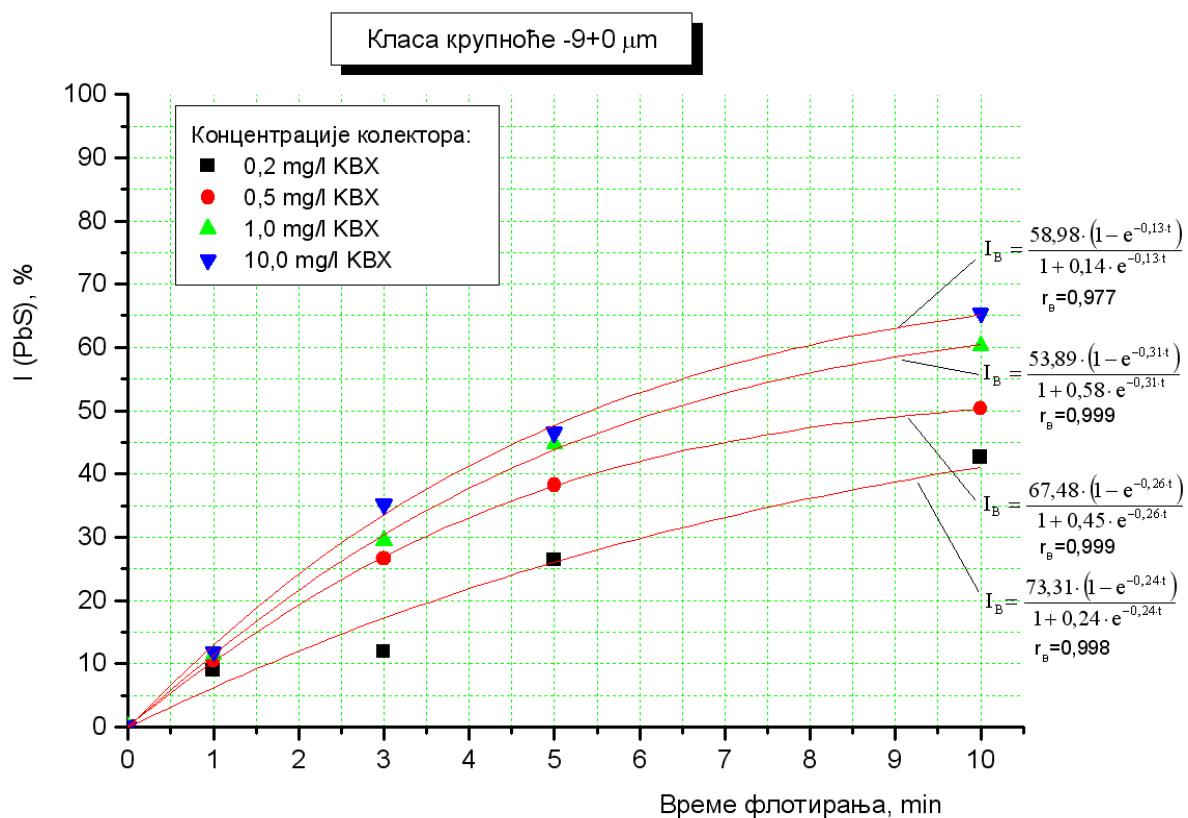
Слика 78. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће  $-18+9 \mu\text{m}$  у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 33. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће – 9+0 μm у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

	Концентрација колектора (KBX), mg/l			
	0,2	0,5	1,0	10,0
Време флотирања, min.	Искоришћење галенита* I (PbS), %			
0	0	0	0	0
1	8,82	10,45	11,46	11,76
3	11,88	26,59	29,41	35,11
5	26,31	38,24	44,71	46,45
10	42,57	50,25	60,26	65,40

\* експериментални резултати



Слика 79. Кумулативна флотацијска искоришћења галенита класе крупноће – 9+0 μm у функцији времена флотирања при испитиваним концентрацијама колектора (KBX)

## **11.6 Осврт на резултате зависности флотацијског искоришћења галенита одређене класе крупноће у функцији времена флотирања за различите испитиване концентрације колектора (KBX)**

Резултати показују да се за исте временске интервале флотирања повећањем концентрације колектора повећава искоришћење галенита код сваке од испитиваних класа крупноће. Такође, код свих класа крупноће повећањем концентрације колектора и времена флотирања повећава се флотацијско искоришћење.

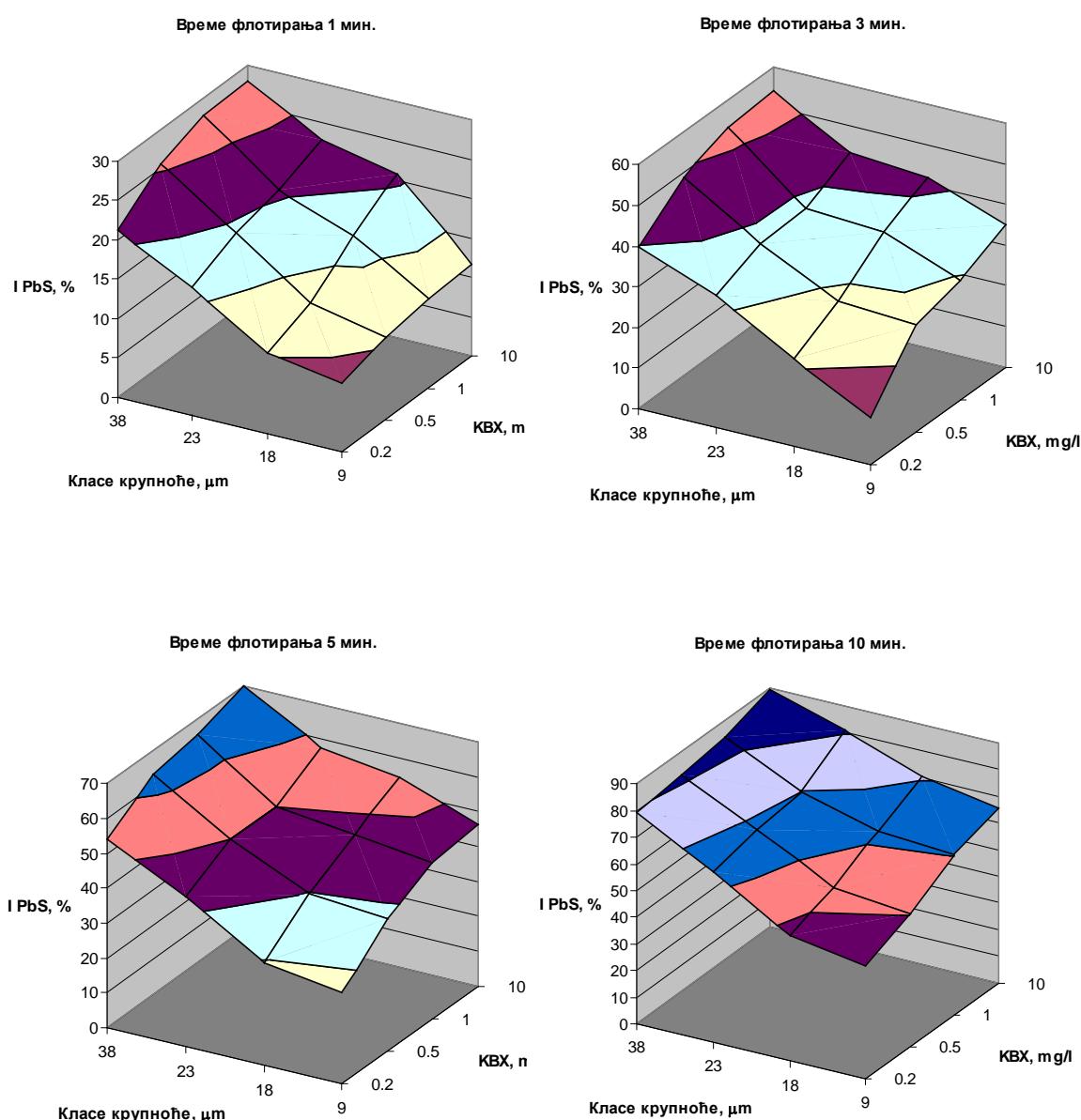
Код крупнијих класа ( $-38+23 \mu\text{m}$  и  $-23+18 \mu\text{m}$ ) постиже се веће максимално искоришћење повећањем концентрације колектора, али резултати постигнути код најкрупније класе крупноће указују да и много пута већа концентрација колектора при истом времену флотирања не обезбеђује и адекватно повећање искоришћења. Ово би могло да се објасни, између остalog, и израженијим утицајем физичких фактора на флотабилност, односно оних фактора који комплекс минерално зрно–ваздушни мехурић чине мање стабилним. Код класе крупноће  $-23+18 \mu\text{m}$  утицај веће концентрације колектора на максимално искоришћење за укупни временски интервал флотирања је нешто израженији у поређењу са претходном класом, али такође не даје адекватан резултат.

Максимално искоришћење галенита, за максимално време флотирања од 10 минута, опада са смањењем крупноће и то без обзира о којој концентрацији колектора да се ради, од испитиваних у овом раду. Најмање повећање флотацијског искоришћења добијено је код најситније класе крупноће, код које је уочено да када се концентрација колектора значајно повећа, не долази и до значајнијег повећања флотацијског искоришћења. За ситне класе крупноће галенита очигледно је да повећање флотацијског искоришћења захтева дуже време флотирања, јер повећање концентрације има мање изражен утицај.

Међутим, требало би констатовати да независно од времена флотирања, флотацијско искоришћење галенита брже опада са смањењем крупноће зrna у поређењу са променом искоришћења у функцији концентрације колектора.

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

То указује да је зависност флотацијског искоришћења галенита од крупноће минералних зрна и времена флотирања израженија у односу на зависност од концентрације колектора. Тродимензионални дијаграми, који су приказани на слици 80, управо показују такву зависност искоришћења галенита од крупноће зрна и концентрације колектора.

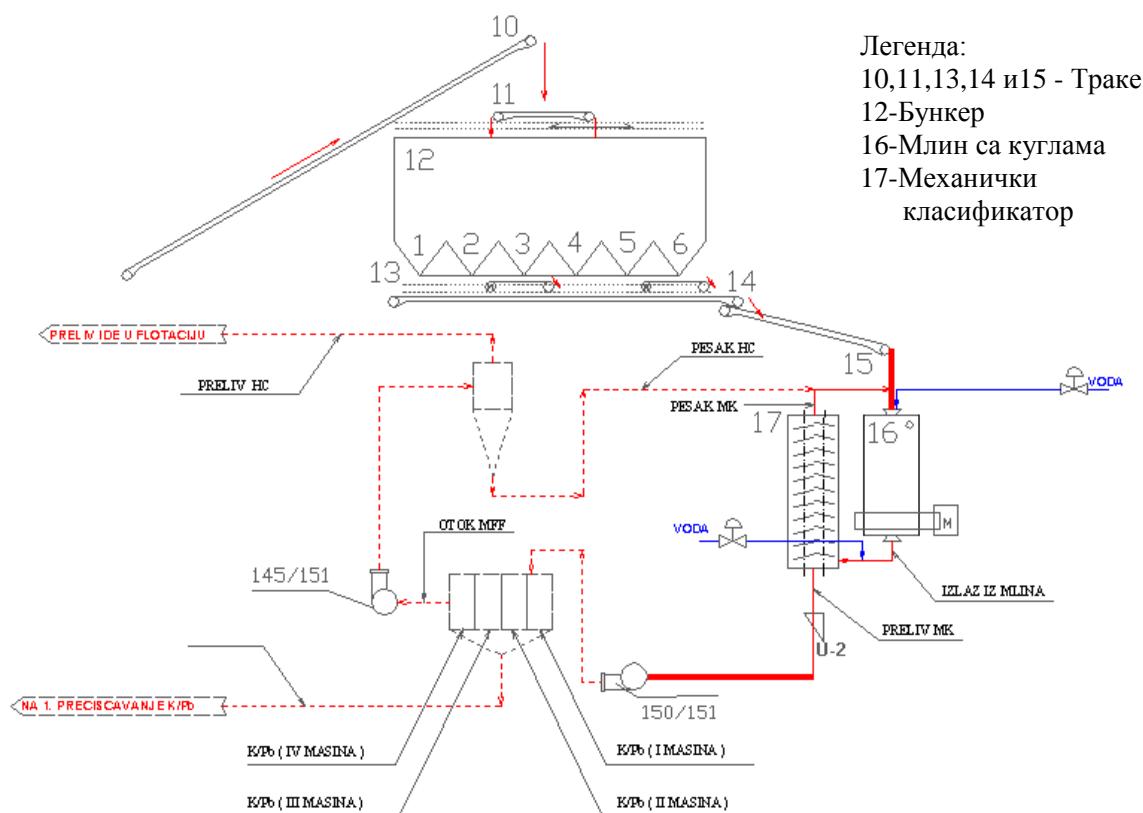


Слика 80. Промена флотацијског искоришћења галенита зависно од крупноће и концентрације колектора

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

У литератури се за решавање проблема флотирања ситних класа крупноће препоручује повећање концентрације колектора и /или продужење времена флотирања.

