

Janusz Lekki

Zakład Przeróbki Kopalín  
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii  
Pierwiastków Rzadkich  
Politechniki Wrocławskiej

OPTIMALIZACJA ŻUŻYCIA ODCZYNNIKÓW ZBIERAJĄCYCH I SPIENIAJĄCYCH  
WE FLOTACJI RUD MIEDZI  
W BADANIACH LABORATORYJNYCH I PROGNOZOWANIE PRÓB PRZEMYSŁOWYCH

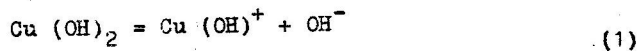
1. Podstawowe zjawiska fizykochemiczne warunkujące flotację chalkozynu

Osiągnięcie optymalnych warunków flotacji przy minimalnych zużyciach odczynników wymaga wymuszenia przebiegu i kierunku określonych reakcji na powierzchni minerału. Podstawowymi parametrami ustalającymi skład roztworu oraz kierunek przepływu elektronów przez granicę faz jest potencjał redox (Eh) oraz pH roztworu.

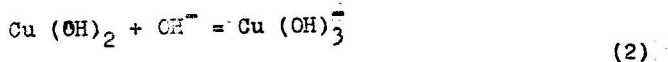
W warunkach flotacji parametry te można zmieniać przez napowietrzanie roztworu i alkalizację mętów. Napowietrzenie zwiększa Eh, wymusza więc przejście elektronów z minerału do roztworu powodując utlenienie powierzchni.

W literaturze istnieje wiele danych odnośnie mechanizmu utleniania oraz produktów tych reakcji na minerałach siarczkowych. Obecnie nie budzi już zastrzeżeń pogląd o obecności na powierzchni tlenków lub wodorotlenków metali.

Poprzednio pokazano, że na powierzchni chalkozynu w napowietrzonych roztworach wodnych tworzy się wodorotlenek miedzi, posiadający minimum rozpuszczalności przy pH = 9,5 odpowiadający punktowi izoelektrycznemu (IEP) [1,2], który wyznacza reakcje:

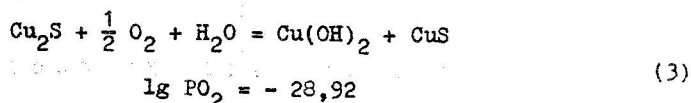


$$\lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] = 1,2 - \text{pH}$$



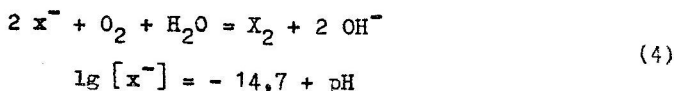
$$\lg [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] = -17,5 + \text{pH}$$

Tworzenie się wodorotlenku można uważać za reakcję korozji o sumarycznej reakcji ogniwa

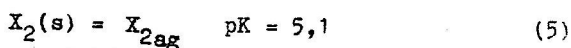


Wprowadzenie do układu ksantogenianu powoduje utworzenie ksantogenianu miedzi przez reakcję wymiany z produktem utlenienia, który przechodzi do roztworu. Na oczyszczonej powierzchni za pomocą dwu niezależnych procesów elektrochemicznych tworzy się przez anodowe utlenianie ksantogenianu i katodową redukcję tlenu, warstwa dwuksantogenu zapewniająca hydrofobowość powierzchni [3]. Mechanizm taki po raz pierwszy zaproponował Salamy i Nixon [4] Woods wykazał, że zachodzi na siarczku [5].