Резултати ових испитивања наводе на закључак да повећање концентрације колектора није право решење овог проблема као ни бесконачно продужење времена флотирања. Предлог је да се у процесу млевења и класирања спречи преуситњавање галенита тзв. међуфазним флотирањем (МФ) или флотирањем галенита у самосталној флотацијској ћелији (СФЋ), слика 81.



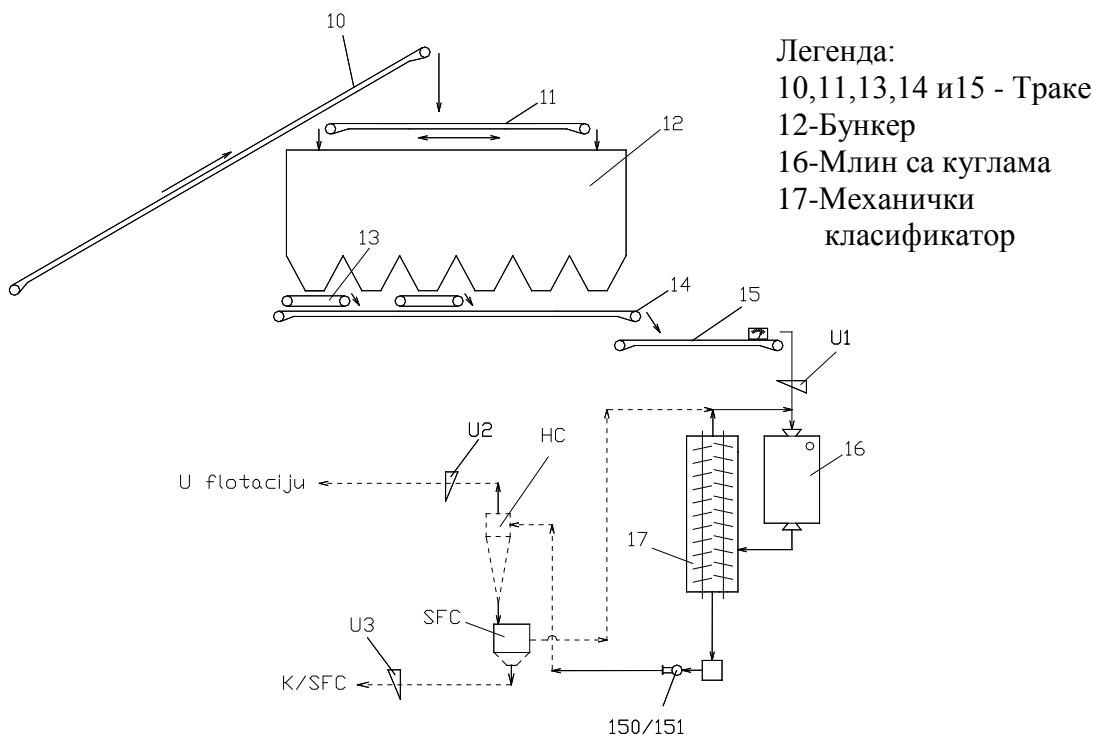
Слика 81. Предлог схеме процеса млевења и класирања руде са међуфазним флотирањем минерала олова

Међуфазно флотирање подразумева „кратко” флотирање галенита после фазе примарног класирања, а потом додатно класирање отока међуфазног флотирања, накнадно флотирање прелива хидроциклиона и домељавање песка хидроциклиона (слика 81). На овај начин би се спречило преуситњавање галенита и

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

побољшали би се технолошки параметри процеса флотирања у индустријском постројењу предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“. Међуфазно флотирање би се обављало у четири флотацијске ћелије типа DENVER No24 које би биле постављене између фазе примарног класирања у механичком класификатору и секундарног класирања у хидроциклону. Концентрат међуфазног флотирања одлази на I пречишћавање, а оток се мульном пумпом шаље у хидроциклон. Песак хидроциклиона одлази назад у млин на домељавање, а прелив у флотацију. Финоћа млевења на преливу класификатора износи 50-55 % просева сита од 74  $\mu\text{m}$ , а на преливу хидроциклиона 60 % - 65 % просева сита 74  $\mu\text{m}$ .

Други начин решавања овог проблема могао би да буде увођење тзв. самосталне флотацијске ћелије (СФЋ). Флотирање у самосталној флотацијској ћелији подразумева „кратко“ флотирање минерала галенита из песка хидроциклиона (слика 82).



Слика 82. Предлог схеме процеса млевења и класирања руде са флотирањем минерала олова у самосталној флотацијској ћелији (СФЋ)

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Самостална флотацијска ћелија монтира се са циљем да у њој исфлотира крупнозрни галенит, који се иначе концентрише у песку хидроциклиона како је раније речено и да се тако спречи његово преуситњавање домељавањем.

Флотирање би се обављало у једној флотацијској ћелији типа DENVER No24 која би била постављена на песку хидроциклиона.

Концентрат (СФЋ) представља дефинитивни концентрат и заједно са концентратом из процеса флотирања одлази у згушњивач концентрата олова. Оток (СФЋ) се враћа у млин на домељавање.

Да би се утврдило која од ова два решења дају боље резултате требало би урадити индустријску пробу по једној и по другој схеми и упоредити резултате.

### ***11.7 Резултати снимања производа флотирања у флотацији предузећа „Рудник и флотација "Рудник" д.о.о.“ при различитим финочама млевења улазне руде***

Током снимања производа флотирања анализиран је гранулометријски састав улазне руде, концентрата олова и отока олова. Поред тога урађена је расподела метала по класама крупноће у наведеним производима. Резултати ових испитивања приказани су у наредном тексту као и коментари добијених резултата.

#### ***11.7.1 Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "грубљем" млевењу ( 50 % класе -74 μm)***

Гранулометријски састави улазне руде, концентрата и отока олова при "грубљем" млевењу приказани су у табелама 34-36 и графички на сликама 83 и 84. Садржај метала по класама крупноће приказан је у табелама 37-39 и графички на слици 85.

Табела 34. Гранулометријски састав улазне руде при "грубљем" млевењу

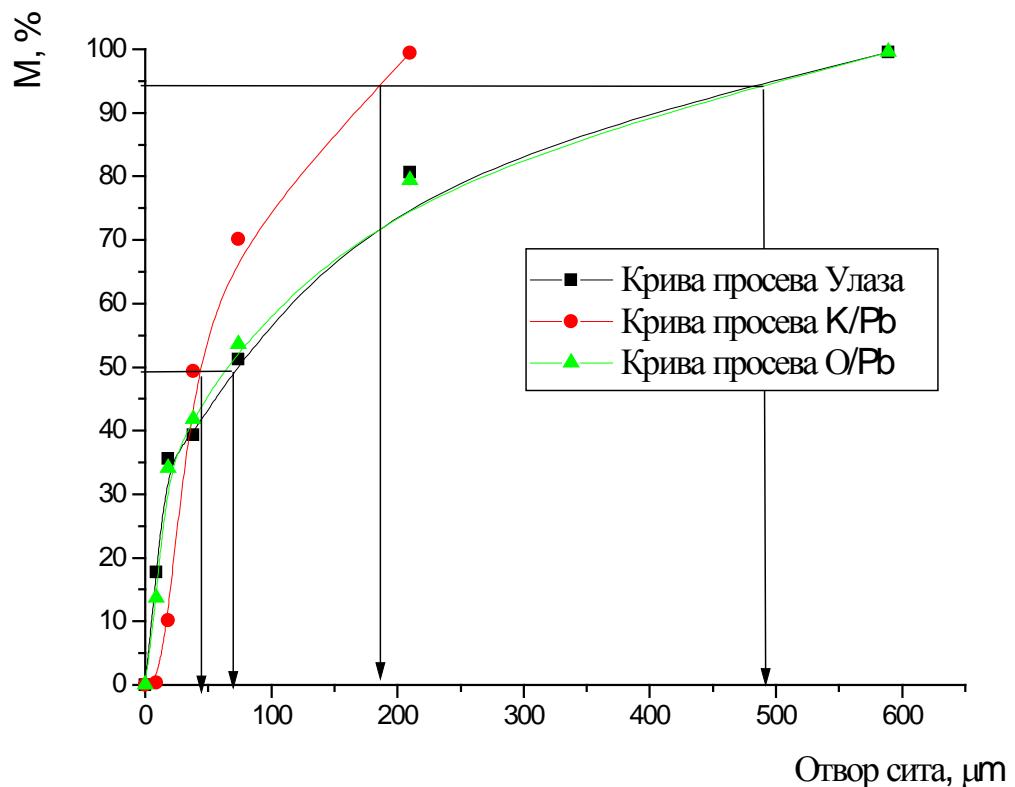
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+589	0,48	0,48	100,00
-589+210	18,86	19,35	99,52
-210+74	29,45	48,80	80,65
-74+38	11,93	60,73	51,20
-38+18	3,66	64,39	39,27
-18+9	17,90	82,29	35,61
-9+0	17,71	100,00	17,71
Улазна руда	100,00	-	-

Табела 35. Гранулометријски састав концентрата олова при "грубљем" млевењу.