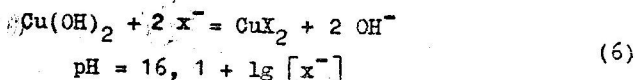
Przy założeniu, że formą odpowiedzialną za flotację jest dwuksantogen dla obliczenia zakresu jego istnienia można posłużyć się obliczoną wartością  $\text{PO}_2$  wtedy



uwzględniając, że



Graficzną ilustrację powyższych zależności jest rys. 1, na którym prostymi zaznaczono reakcje 1, 2, 4, 5 zaś liniami przerywanymi równowagę (6) prowadzącą do powstania produktu przejściowego-ksantogenianu miedzi

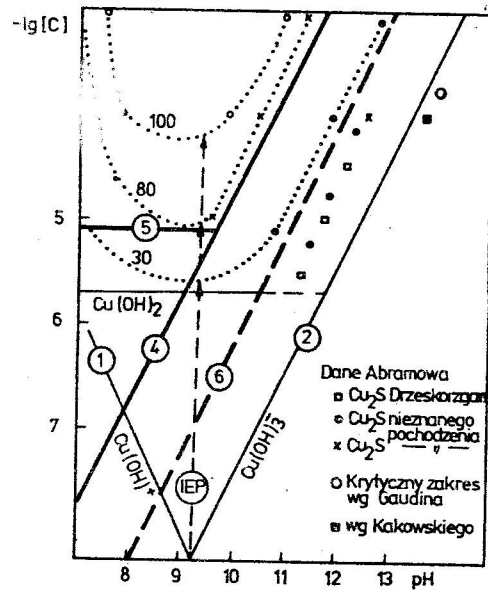


Na powyższym rysunku naniesiono wyniki flotowalności chalkozy w aparacie Hallimonda z pracy [6].

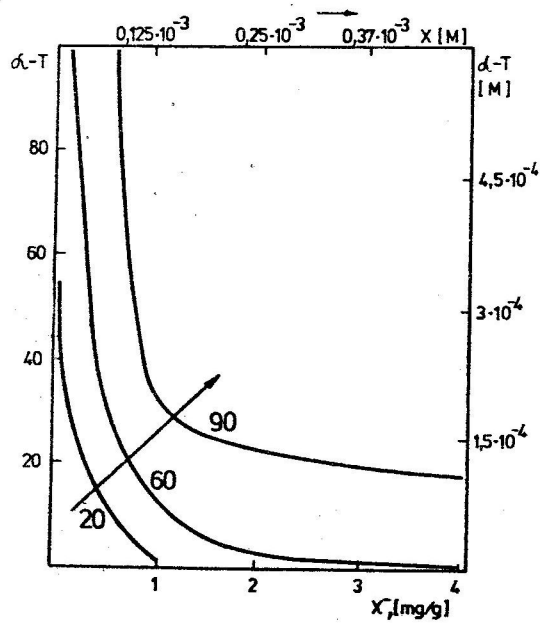
Przedstawione na rys. 1 wyniki pokazują, że aby zapewnić najmniejsze zużycie ksantogenianu we flotacji należy:

a) dążyć do utrzymania pH bliskiego IEP, bo w tych warunkach utworzony na powierzchni wodorotlenek posiada najmniejszą rozpuszczalność. Ksantogenian nie jest więc zużywany w reakcjach z jonami metalu w roztworze,

Rys. 1. Równowagi reakcji (1-6) oraz uzysku chalcogenydu



Rys. 2. Zależność uzysku chalcogenydu od zużycia zbieracza i niacza



b) napowietrzeniem zawiesiny utrzymać potencjał redox (Eh) równy reakcji anodowej rozpuszczalnika chalkozynu



Skorelowanie uzysku chalkozynu z równowagami reakcji wskazuje też, że minimum dwuksantogenu wynika z zależności (5).

Wprowadzenie do układu spieniacza powoduje zwiększenie intensywności flotacji, co ilustruje rys. 2. Ponieważ przedstawione wyniki otrzymano w aparacie bezplanowym są one świadectwem współdziałania spieniacza ze zbieraczem na powierzchni mineralnej. Przedstawiono pogląd, że fizykochemiczny sens współdziałania to zmniejszenie "grubości" warstwy hydratacyjnej związanej z powierzchnią przez procesy adsorbcyjno-desorpcyjne spieniacza na powierzchni mineralnej. Zachodzenie tych procesów w trakcie elementarnego aktu flotacji nazywaliśmy efektami dynamicznymi [6] i jak to pokazuje rys. 2 pozwalają na prowadzenie intensywnej flotacji przy niższych zawartościach ksantogenu w roztworze.

## 2. Optymalizacja zużycia odczynników w warunkach laboratoryjnych prób flotacji rudy miedzi

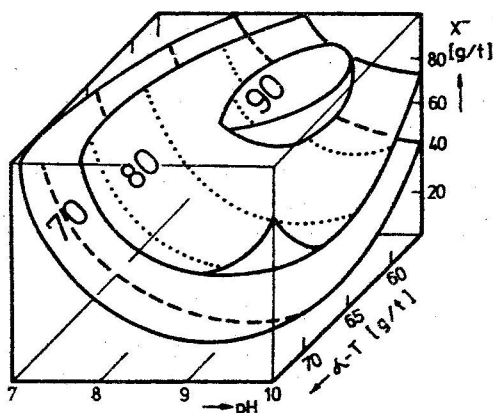
Badania prowadzone w IMN przy współudziale autora tej pracy pozwoliły stwierdzić, że istnieje szereg zbieraczy o właściwościach równorzędnych z ksantogenianem [7, 8, 9]. Jednak ze względu na cenę ksantogenu etylowy jest najbardziej przydatny do flotacji rud miedzi.

W celu znalezienia optymalnego zestawu odczynników zajęto się więc badaniami współdziałania spieniaczy z ksantogenianem [10]. W tej pracy w celu pokazania zależności ogólnych wykonano wyniki badań dla klasycznego ich zestawu - ksantogenian,  $\alpha$ -terpineol, pH.

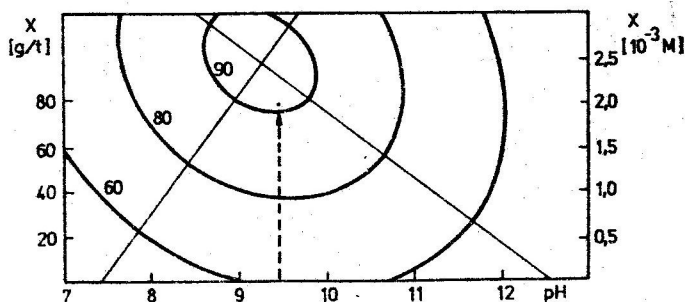
Przyjęto metodę statystycznego planowania doświadczeń i opisywania wyników w formie równań regresji [11]. Dla opisanie obszaru prawie optymalnego posłużono się podaną przez Benesza metodą [12], którą w trakcie badań zmodyfikowano [13].

Dla omówienia zależności flotacji rudy miedzi od zużycia ksantogenu,  $\alpha$ -terpineolu i pH na rys. 3 pokazano graficzną postać powierzchni odpowiedzi dla uzysków 70, 80 i 90%. Warunki prowadzenia prób, wyniki flotacji oraz ich statystyczne opracowanie podane jest w cytowanej pracy [1].

Rys. 3. Płaszczyzna odpowiedzi dla flotacji rudy miedzi



Przedstawiona na rys. 3 płaszczyzna izouzydków posiada postać paraboidy eliptycznej. Można zauważyć, że obszar maksymalnych uzysków związany jest z trzema parametrami. Uzyski równe 90% można otrzymać jedynie przy dobraniu wielkości pH od 9 do 9,8 zużycia ksantogenu od 80 do 100 g/t oraz zużycia  $\alpha$ -terpinolu od 50 do 65 g/t. Porównując otrzymane zależności z układem modelowym jakim są flotacje czystego minerału (rys. 1 i 2) można zauważyć podstawową różnicę tj. ekstremalny charakter zależności przy flotacji rudy podczas gdy flotacja czystego minerału (rys. 1 i 2) nie wykazuje obniżania uzysków przy przedozowaniu odczynników. Przedyskutowanie różnic i podobieństw ułatwia przedstawienie zależności zużycia ksantogenu od pH (rys. 4).