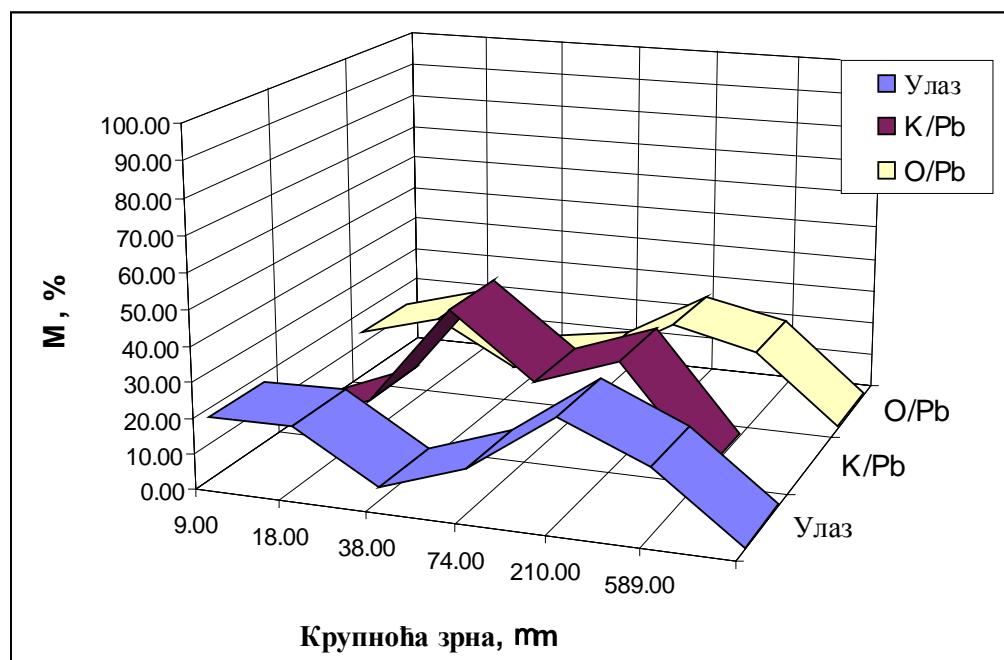
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+210	0,59	0,59	100,00
-210+74	29,26	29,85	99,41
-74+38	20,79	50,64	70,15
-38+18	39,21	89,85	49,36
-18+9	9,85	99,70	10,15
-9+0	0,30	100,00	0,30
Концентрат олова	100,00	-	-

Табела 36. Гранулометријски састав отока олова при "грубљем" млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+589	0,48	0,48	100,00
-589+210	20,19	20,67	99,52
-210+74	25,76	46,42	79,33
-74+38	11,76	58,19	53,58
-38+18	7,79	65,98	41,81
-18+9	20,35	86,33	34,02
-9+0	13,67	100,00	13,67
Оток олова	100,00	-	-



Слика 83. Криве просева улаза, концентрате олова и отока олова при "грубљем" млевењу



Слика 84. Директне криве улаза, концентрате олова и отока олова при "грубљем" млевењу

Табела 37. Расподела метала по класама крупноће улазне руде при "грубљем" млевењу

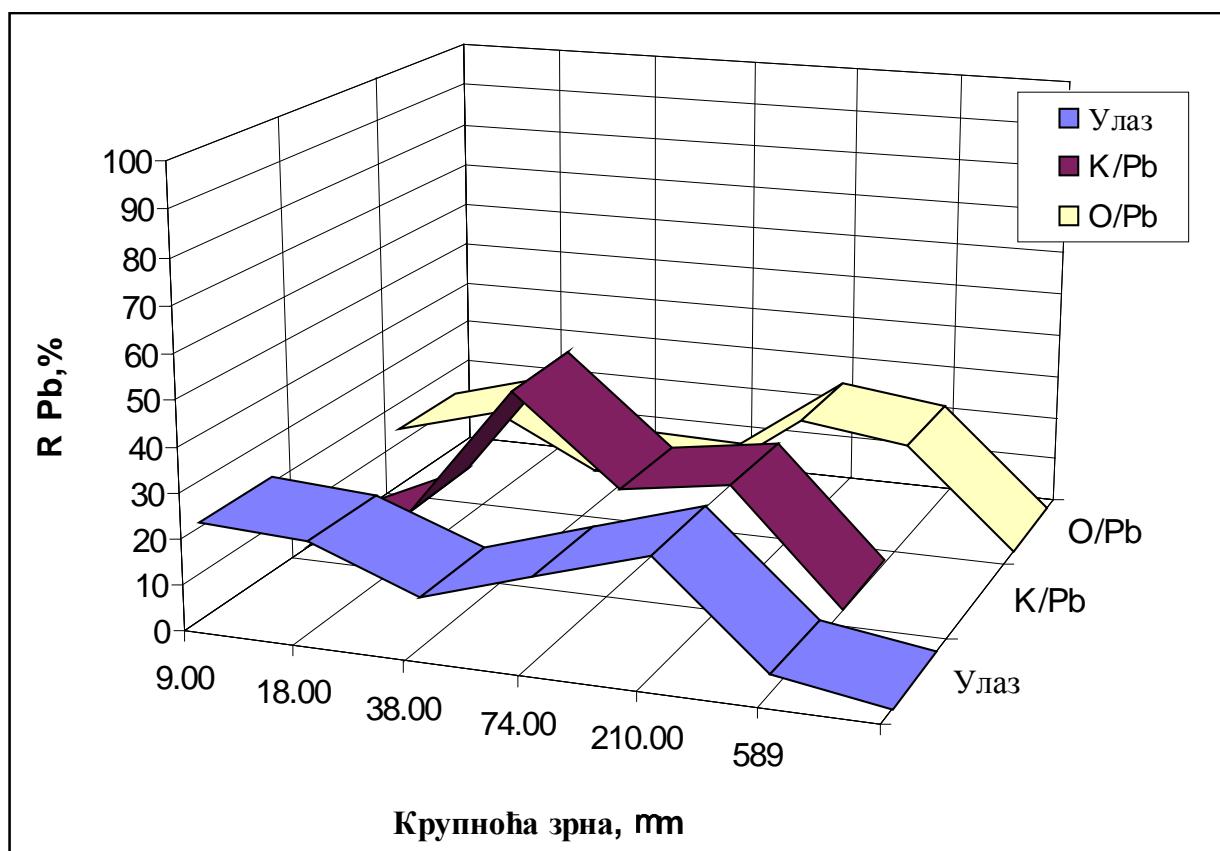
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+589	0,48	0,10	0,22	0,05	0,03	0,07	0,11
-589+210	18,86	0,30	0,92	0,12	3,95	11,27	10,28
-210+74	29,45	1,25	1,70	0,23	25,72	32,51	30,78
-74+38	11,93	2,19	1,98	0,28	18,26	15,34	15,18
-38+18	3,66	4,25	2,49	0,34	10,86	5,91	5,65
-18+9	17,90	1,60	1,45	0,21	20,01	16,85	17,08
-9+0	17,71	1,71	1,57	0,26	21,16	18,05	20,92
Улазна руда	100,00	1,43	1,54	0,22	100,00	100,00	100,00

Табела 38. Расподела метала по класама крупноће концентрата олова при "грубљем" млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	0,59	63,95	3,15	0,28	0,53	0,97	0,43
-210+74	29,26	61,74	2,59	0,25	25,27	39,48	19,22
-74+38	20,79	73,83	2,36	0,27	21,47	25,56	14,75
-38+18	39,21	75,47	1,30	0,43	41,40	26,55	44,31
-18+9	9,85	80,11	1,41	0,79	11,04	7,24	20,45
-9+0	0,30	68,73	1,35	1,06	0,28	0,21	0,82
Концентрат олова	100,00	71,48	1,92	0,38	100,00	100,00	100,00

Табела 39. Расподела метала по класама крупноће отока олова при "грубљем" млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+589	0,48	0,12	0,22	0,08	0,34	0,07	0,21
-589+210	20,19	0,19	0,92	0,11	22,64	12,15	12,48
-210+74	25,76	0,17	1,79	0,19	25,83	30,15	27,51
-74+38	11,76	0,12	1,90	0,20	8,33	14,62	13,23
-38+18	7,79	0,19	2,20	0,33	8,73	11,21	14,45
-18+9	20,35	0,17	1,43	0,18	20,41	19,03	20,59
-9+0	13,67	0,17	1,43	0,15	13,71	12,79	11,53
Оток олова	100,00	0,17	1,53	0,18	100,00	100,00	100,00



Слика 85. Расподела олова по класама крупноће у улазу, концентрату олова и отоку олова при "грубљем" млевењу

### **11.7.2 Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "грубљем" млевењу**

На основу кривих просева може се закључити да је горња гранична крупноћа улазне руде у циклус флотирања минерала олова и отока олова приближно иста и износи око  $500 \mu\text{m}$ , док је горња гранична крупноћа концентратата олова знатно нижа и износи око  $180 \mu\text{m}$ . Оно што је интересантно, средњи пречник руде и отока олова су око  $75 \mu\text{m}$ , у случају "грубљег" млевења, док је средњи пречник концентратата олова око  $50 \mu\text{m}$ .

У случају "грубљег" млевења ( $50\%$  класе  $-74 \mu\text{m}$ ) потврдила се неповољна расподела ситних класа у улазу, концентрату олова и отоку олова. При овој

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

финоћи млевења у улазној руди имамо око 35% класе  $-18 \mu\text{m}$ . Истовремено у концентрату олова има 10 % класе  $-18 \mu\text{m}$ , док је садржај ове класе у отоку олова око 34 %.

Масени удео класе крупноће  $-38+18 \mu\text{m}$  у концентрату олова износи око 40 %, и највећи је масени удео од свих анализираних класа концентрата олова, док је садржај те исте класе у улазу веома низак и износи свега 3,66 %.

Расподела метала по класама крупноће показује да око 21% олова по расподели садржи најситнија класа крупноће  $-9+0 \mu\text{m}$  у улазној руди. Класа крупноће  $-18+9 \mu\text{m}$  носи око 20% олова. Укупно ове две ситне класе крупноће садрже око 41% олова у улазној руди.

У концентрату олова најситнија класа крупноће садржи свега 0,28% олова, а класа крупноће  $-18+9 \mu\text{m}$  садржи 11% олова. И овде се потврђује да ове ситне класе крупноће споро флотирају и у индустријским условима о чему је било речи и у делу где су приказана фундаментална испитивања. Такође, овде се намеће један „успутни” закључак да је у руди најмањи удео класе која најбоље флотира ( $-38+18 \mu\text{m}$ ). Овакав гранулометријски састав улазне руде не омогућује постизање најбољих технолошких резултата. Велики је удео ситних класа крупноће које садрже велики проценат олова, а споро флотирају. Са друге стране, велики је удео крупних класа крупноће које по правилу имају сраслаце тј. није добра ослобођеност минерала.

### **11.7.3 Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "уобичајеним" условима млевења ( 60 % класе $-74 \mu\text{m}$ )**

Гранулометријски састави улазне руде, концентрата и отока олова при "уобичајеним" условима млевења приказани су у табелама 40-42 и графички на сликама 86 и 87. Садржај метала по класама крупноће приказан је у табелама 43-45 и графички на слици 88.

Табела 40. Гранулометријски састав улазне руде при "убичајеној" финоћи млевења.

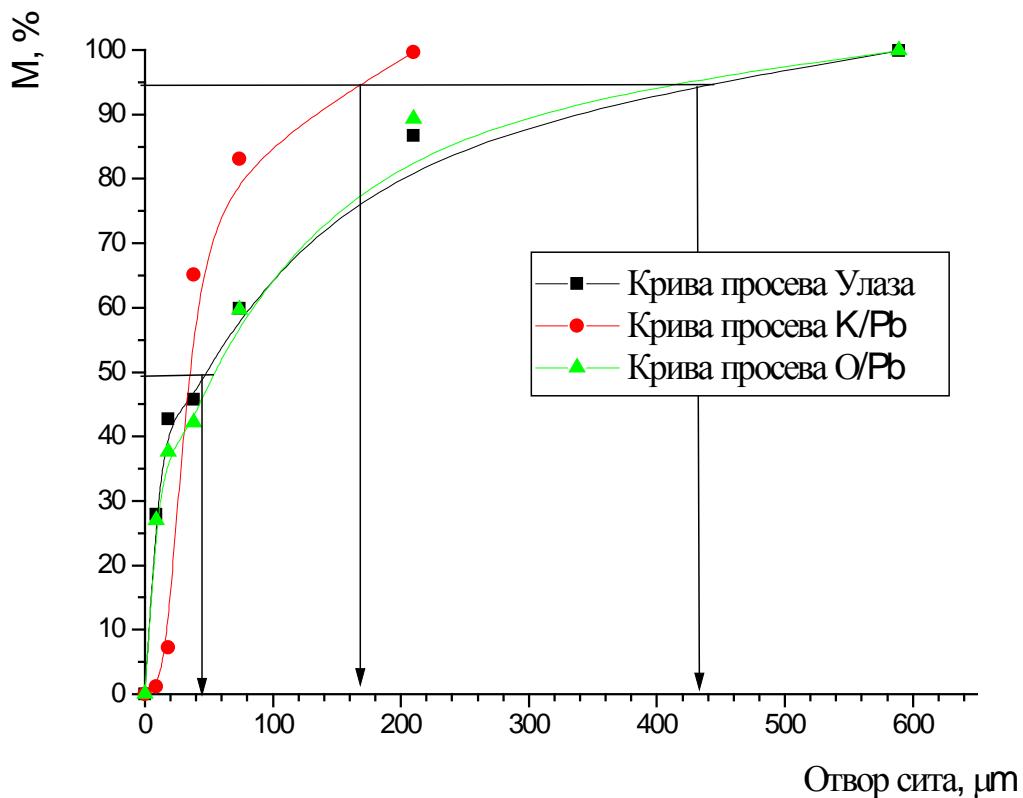
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+589	0,07	0,07	100,00
-589+210	13,27	13,34	99,93
-210+74	26,82	40,16	86,66
-74+38	14,13	54,29	59,84
-38+18	3,03	57,32	45,71
-18+9	14,85	72,17	42,68
-9+0	27,83	100,00	27,83
Улазна руда	100,00	-	-