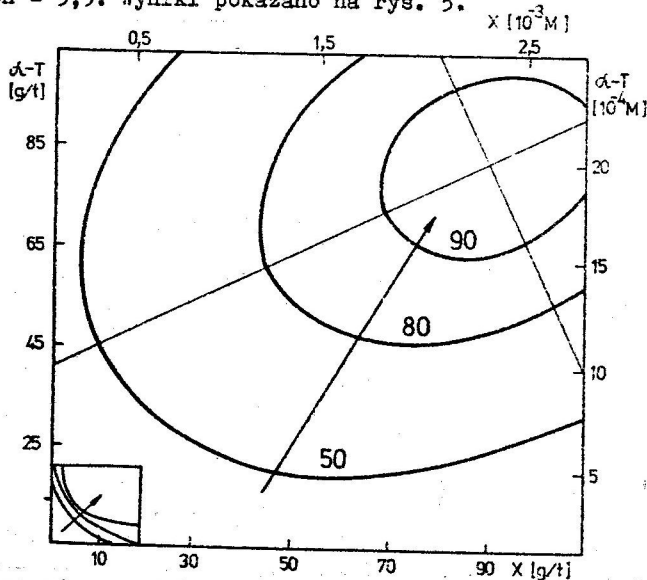


Rys. 4. Zależność uzysków rudy miedzi od zużycia ksantogenu i pH

będące przekrojem płaszczyzny odpowiedzi pokazanej na rys. 3 przy stężeniu terp. równym - 65 g/t. Rys. 4 pokazuje, że zakres optymalny pH znajduje się w pobliżu  $\text{pH} = \text{IEP}$ . Porównanie z rys. 1 wykazuje, że charakter zależności pozostał taki sam jak dla "czystego" minerału. Zmianie uległo jedynie stężenie początkowe ksantogenianu. Współdziałanie pH z ksantogenianem przejawia się przy flotacji rudy w swej postaci statystycznej - określonego nachylenia osi elipsoidy przybliżającej uzysk. W swej formie algebraicznej jest współczynnikiem regresji przy iloczynie badanych parametrów. Dlatego nie można zgodzić się z interpretacją Oktawca przypisującą jego ujemnej wartości działanie niekorzystne dla flotacji [14]. Współdziałaniu w pojęciu doświadczalnictwa można przypisać sens fizykochemiczny przez porównanie nachylenia osi elipsy z zależnością flotowalności "czystego" minerału (rys. 1) wtedy przez współdziałanie ksantogenian - pH należy rozumieć rozszerzenie zakresu pH, w którym zachodzi reakcja (4) lub (5), przez zwiększenie stężenia ksantogenianu.

Zakres optymalny pH we flotacji rudy pokrywa się z punktem izoelektrycznym IEP. W pracy [15] pokazano, że przy flotowaniu innymi zbieraczami maksimum flotowalności wypada w pobliżu tej wielkości co jest świadectwem, że optymalna wartość pH jest limitowana własnością samego minerału użytecznego.

Wykonano serię badań w warunkach prawie optymalnych przy stałej wielkości  $\text{pH} = 9,5$ . Wyniki pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Zależności uzysków rudy miedzi od użycia ksantogenianu i terpenolu

Obserwowana zależność zużycia ksantogenianu i terpineolu potwierdziła charakter płaszczyzny odpowiedzi pokazanej na rys. 3. Porównanie przebiegu krzywych z flotowalnością czystego minerału (rys. 2) dokonano przez przeliczenie zużycia odczynników na stężenia początkowe. Zakresy stężeń dla chalkozynu oraz rudy miedzi obrazują zaznaczone zależności z rys. 2 w dolnym lewym rogu rys. 3. Należy zauważyć, że i w tym przypadku ogólny charakter zależności pozostał taki sam. W obydwu wypadkach kierunek wzrostu uzysków pokazuje, że należy dobrać zużycie zbieracza i spieniacza.