Табела 41. Гранулометријски састав концентрата олова при "убичајеној" финоћи млевења

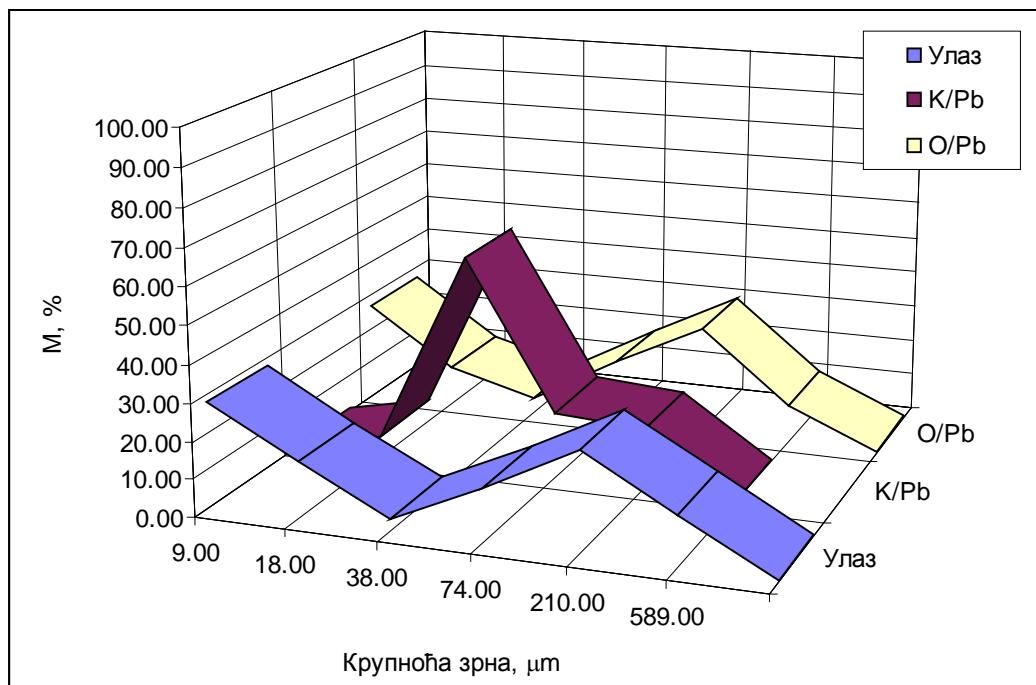
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+210	0,30	0,30	100,00
-210+74	16,57	16,87	99,70
-74+38	18,07	34,94	83,13
-38+18	57,83	92,77	65,06
-18+9	6,02	98,80	7,23
-9+0	1,20	100,00	1,20
Концентрат олова	100,00	-	-

Табела 42. Гранулометријски састав отока олова при "убичајеној" финоћи млевења

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+589	0,11	0,11	100,00
-589+210	10,57	10,69	99,89
-210+74	29,70	40,38	89,31
-74+38	17,55	57,93	59,62
-38+18	4,50	62,43	42,07
-18+9	10,57	73,00	37,57
-9+0	27,00	100,00	27,00
Оток олова	100,00	-	-



Слика 86. Криве просева улаза, концентрате олова и отока олова при "убичајеној" финоточе млевењу



Слика 87. Директне криве улаза, концентрате олова и отока олова при "убичајеној" финоточе млевењу

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Табела 43. Расподела метала по класама крупноће улазне руде при "убичајеној" финоћи млевења

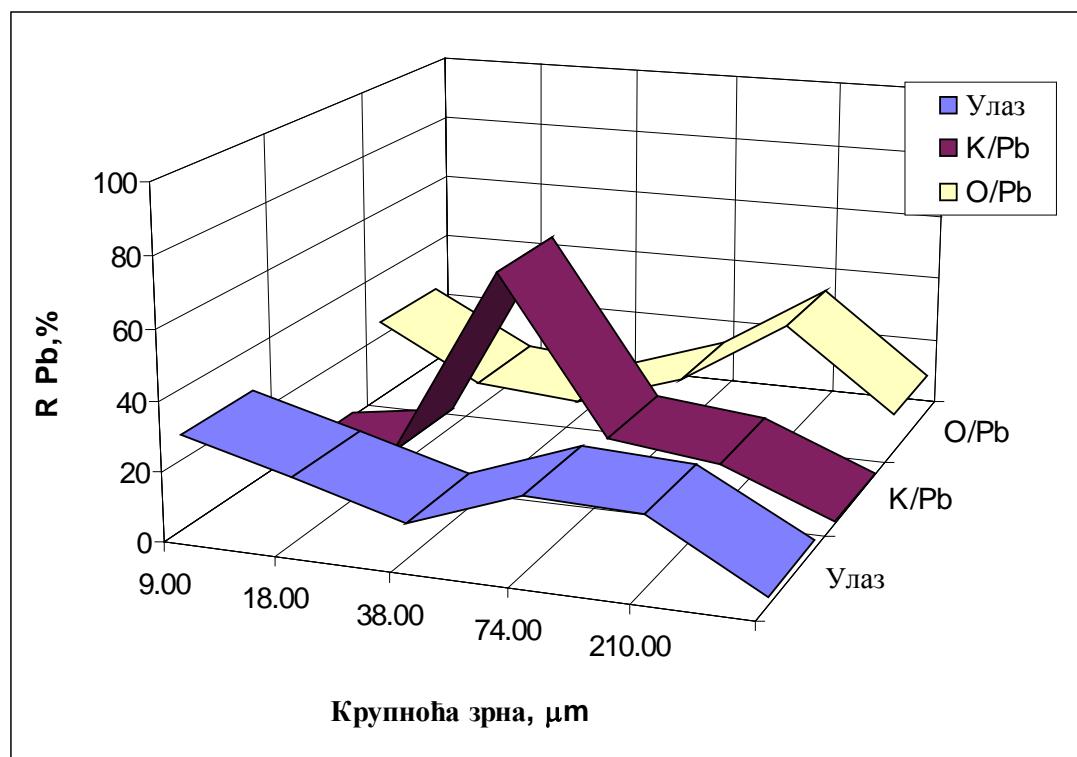
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	13,34	0,22	0,62	0,20	2,32	5,93	8,20
-210+74	26,82	0,96	1,52	0,37	20,34	29,22	30,52
-74+38	14,13	1,92	1,81	0,43	21,44	18,33	18,69
-38+18	3,03	4,21	1,96	0,51	10,07	4,25	4,75
-18+9	14,85	1,60	1,59	0,36	18,78	16,30	16,44
-9+0	27,83	1,23	1,27	0,25	27,05	25,33	21,40
Улазна руда	100,00	1,27	1,40	0,33	100,00	100,00	100,00

Табела 44. Расподела метала по класама крупноће концентрата олова при "убичајеној" финоћи млевења

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	0,30	12,32	1,97	0,21	0,05	0,31	0,08
-210+74	16,57	56,74	3,10	0,34	13,29	26,72	7,19
-74+38	18,07	66,50	2,54	0,42	16,99	23,88	9,69
-38+18	57,83	76,85	1,35	0,91	62,81	40,62	67,17
-18+9	6,02	68,48	1,35	1,73	5,83	4,23	13,30
-9+0	1,20	60,57	6,76	1,67	1,03	4,24	2,57
Концентрат олова	100,00	70,75	1,92	0,78	100,00	100,00	100,00

Табела 45. Расподела метала по класама крупноће отока олова при "убичајеној" финоћи млевења

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	10,69	0,25	0,58	0,13	11,46	4,44	4,29
-210+74	29,70	0,28	1,40	0,47	35,67	29,78	43,14
-74+38	17,55	0,21	1,60	0,21	15,81	20,11	11,39
-38+18	4,50	0,26	1,82	0,64	5,02	5,87	8,90
-18+9	10,57	0,17	1,63	0,40	7,71	12,35	13,07
-9+0	27,00	0,21	1,42	0,23	24,32	27,46	19,19
Оток олова	100,00	0,23	1,40	0,32	100,00	100,00	100,00



Слика 88. Расподела олова по класама крупноће у улазу, концентрату олова и отоку олова при "убичајеној" финоћи млевења

#### **11.7.4 Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "убичајеној" финоћи млевења**

На основу кривих просева може да се закључи да је горња гранична крупноћа улазне руде у циклус флотирања минерала олова и отока олова приближно иста и износи око 430  $\mu\text{m}$ , док је горња гранична крупноћа концентрата олова нешто нижа и износи око 170  $\mu\text{m}$ . Средњи пречници улазне руде и отока олова су око 50  $\mu\text{m}$ , средњи пречник концентрата олова је око 40  $\mu\text{m}$ . Ово потврђује чињеницу да се у руди налазе минерали који су врло различити по тврдоћи. Наиме, на једној страни је галенит, који се као изразито мек минерал лако уситњава и прелази у класе крупноће испод 40  $\mu\text{m}$ , а на другој страни је кварц који се као изузетно тврд минерал тешко уситњава.

Поред овога, утврђено је да при "убичајеној" финоћи млевења (60% класе -74  $\mu\text{m}$ ) у улазној руди има око 42% класе -18  $\mu\text{m}$ . Истовремено у концентрату олова има свега око 7 % класе -18  $\mu\text{m}$  док је садржај ове класе у отоку олова око 37,5 %. Са друге стране, масени удео класе -38+18  $\mu\text{m}$  у концентрату олова износи око 58 %, док је садржај те исте класе у улазу веома низак и износи свега 3 %.

Истовремено, када се погледа расподела метала по класама крупноће у улазној руди при "убичајеној" финоћи млевења, уочава се да класа крупноће -9+0  $\mu\text{m}$  носи око 27 % олова. Са друге стране, расподела метала у концентрату олова у овој истој класи крупноће је изузетно ниска и износи свега 1 % олова. Расподела метала у класи крупноће -9+0  $\mu\text{m}$  у отоку олова од 24% олова, поново показује да у индустријским условима та класа крупноће (-9+0  $\mu\text{m}$ ) изузетно споро флотира. Висок масени удео ове класе у улазу од око 28% указује да би требало обратити посебну пажњу на процес млевења и класирања, односно да би требало покушати да се одговарајућом технолошком схемом процеса млевења и класирања смањи масени удео ове најситније класе. Исто тако, расподела метала олова од око 63 % у класи крупноће -38+18  $\mu\text{m}$  у концентрату олова, указује да би требало покушати да се повећа масени удео ове класе крупноће у улазној руди. Дакле, све ово указује на чињеницу да се једностепеним млевењем и класирањем остварује неповољан гранулометријски састав руде за процес флотирања.

#### **11.7.5 Резултати гранулометријске анализе производа флотирања при "фином" млевењу (66 % класе -74 $\mu\text{m}$ )**

Гранулометријски састави улазне руде, концентрата и отока олова при "фином" млевењу приказани су у табелама 46-48 и графички на сликама 89 и 90. Садржај метала по класама крупноће приказан је у табелама 49-51 и графички на слици 91.

Табела 46. Гранулометријски састав улазне руде при "фином" млевењу.

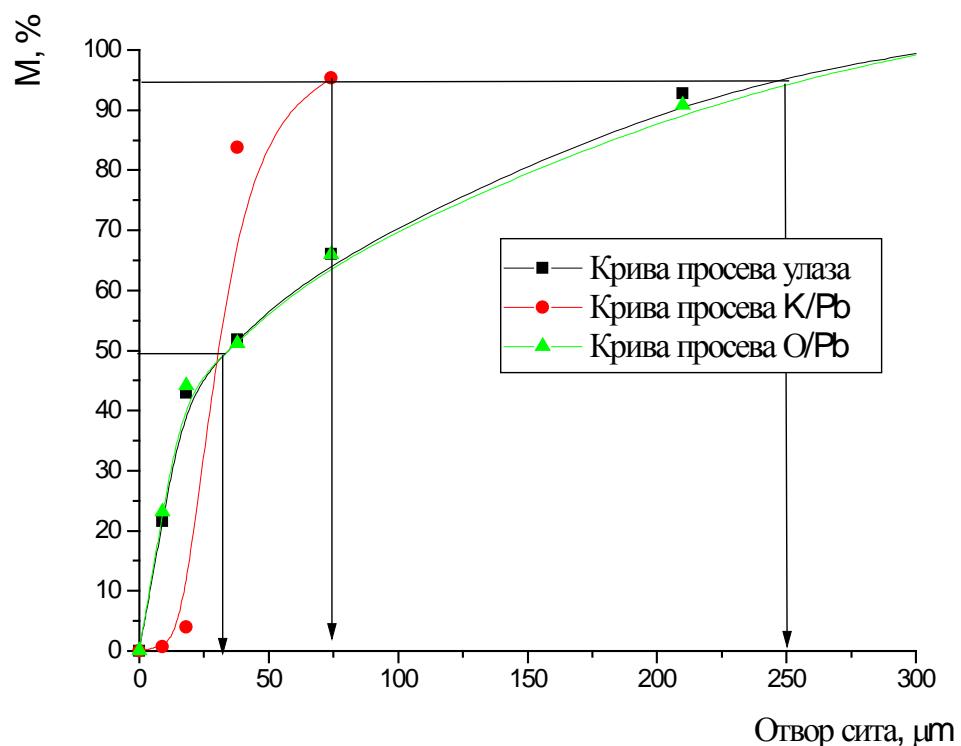
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+210	7,19	7,19	100,00
-210+74	26,80	33,99	92,81
-74+38	14,16	48,15	66,01
-38+18	8,93	57,08	51,85
-18+9	21,35	78,43	42,92
- 9+0	21,57	100,00	21,57
Улазна руда	100,00	-	-

Табела 47. Гранулометријски састав концентрата олова при "фином" млевењу.

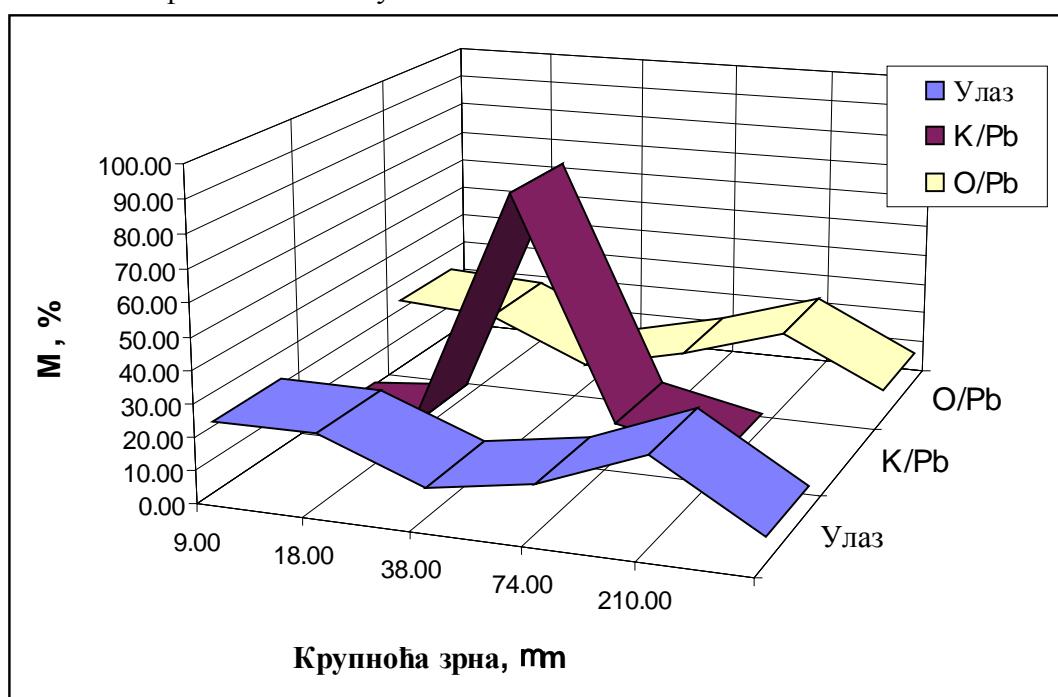
Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+74	4,68	4,68	100,00
-74+38	11,51	16,19	95,32
-38+18	79,86	96,04	83,81
-18+9	3,24	99,28	3,96
- 9+0	0,72	100,00	0,72
Концентрат олова	100,00	-	-

Табела 48. Гранулометријски састав отока олова при "фином" млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	M, %↓	M, %↑
+210	9,27	9,27	100,00
-210+74	24,81	34,09	90,73
-74+38	14,79	48,87	65,91
-38+18	7,02	55,89	51,13
-18+9	21,05	76,94	44,11
- 9+0	23,06	100,00	23,06
Оток олова	100,00	-	-



Слика 89. Криве просева улаза, концентрата олова и отока олова при "фином" млевењу



Слика 90. Директне криве улаза, концентрата олова и отока олова при "фином" млевењу

Табела 49. Расподела метала по класама крупноће улазне руде при "фином"

млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	7,19	0,19	0,4	0,05	1,04	2,14	2,11
-210+74	26,80	0,66	1,23	0,13	13,44	24,52	2,47
-74+38	14,16	1,53	1,71	0,16	16,46	18,01	13,31
-38+18	8,93	3,33	1,82	0,26	22,60	12,09	13,65
-18+9	21,35	1,47	1,43	0,18	23,85	22,71	22,58
- 9+0	21,57	1,38	1,28	0,22	22,62	20,53	27,88
Улазна руда	100,00	1,32	1,34	0,17	100,00	100,00	100,00

Табела 50. Расподела метала по класама крупноће концентрата олова при "фином"

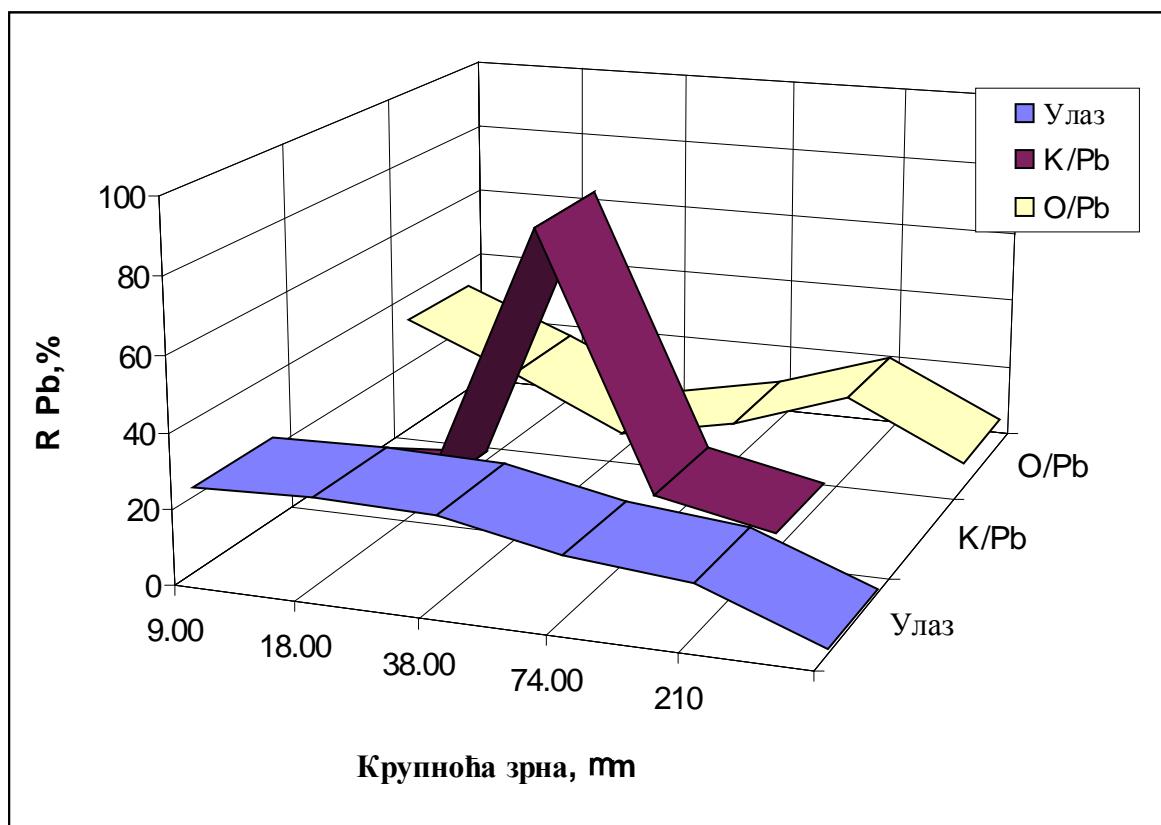
млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+74	4,68	75,92	1,55	0,34	4,41	4,99	4,61
-74+38	11,51	78,94	1,83	0,26	11,29	14,50	8,67
-38+18	79,86	81,15	1,41	0,34	80,50	77,53	78,67
-18+9	3,24	77,32	0,99	0,60	3,11	2,21	5,63
- 9+0	0,72	77,20	1,55	1,16	0,69	0,77	2,42
Концентрат олова	100,00	80,50	1,45	0,35	100,00	100,00	100,00

Табела 51. Расподела метала по класама крупноће отока олова при "фином"

млевењу

Класе крупноће, $\mu\text{m}$	M, %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	RPb, %	RZn, %	RCu, %
+210	9,27	0,21	0,36	0,05	7,12	2,61	2,69
-210+74	24,81	0,25	1,17	0,08	22,69	22,72	11,53
-74+38	14,79	0,22	1,59	0,24	11,90	18,40	20,61
-38+18	7,02	0,21	1,70	0,26	5,39	9,34	10,60
-18+9	21,05	0,26	1,48	0,26	20,02	24,38	31,80
- 9+0	23,06	0,39	1,25	0,17	32,89	22,55	22,77
Оток олова	100,00	0,27	1,28	0,17	100,00	100,00	100,00



Слика 91. Расподела олова по класама крупноће у улазу, концентрату олова и отоку олова при "фином" млевењу

#### 11.7.6 Осврт на резултате гранулометријске анализе производа флотирања при "фином" млевењу

На основу кривих просева може да се закључи да је горња гранична крупноћа улазне руде у циклус флотирања минерала олова и отока олова приближно иста и у случају " финијег" млевења и износи око  $250\text{ }\mu\text{m}$ , док је горња гранична крупноћа концентрата олова око  $75\text{ }\mu\text{m}$ . Оно што је интересантно, средњи пречник сва три производа, у случају " финијег" млевења, износи око  $35\text{ }\mu\text{m}$ .

Такође, у случају " финијег" млевења ( $66\%$  класе  $-74\text{ }\mu\text{m}$ ) још је израженија неповољна расподела ситних класа у улазу, концентрату олова и отоку олова. При овој финоћи млевењу у улазној руди има око  $43\%$  класе  $-18\text{ }\mu\text{m}$ . Истовремено, у

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

концентрату олова има свега око 4% ове класе крупноће што је најмање у поређењу са свим претходним случајевима. Садржај ове класе крупноће у отоку олова је око 44 % што је изузетно високо. Расподела метала по класама крупноће показује да се око 45% олова у улазној руди налази у ситним класама крупноће испод 18  $\mu\text{m}$ , а да свега око 4% олова по расподели одлази у концентрат олова.