Pokazane w tej pracy zależności dla ksantogenianu i terpineolu wykonano dla szeregu spieniaczy flotacyjnych [16]. Stwierdzając powiązanie statystyczne pojmowanego współdziałania (kąt nachylenia osi) z własnościami fizykochemicznymi spieniaczy [17]. Badania te pozwalają na stwierdzenie, że podstawowe różnice we flotacji rudy miedzi w porównaniu z flotacją czystego minerału to:

- 1) Zwiększenie zakresu stężeń spieniacza pięciokrotne, ksantogenianu o rząd wielkości,
- 2) obczasy maksymalnej flotowalności czystego minerału nie posiadają punktów ekstremalnych, natomiast dla flotacji rudy obserwuje się płaszczyzny posiadające ekstrema.

Zwiększenie stężenia początkowego odczynników przy flotacji rudy jest prostym faktem wynikającym z ich adsorpcji na składnikach płonnych rudy [18].

Dla wyjaśnienia zależności ekstremalnych przy flotacji rudy należy wziąć pod uwagę fakt, że flotacja w aparacie bezpianowym Hallimonda przedstawia zależności wynikające ze zjawisk zachodzących na granicy faz minerał-roztwór. Natomiast flotacja rudy wymaga już istnienia piany. Wynik flotacji jest sumarycznym efektem zjawisk na obu granicach fazowych minerał-roztwór oraz roztwór-powietrze. Obniżenie uzysków po przekroczeniu wartości ekstremalnych można wyjaśnić zjawiskami obserwowanymi przez wielu badaczy:

- a) gaszeniem piany nadmiarem spieniacza,
- b) wynoszeniem składników płonnych w zbyt obfitej pianie,
- c) szkodliwym wpływem wytrąconych w roztworze osadów ksantogenianu na flotację,
- d) pełne pokrycie powierzchni ziarn mineralnych zbieraczem stanowią przeszkodę we współdziałaniu ze spieniaczem pogorszając flotowalność.

Przypuszczalnie ten zespół zjawisk powoduje, że przedozowanie obu odczynników wywiera niekorzystny wpływ na efektywność flotacji rudy.

### 3. Optymalizacja zużycia odczynników w warunkach technologicznych

W technologicznych warunkach prowadzenia flotacji zużycia odczynników są regulowane przez wizualną ocenę procesu. Nie ulega wątpliwości, że doświadczony technolog potrafi na podstawie wyglądu piany dobrać zużycie odczynników tak, aby proces znajdował się w obszarze prawie optymalnym. Zagadnienie sprowadza się więc do takiego przemieszczania się w tym obszarze, aby przy zachowaniu wskaźników procesu flotacji (uzysku i  $\theta$ ) doprowadzić zużycie odczynników do wielkości minimalnych. Istniejące zależności wykazane dla chalkozynu i rudy miedzi w warunkach laboratoryjnych powinny pozostać słuszne również w warunkach procesu technologicznego. Proste przeniesienie wniosków płynących z badań flotowalności rudy miedzi lub przeniesienie planu badań laboratoryjnych jest niemożliwe z następujących powodów:

- laboratoryjne badania flotacji rudy miedzi prowadzi się w warunkach procesu periodycznego, co powoduje szereg konsekwencji. Między innymi ustala się zużycie odczynników dla warunków początkowych. Dodawanie wody w czasie prowadzenia eksperymentu powoduje, że wartości pH osiagają przy końcu flotacji wartości zbliżone do pH naturalnego wody. Najistotniejszą różnicę powoduje fakt, że w eksperymentach laboratoryjnych ustala się czas flotacji. Przyjęcie stałego czasu flotacji powoduje, że ocena wpływu poszczególnych parametrów jest sumaryczną oceną ich oddziaływania na zmianę wzbogacalności i zmianę kinetyki flotacji (przy tej samej wzbogacalności);