Дакле, на основу резултата гранулометријске анализе може да се констатује да се повећавањем финоће млевења погоршавају услови за флотирање руде.

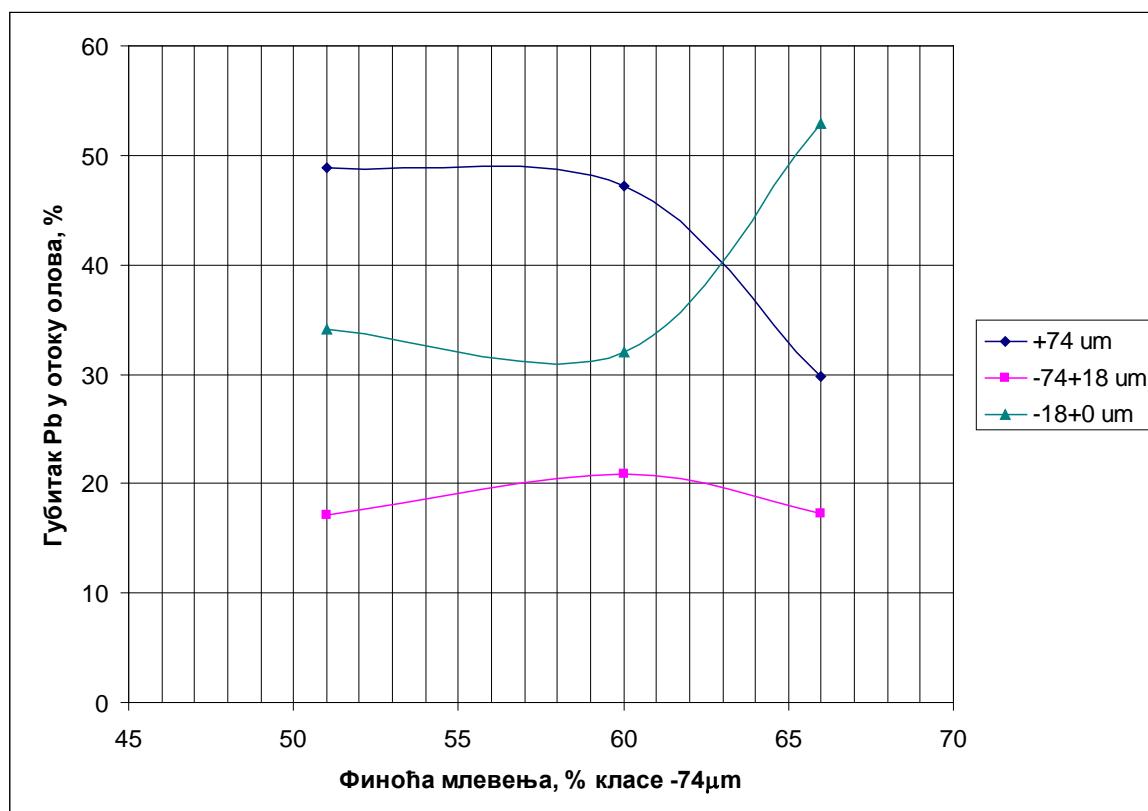
#### **11.7.7 Утврђивање најповољније финоће млевења руде, у погонским условима, за циклус флотирања минерала олова**

На основу претходних анализа може се закључити да је веома важно, за сваки процес флотирања, одредити најповољнију финоћу млевења.

У овој докторској дисертацији покушало се да се преко губитка олова у отоку олова, кроз три карактеристичне класе крупноће, утврди најповољнија финоћа млевења за минерал галенит. Резултати те анализе приказани су у табели 52 и графички на слици 92.

Табела 52. Губитак олова по класама крупноће при различitim финоћама млевења

Финоћа млевења, % класе -74 $\mu\text{m}$	Класе крупноће, $\mu\text{m}$		
	+74	-74+18	-18+0
50	48,81	17,07	34,12
60	47,13	20,84	32,03
66	29,81	17,28	52,91



Слика 92. Губитак Pb у отоку олова по класама крупноће у функцији финоће млевења

На слици 92 приказан је губитак олова у отоку циклуса флотирања минерала овог метала кроз три класе крупноће зрна. Класу крупноће  $+74 \mu\text{m}$  сматрамо "крупном" класом за процес флотирања са повећаним уделом сраслих зрна. Класу крупноће  $-74+18 \mu\text{m}$  сматра се "оптималном" за процес флотирања. Класа крупноће  $-18+0 \mu\text{m}$  сматра се "ситном" и кроз ту класу крупноће испољава се повећани губитак корисне компоненте.

Губитак олова у отоку флотирања кроз "оптималну" класу крупноће је око 20% и не мења се са финоћом млевења.

Губитак олова кроз крупне класе крупноће смањује се са повећањем финоће млевења и то изразито код финоћа већих од 60%  $-74 \mu\text{m}$ . Истовремено се констатује да губитак олова кроз ситне класе крупноће расте са повећањем финоће млевења и то изразито за финоће веће од 60%  $-74 \mu\text{m}$ . Али са аспекта

свеукупног искоришћења олова, пресечна тачка (слика 92) је препоручена финоћа млевења од 63% класе  $-74\mu\text{m}$ , за руду локалитета „Рудник“.

## **12 Закључак**

Кинетика флотирања је изузетно важна и сложена карактеристика процеса флотирања. На кинетику процеса утиче много фактора (судар и причвршћивање минералних зрна за ваздушни мехурић, крупноћа честица, потрошња реагенаса, врста и концентрација колектора, време флотирања, аерација, pH средине (пулпе), хидрофобно-хидрофилне карактеристике минералне површине, хидродинамички процеси у машини, густине пулпе и др.), о чему је детаљније било речи у Општем делу ове дисертације. Познавање кинетике процеса омогућује боље управљање индустријским процесом. На кинетику флотирања минерала у гравитационом пољу пре свега утиче крупноћа минералног зrna. Поред тога што сила гравитације утиче на правац кретања комплекса ваздушни мехурић - минерално зrno, делује посебно и на минерално зrno, као сила супротног дејства од сile потиска која тежи да изнесе комплекс ваздушни мехурић-минерално зrno на површину. С обзиром да сила гравитације зависи од масе зrна, а ова опет од пречника зrна на трећи степен, очигледна је велика зависност флотабилности минерала, односно, кинетике флотирања од крупноће зrна.

На основу резултата приказаних у овој докторској дисертацији може да се закључи следеће:

- Приказани резултати испитивања показују да се флотирање галенита ситних класа крупноће може описати кинетичком једначином за процес првог реда.
- Константа брзине флотирања, односно брзина флотирања расте са порастом концентрације колектора код свих испитиваних класа крупноће (испод  $38\mu\text{m}$ ).

## Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Константа брзине флотирања брже расте са повећањем крупноће зрна изнад 18  $\mu\text{m}$  (код крупнијих класа  $-38+23 \mu\text{m}$  и  $-23+18 \mu\text{m}$ ) при истој концентрацији колектора.
- Две најситније класе крупноће ( $-18+9 \mu\text{m}$  и  $-9+0 \mu\text{m}$ ) имају најмање константе брзине флотирања, а тиме и брзину флотирања, док су им вредности константи брзине приближно исте за исту концентрацију колектора (KBX).
- Поређењем модела за приказивање кумулативног искоришћења галенита у функцији различих параметара аналитичким изразима утврђено је да модел заснован на Boltzmann-овој функцији најбоље апроксимира резултате експерименталних истраживња у испитиваном временском интервалу.
- На основу кинетике флотирања приказане по Boltzmann-овој функцији може се утврдити граница између брзог – „грубог“ и спорог – „контролног“ флотирања. Ова граница је јасније изражена код класа крупноће изнад 18  $\mu\text{m}$  и она износи око 5 минута. Код класа крупноће испод 18  $\mu\text{m}$  не може јасно да се утврди ова граница, али може да се каже да за пројектовано време флотирања ситне класе крупноће углавном не успевају да исфлотирају.
- Потврда претходне констатације види се на основу тога што максимално флотацијско искоришћење галенита опада са смањењем крупноће за укупно време флотирања од 10 минута.
- Независно од времена флотирања види се да флотацијско искоришћење галенита брже опада са смањењем крупноће зрна у поређењу са променом флотацијског искоришћења у функцији концентрације колектора.
- Резултати ових испитивања наводе на закључак да повећање концентрације колектора није право решење проблема флотирања ситних класа крупноће, као ни бесконачно продужење времена флотирања.

Да би се провериле ове поставке у индустриским условима, вршена су снимања рада погона при три различите фине млевења. На основу резултата снимања рада погона може да се закључи следеће:

- Гранулометријски састави улазне руде, концентрата олова и отока олова показују да се веома мало ситних класа крупноће (испод 18  $\mu\text{m}$ ) налази у концентрату у односу на садржај тих истих класа у улазу и отоку олова. Дакле, галенит крупноће испод 18  $\mu\text{m}$  јако слабо флотира у индустријским условима.
- Са повећањем финоће прелива механичког класификатора, удео ситних класа крупноће се повећава, а тиме се погоршавају услови за флотирање.
- Удео класе крупноће  $-38+18 \mu\text{m}$  у концентрату олова, највећи је у односу на остале класе крупноће, без обзира на финоћу млевења. Са друге стране, удео ове класе крупноће у улазној руди је веома низак и не прелази 8%. Дакле, класа крупноће  $-38+18 \mu\text{m}$  најбоље флотира у индустријским условима, а ње у улазу има веома мало.
- Расподела метала по класама крупноће показује да је у ситним класама крупноће (испод 18  $\mu\text{m}$ ) у улазној руди садржај олова преко 40%, а да је веома мали део овог метала садржан у ситним класама крупноће у концентрату (никада више од око 10% олова).
- Све напред наведено указује да је предлог за промену система млевења и класирања оправдан јер би се добила руда повољнијег гранулометријског састава за флотирање. Промена у процесу млевења и класирања спречила би преуситњавање галенита увођењем тзв. међуфазног флотирања (МФ) или флотирањем галенита у самосталној флотацијској ћелији (СФЋ).

Како је у оквиру ове докторске дисертације предмет испитивања био утицај крупноће галенита на кинетику флотирања то ваља напоменути да је анализа утицаја тог, као и било ког другог параметра, на флотирање руде у индустријским условима далеко сложеније. Ово је због тога што је у индустријским условима континуирани проток материјала врло хетерогеног минералног састава, различитог степена ослобођености, веома различита

флотабилност минералних зрна, која су уз то и веома различитог распона крупноће, а самим тим различите вероватноће судара, различите вроватноће учвршћивања ваздушних мехурића, различите вероватноће испливавања формираног комплекса у слој пене, различите вероватноће задржавања у истој и преласка у концентрат, итд. Све у свему, опис кинетике таквог система је веома комплексно питање, па зато сва ова испитивања имају посебан значај у смислу научних поставки и тумачења.

### **13 Предлог даљих испитивања**

Фундаментална испитивања вршена су на узорцима минерала галенита из лежишта „Рудник“ класа крупноће  $-38 + 23 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $-23 + 18 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $-18+9 \text{ }\mu\text{m}$  и  $-9+0 \text{ }\mu\text{m}$ . Две последње класе крупноће су најпроблематичније за процес флотирања јер је њихова брзина флотирања најмања. У даљем раду требало би пажњу посветити и другим минералима овог лежишта и утврдити да ли флотирање ситних класа крупноће тих других минерала такође може да се опише кинетичком једначином за процес првог реда. Оваква испитивања би била интересантна и за друга лежишта јер је проблем флотирања ситних класа крупноће присутан у већој или мањој мери скоро код свих типова руда.

На основу свега изнетог предлаже се да се и индустриска испитивања наставе у циљу сагледавања стања у циклусима флотирања минерала бакра и цинка уз детаљну анализу млевења и класирања. Предложена измена схеме млевења и класирања увођењем другог степена класирања у хидроциклону, уз увођење међуфазног флотирања крупнозрног галенита, могла би повољно да се одрази и на флотацијско искоришћење бакра и цинка из руде лежишта „Рудник“.

## **14 Литература**

- Abrahamson, J., (1975). Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid, Chemical Engineering Science, Vol. 30, pp. 1371-1379;
- Abramov A.A., (1967). Vlijanie sorbcii butilovogo ksantogenata i butilovogo diksantogenida na flotiruemost galenita, Trudi V-oj naučno tehničeskoj sesii instituta Mehanobr, Tom 1, pp.287-305;
- Agar, G. E., (1985). The optimization of Flotation Circuit Design from Laboratory Rate Data, XV International Mineral Processing Congres, Cannes II: pp. 100-111;
- Ahmed, N., Jameson G.J., (1985). The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles, International Journal of Mineral Processing, 14, pp.195-215;
- Ahmed, N., Jameson G.J., (1989) Flotation kinetics, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rewiew 5, pp.77-99;
- Arbiter, N., Haris, C., (1962). Flotation kinetics, Froth flotation: 50<sup>th</sup> anniversary volume, AIME, № 4;
- Bazin, C., Proulx M., (2001). Distribution of reagents down a flotation bank to improve recovery of coarse particles, International Journal of Mineral Processing, 61, pp.1-12;
- Beloglazov, K., (1947). Zakonomernosti flotacionog proresa, Metalurgizdat, Moskva;
- Blake, P., Ralston, J., (1985). Particle size, surface coverage and flotation response, Colloids and Surfaces, V 16, pp. 41-53;
- Bogdanov, O., Emeljanov, M., (1970). Razvitie perspektivi o kinetike flotacii, Obogaščenie rud, № 3;
- Bockris, J.O'M., Devanathan, M.A.V., Müller, K., (1963) Proceedings of The Royal Society, (London) 274, pp. 55;
- Brožek, M., (2007). Probability of particle-bubble collision in pneumo-mechanical flotation cell, Archives of Metallurgy and Materials, V 55, Issue 1, pp. 293-304;
- Brožek, M., Mlynarczykowska, A., (2010). Analysis of kinetics models of batch flotation, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, pp. 51-65;
- Ćalić, N., (1990). Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd;
- Collins, G.L., Jameson G.J., (1976). Experiments on the flotation of fine particles, the influence of particle size and charge, Chemical Engineering Science, Vol. 31, pp. 985-991;
- Collins, G.L., Jameson G.J., (1977). Double-layer effects in the flotation of fine particles, Chemical Engineering Science, Vol. 32, pp. 239-246;
- Crawford, R., Ralston J., (1988). The influence of particle and contact angle in mineral flotation, International Journal of Mineral Processing, 23, pp. 1-24;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Cullinan, V. J., Grano S.R., Greet C.J., Johnson N.W., Ralston J., (1999). Investigating fine galena recovery problems in the lead circuit of Mount Isa Mines lead/zinc concentrator part 1: grinding media effects, Minerals Engineering, Vol.12, No 2, pp. 147-163;
- Cvetićanin, L., Lazić, P., (2005). Kinetics of galena flotation as a function of potassium butyl Xanthate consumption, Proceedings of the XI-th Balkan Mineral Processing Congress “Mineral Processing in Sustainable Development”, Durres-Albania, pp. 183-190, ISBN: 99943-694-6-6;
- Cvetićanin, L., Lazić, P., (2005). Kinetics of galena flotation as a function of the size of mineral particle, Proceedings of the XI-th Balkan Mineral Processing Congress “Mineral Processing in Sustainable Development”, Durres-Albania, pp. 202-210, ISBN: 99943-694-6-6;
- Cvetićanin, L., Lazić, P., Vučinić, D., Knežević, D., (2012). The Galena Flotation in Function of Grindability, Journal of Mining Science, Vol. 48, No. 4, pp. 760-764;
- Cvetićanin, L., Vučinić, D., Lazić, P., Kostović, M., (2015). Effect of galena grain size on flotation kinetics, Journal of Mining Science, Vol. 51, No. 3, pp 591-595, DOI: 10.1134/S1062739115030230
- Dai, Z., Dukhin S., Fornasiero D., Ralston J., (1998). The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 197, pp. 275-292;
- Dai, Z., Fornansiero D., Ralston J., (1999). Particle-bubble attachment in mineral flotation, Journal of Colloid and Interface Science, 217, pp.70-76;
- Dai, Z., Fornasiero, D., Ralston, J., (2000). Particle-bubble collision models—a review, Advances in Colloid and Interface Science, 85, pp 231-256;
- Derjaguin, B.V., Dukhin, S.S., (1961). Theory of Flotation of Small and Medium-size Particles, Institution of Mining and Metallurgy, pp. 241-267;
- Derjaguin, B.V., Dukhin S.S., Rulyov N.N., (1984). Kinetic Theory of flotation of small particles, Surface and Colloid Science, 13, pp. 71-113;
- Dobby, G.S., Finch, J.A., (1987). Particle Size Dependence in Flotation Derived from a Fundamental Model of the Capture Process, International Journal of Mineral Processing, 21, pp. 241-260;
- Drzymala J., (1994). Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: Maximum size of entrained particles, International Journal of Mineral Processing, 42, pp.139-152;
- Drzymala, J., (2007). Mineral Processing, Foundations of theory and practice of mineralogy, Oficyna Wydawnicza PWr., Wroclaw;
- Duan, J., Fornasiero, D., Ralston, J., (2003). Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite in an ore, International Journal of Mineral Processing, 72, pp. 227-237;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Dukhin, S.S., Rulyov, N.N., Dimitrov, D.S., (1986). Coagulation and Dynamics of Thin Films, Naukova Dumka, Kyiv, 1986 (in Russian);
- Đorđević, S., (1981). Fizička hemija II, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu;
- Elimelech, M., Williams, R.A., Jia, X., Gregory, J., (1997). Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA. pp. 448;
- Feng, D., Aldrich C., (1999). Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores, Minerals Engineering, Vol. 12, № 7, pp.721-731;
- Firouzi, M., Nguyen A.V., Hashemabadi S.H., (2011). The effect of micro hydrodynamics on bubble-particle collision interaction, Minerals Engineering 24, pp.973-986;
- Flint, L.R., Howarth, W.J., (1971). The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles, Chemical Engineering Science, Vol. 26, pp. 1155-1168;
- Fuerstenau, D. W., Chander, S.M., Abouzied, A.M., (1973). The concentration of fine particles, Congreso Latinamericano de Minería y Metalurgia Extractiva, Santiago, Chile;
- Fuerstenau, D. W., (1999). Flotation fundamentals 1, Advances in Flotation Technology, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.;
- Gaudin, A. M., Schuhmann, R., Schlechten, A.W., (1942). Flotation Kinetics, II The effect of size on the behavior of galena particles, J.Phys. Chem., 46, pp. 902;
- Gaudin, A. M., (1957). Flotation, Mc Graw-Hill, New York;
- George, P.F., Nguyen, A.V., Jameson, G.J., (2006). Computational modelling and validation of ultrafine particle flotation, Fifth International Conference on CFD in the Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia;
- Goel, S., Jameson, J., (2012). Detachment of particles from bubbles in an agitated vessel, Minerals Engineering 36-38, pp. 324-330;
- Grano, S., (2006). Effect of impeller rotational speed on the size dependent flotation rate of galena in full scale plant cells, Minerals Engineering, 19, pp.1307-1318;
- Hansjoachim, S., Nguyen A.V., (1999). Time of gas-solid-liquid three-phase contact expansion in flotation, International Journal of Mineral Processing, 56, pp.117-132;
- Hayes, R.A., Ralston, J., (1988). The Collectorless Flotation and Separation of Sulphide Minerals by Eh Control, International Journal of Mineral Processing, 23, pp. 55-84;
- Hewitt, D., Fornasiero, D., Ralston, J., (1994). Bubble particle attachment efficiency, Minerals Engineering, Vol. 7, Nos 5/6, pp. 657- 665;
- Huber-Panu I., (1965). Beiträge zur theorie der flotations-kinetik, Freiberger forshungshefte, A335, VEB Leipzig;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Imaizumi T., Inoue T., (1963). Kinetic Consideration of froth flotation, Mineral Processing Conference, Cannes;
- Jameson, G. J., (1977). Physical factors affecting recovery rates in flotation, Minerals Science Engineering, 9 (3), pp. 103-118;
- Jameson, G.J., (2010). New directions in flotation machine design, Minerals Engineering, 23, pp.835-841;
- Jameson, G. J., (2012). The effect of surface liberation and particle size on flotation rate constants, Minerals Engineering 36-38, pp.132-137;
- Johnson, N.W., (2006). Liberated 0-10 µm particles from sulphide ores, their production and separation-Recent developments and future needs, Minerals Engineering, 19, pp. 666 - 674;
- Jowett, A., (1980). Formation and disruption of the particle-bubble aggregates in flotation, In: P. Somasundaran (Editor), Fine particles processing. Proceedings of the International Symposium of fine particles processing, Las Vegas, Nevada, AIME, New York, N.Y., Chap. 37;
- King, R.P., (1982). The Principles of Flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, 11, pp. 215-225;
- King, R.P., (2001). Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems, Chapter 9 Floatation, pp. 298-350;
- Koh, P.T.L., Manickam, M., Schwarz, M.P., (2000). CFD simulation of bubble-particle collisions in mineral flotation cells, Minerals Engineering Vol. 13, No. 14-15, pp. 1455-1463;
- Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., (2003). CDF modeling of bubble-particle collision rates and efficiencies in mineral flotation cells, Minerals Engineering, 16, pp.1055-1059;
- Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., (2006). CDF modeling of bubble-particle attachments in flotation cells, Minerals Engineering 19, pp.619-626;
- Koh, P.T.L., Hao, F.P., Smith, L.K., Chau, T.T., Bruckard, W.J., (2009). The effect of particle shape and hydrophobicity in flotation, International Journal of Mineral Processing, 93 pp.128-134;
- Lazić P., Ćalić N., (2000a). Boltzmann's model of flotation kinetics, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congres, Roma, pp. 87- 93;
- Lazić P., Ćalić N., (2000b). New model of flotation kinetics vs collector consumption, Proceedings of the Third Jordanian International Mining Conference, Amman, pp.101-106;
- Lazić P., Ćalić N., (2000c). Novi model kinetike flotiranja, Zbornik radova XVII Jugoslovenskog simpozijuma o PMS, Bor, pp. 51-56;
- Lazić P., Ćalić N., (2001) Influence of collector consumption on flotation kinetics, 9th Balkan Conference of Mineral Processing, Istanbul, pp.193-196;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Lazić P., (2002). Oprimalni model kinetike flotiranja minerala obojenih metala, doktorska disertacija, RGF Beograd;
- Li, D., Fitz Patrick, J.A., Slattery J.C., (1990). Rate of collection of particles by flotation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 29, pp. 955-967;
- Li, H., (2014). Thesis, Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta;
- Loewenberg, M., Davis, R.H., (1994). Flotation rates of fine spherical particles and droplets, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No23, pp. 3923-3941;
- Manojlović-Gifing, M., (1969). Teorijske osnove flotiranja, Beograd;
- Manojlović-Gifing, M., (1989). Faze flotacijske pulpe, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd;
- Miettinen, T., Ralston, J, Fornasiero D., (2010). The limits of fine particle flotation, Minerals Engineering 23, pp. 420- 437;
- Milošević S., (1994). Flotacijska koncentracija, Tehnički fakultet Bor;
- Min, M.A., Nguyen A.V. (2013). An exponential decay relationship between micro-flotation rate and back-calculated induction time for potential flow and mobile bubble surface, Minerals Engineering 40, pp. 67-80;
- Minić, D., Antić-Jovanović, A., (2005). Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu;
- Mentus, S., (2001). Elektrohemija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju;
- Newcombe, B., Bradshaw, D., Wightman, E., (2012). Development of laboratory method to predict plant flash flotation performance, Minerals Engineering, V 39, pp. 228-236;
- Neethling, S.J., Cilliers, J.J., (2009). The entrainment factor in froth flotation: Model for particle size and other operating parameter effects, International Journal of Mineral Processing, 93, pp. 141–148;
- Nguyen, A.V., (2003). New method and equations for determining attachment tenacity and particle size limit in flotation, Internationl Journal of Mineral Processing, 68, pp.167-182;
- Nguyen, A.V., Ralston, J., Schulze, H.J., (1998). On modeling of bubble-particle attachment probability in flotation, International Journal of Mineral Processing, 53, pp. 225-249;
- Nguyen, A.V., Schulze, H.J., Ralston, J., (1997). Elementary steps in particle-bubble attachment, International Journal of Mineral Processing, 51, pp.183-195;
- Nguyen, A.V., George, P., Jameson, G.J., (2006). Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment, Chemical Engineering Sience, 61, pp. 2494-2509;
- Nguyen, A.V., (1994). The collision between fine particle and single bubble in flotation, Journal of Colloid Interface Science, 162, pp. 123-128;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Phan, C.M., Nguyen, A.V., Miller, J.D., Evans, G.M., Jameson, G.J., (2003). Investigations of bubble-particle interactions, International Journal of Mineral Processing 72, pp. 239- 254;
- Polat, M., Chander, S., (2000). First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants, International Journal of Mineral Processing 58, pp. 145-166;
- Pyke, B., Fornasiero, D., Ralston, J., (2003). Bubble particles heterocoagulation under turbulent conditions, Journal of Colloid and Interface Science, 265, pp. 4-5;
- Radoev, B. P., Alexandrova, L.B., Tchaljovska, S.D., (1990). On the kinetics of froth flotation, International Journal of Mineral Processing, 28, pp.127-138;
- Radoev, B.P., Alexandrova, L.B., (1993). Influence of rotation velocity and collector concentration on the flotation kinetics, Turkey XML Madencilik Congres, pp.503-512;
- Rahman, R. M., Ata, S., Jameson G.J., (2012). The effect of flotation variables on the recovery of different particle fractions in the froth and the pulp, International Journal of Mineral Processing, 106-109, pp. 70-77;
- Ralston, J., (1999). Controlled flotation processes: Prediction and manipulation of bubble-particle capture, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy;
- Ralston, J., Dukhin, S.S., (1999). The interaction between particles and bubbles, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, pp. 3-14;
- Ralston, J., Fornasiero, D., Hayes, R., (1999a). Bubble-particle attachment and detachment in flotation, International Journal of Mineral Processing 56, pp.133-164;
- Ralston, J., Dukhin, S.S. Mishchuk, N.A., (1999b). Inertial hydrodynamic particle-bubble interaction in flotation, International Journal of Mineral Processing, 56, pp. 207-256;
- Ralston, J., (2000). Bubble-Particle Capture, Encyclopedia of Separation Science, Volume 2 Flotation, Academic press, pp.1464-1471;
- Ralston, J., Dukhin, S.S., Mishchuk N.A., (2002). Wetting film stability and flotation kinetics, Advances in Colloid and Interface Science, 95, pp.145-236;
- Reay, D., Ratcliff, G.A., (1973). Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 51, pp. 178-185;
- Rodrigo, F.M.R., Michael, M.P., (1998). Application of Electrotechnology for removal and Prevention of reverse osmosis biofouling, № 1375, Zeta Corporation, Tucson, AZ.;
- Ross, V.E., (1991). The behaviour of particles in flotation froths, Minerals Engineering, Vol. 4, Nos 7-11, pp. 959-974;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Ross, V. E., (1997). Particle-bubble attachment in flotation froths, Minerals Engineering, Vol. 10, No. 7, pp. 695-706;
- Rubinstein, B. Ju., Filipov, Ju., (1980). Kinetika flotacii, Nedra, Moskva;
- Savassi,O.N., Alexander, D.J., Franzidis, J.P., Manlapig, E.V., (1998). An empirical model for entrainment in industrial flotation mobility, European Physical J E 15(1), pp.53-60;
- Schubert, H., (2008). On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation, Minerals Engineering, 21, pp. 930-936;
- Schulze, H. J., (1984). Physico-chemical Elementary Processes in Flotation Analysis from point of view of Colloid Science, Elsevier Amsterdam;
- Schulze, H. J., (1989). Hydrodynamics of bubble-particle collisions, Mineral Processing Extractive Metall. Rev. 5, pp. 43-76;
- Schulze, H.J., Radoev, B., Geidel, Th., Stechemesser, H., Topfer, E., (1989). Investigations of the Collision Process between Particles and Gas Bubbles in Flotation - A Theoretical Analysis, International Journal of Mineral Processing, 27, pp. 263-278;
- Schulze, H.J., (1992). Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding, Advances in Colloid and Interface Science, 40, pp. 283-305;
- Schulze, H. J., (1993). New theoretical and experimental investigation on stability of bubble/particle aggregates in flotation: a theory on upper particle size of floatability, International Journal of Mineral Processing, 4, pp. 241-259;
- Shahbazi, B., Rezai, B., Koleini, S.M.J., (2010). Bubble-particle collision and attachment probability on fine particles flotation, Chemical Engineering and Processing, 49, pp. 622-627;
- Sherrell, I.M., (2004). Development of a Flotation Rate Equation from First Principles under Turbulent Flow Conditions, Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy In Mining and Minerals Engineering;
- Sivamona, R., (1990). The Problem of Recovering Very Fine Particles in Mineral Processing - A Review, International Journal of Mineral Processing, 28, pp. 247-288;
- Small, G.L., Grano S.R., Ralston J., Johnson N.W., (1997). Methods to increase fine minerals recovery in the Mount Isa Mines lead/zinc concentrator, Minerals Engineering, Vol. 10, No 1, pp. 1-15;
- Stanojev J., Cvetićanin L., Tomanec R., Knežević D., (2000). The galena flotation in functions of grindability, International Conference New trends in mineral processing IV, Ostrava, Czech Republik., ISBN: 80-7078-885-2;
- Stechemesser H., Nguyen, A.V., (1999). Time of gas-solid-liquid three-phase contact expansion in flotation, International Journal of Mineral Processing, 56, pp. 117-132;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

- Subrahmanyam, T.V., Forssberg, K.S.E., (1990). Fine particles processing: shear-locculation and carrier flotation - a review, International Journal of Mineral Processing, 30 pp. 265-286;
- Sutherland K.L., (1947). Physical chemistry of flotation, XI, Kinetics of the flotation process, Division of Industrial Chemistry, Commonwealth Council for Scientific and Industrial Research, Melbourne, Australia;
- Sutherland K.L., (1948). Kinetics of the flotation process, Journal of Physical Colloid Chemistry, 52, pp 394-42;
- Sokovnin, O.M., Zagorskina, N.V., (2005). Quantitative Determination of the Limits of Hydrodynamic Modes of Flotation in Rheologically Complex Media, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 39, No. 3, pp. 329-331;
- Somasundaran, P., (1981). Fine particles processing, Indo-US Workshop on Mineral Processing and Chemical Metallurgy, Rao, A.P. and Mallikarjunan, R.,ed, Hindustan Zinc Limited, India, pp.62-66;
- Tao, D., (2005). Role of Bubble Size in Flotation of Coarse and Fine Particles - A Review, Separation Science and Technology, Vol. 39, No. 4, pp. 741-760;
- Tomanec, R., (2000). Metode испитивања минералних сировина у припреми минералних сировина, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd;
- Trahar, W.J., (1976). The selective flotation of galena from sphalerite with special reference to the effects of particle size, International Journal of Mineral Processing, 3, pp. 151-166;
- Trahar, W.J., Warren, L.J., (1976). The floatability of very fine particles - a review, International Journal of Mineral Processing, 3, pp. 103-131;
- Trahar, W.J., (1981). A rational interpretation of the role of particle size in flotation, International Journal of Mineral Processing, 8, pp. 289-327;
- Vučinić, D., (1992). Doktorska дисертација, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet;
- Vučinić, D., Popov, S., (2003). Fizička hemija, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu;
- Welsby, S.D.D., Vianna, S.M.S.M., Franzidis, J.-P., (2010). Assigning physical significance to floatability components, International Journal of Mineral Processing, 97, pp. 59-67;
- Wills, B. A., (1988). Mineral Processing Technology, Cornwall, England, pp. 769-772;
- Woodburn, E.T., King, R.P., Colborn, R.P., (1971). The effect of particle size distribution on the performance of a phosphate flotation process; Metallurgical and Materials Transactions, 2, pp. 3163-3174;
- Yoon, R.H., (2000). The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction, International Journal of Mineral Processing, 58, pp. 129-143;
- Yoon, R.H., Luttrell, G.H., (1989). The effect of bubble size on fine particle flotation, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, V 5, pp. 101-122;

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

Yoon, R.H., Yordan J. L., (1991). The Critical Rupture Thickness of Thin Water Films on Hydrophobic Surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 146, No. 2, pp. 565-572;

Zhang, T., Qin, W-Q., (2015). Floc flotation fines in aqueous suspensions induced by ammonium dibutyl dithiophosphate, School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, China, V 22, pp. 1232-1240.

## БИОГРАФИЈА

Кандидат Лидија Цветићанин рођена је 27.12.1956. у Београду. Основну школу и гимназију (Прву београдску, природно -математички смер) завршила је у Београду.

На Рударско-геолошки факултет уписала се као ванредни студент 1981. године, а следеће 1982. године прешла је на редовне студије. Апсолвирала је 1986. године на смеру за Припрему минералних сировина. Просечна оцена на основним академским студијама је 7,93. Дипломски рад одбранила је оценом 10,00 (десет) 1988. године.

Након дипломирања сарађивала је на Катедри за припрему минералних сировина Рударско-геолошког факултета у Београду у настави на вежбама из предмета Припрема минералних сировина за студенте смера за површинску и подземну експлоатацију. Такође, Лидија Цветићанин сарађивала је на студијама и пројектима, који су рађени на Катедри, све до запослења у Институту за технологију нуклеарних и других минералних сировина 1992. године. Након рада у Институту била је запослена у приватној фирми.

Лидија Цветићанин уписала је докторске студије 2009. године на Катедри за припрему минералних сировина Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду.

Објавила је 7 радова из области флотацијске концентрације од којих су пет радова у вези са темом докторске дисертације. Два рада објављена су у међународном часопису са SCI листе, један рад на међународној конференцији, два рада на балканским конгресима за припрему минералних сировина и два рада на скупу националног значаја. Говори енглески језик.

Докторска дисертација, Утицај крупноће галенита на кинетику флотирања

**Изјава о ауторству**

Име и презиме аутора Лидија И. Цветићанин

Број индекса P-708/09

**Изјављујем**

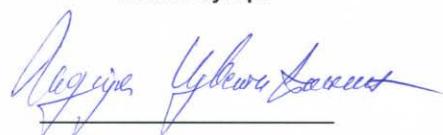
да је докторска дисертација под насловом

УТИЦАЈ КРУПНОЋЕ ГАЛЕНИТА НА КИНЕТИКУ ФЛОТИРАЊА

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, 9.3.2017.



**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Лидија И. Цветићанин \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ Р-708/09 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Рударско инжењерство \_\_\_\_\_

Наслов рада \_ УТИЦАЈ КРУПНОЋЕ ГАЛЕНИТА НА КИНЕТИКУ ФЛОТИРАЊА \_

Ментор \_\_\_\_\_ Проф. др Предраг Лазић ред. проф \_\_\_\_\_

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској  
верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму**  
**Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског  
назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум  
одbrane рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне  
библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_9.3.2017.\_\_\_\_



### **Изјава о коришћењу**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

УТИЦАЈ КРУПНОЋЕ ГАЛЕНИТА НА КИНЕТИКУ ФЛОТИРАЊА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, \_9.3.2017.\_