- w eksperymentach flotacyjnych mających na celu optymalizację, część doświadczeń znajduje się w obszarze, gdzie uzyski są o wiele niższe od technologicznych. Obniżenie uzysków w warunkach technologicznych związane jest ze stratami na jakie nie można się zgodzić;

- w warunkach laboratoryjnych eksperymenty flotacyjne prowadzi się na rudzie uśrednionej, co znacznie upraszcza wykrycie zależności pomiędzy pH, zużyciem ksantogenianu i zużyciem spieniacza. W warunkach technologicznych zmiany zawartości miedzi w rudzie są dość znaczne, co przy przyjętej metodzie prowadzenia badań uniemożliwia ocenę wpływu badanych parametrów.

Przedstawione warunki prowadzenia badań w skali laboratoryjnej są powodem, że w obszarze prawie optymalnym, wykryte zależności są głównie wynikiem wpływu badanych parametrów na kinetykę procesu. W warunkach technologicznych gdzie przez odpowiednio długi front maszyn zabezpiecza się czas flotacji tak aby przy zakłóceniach, zagęszczenia wzrostu  $\alpha$  itp. nie spowodować strat, wpływ odczynników

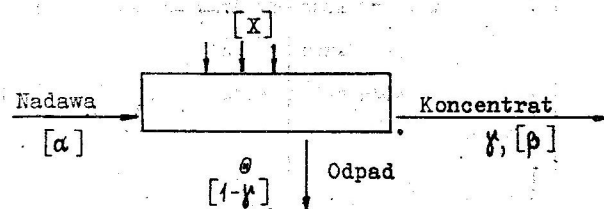


na kinetykę procesu nie będzie możliwy do wykrycia przy analizie wskaźników końcowych. Dlatego w celu zaprogramowania optymalizacji zużycia odczynników w warunkach technologicznych należy:

- zdefiniować parametr za pomocą którego można oceniać wpływ badanych czynników - tzn. wskaźnik odpowiedzi,
- zapewniać ciągłe kontrole wybranego wskaźnika,
- zapewniać regulację zużycia odczynników.

### 3.1. Wskaźnik odpowiedzi dla procesu flotacji

Flotację można przedstawić schematycznie jak na rys. 6.



Rys. 6. Schemat blokowy procesu flotacji

gdzie  $[\alpha]$  - są parametrami przedstawiającymi wpływ na wejściu procesu (głównie zaw. metalu w rudzie, skład mineralogiczny itp.),

$[\gamma, \beta, \theta]$  - to parametry charakteryzujące końcowe produkty procesu,

$[X]$  - parametry dające się regulować,

$X_1$  - pH,

$X_2$  - zużycie ksantogenianu,

$X_3$  - zużycie spieniacza.

Proces flotacji będzie opisany matematycznie, gdy określi się statystycznie zależność

$$F([\alpha], [\gamma, \beta, \theta], [X]) = 0$$

gdzie  $F$  - funkcja.

Oszacowanie takiej funkcji nawet przy zastosowaniu jedynie korelacji liniowych dla poszczególnych poziomów  $[X]$  (różnego zużycia odczynników) jest bardzo pracochłonne i wymagałoby wielomiesięcznych prób. Dlatego w pracy tej proponuje się rozwiązanie najprostsze wykorzystując informację o procesie z laboratoryjnych prób flotacji. Ponieważ obserwowane zależności są kinetyczne, należy proces oceniać zawartością miedzi w koncentracie w warunkach stałej zawartości metalu

w odpadach końcowych. Przy takiej ocenie wpływ zużycia odczynników, istnieje możliwość przeprowadzenia ich optymalizacji w czasie jednej zmiany, co eliminuje konieczność uwzględniania zmian zawartości miedzi w nadawie. Przeprowadzenie 4-5 cykli optymalizacyjnych na nadawach o zmiennej zawartości miedzi pozwoli ustalić warunki optymalne również ze względu na  $\alpha$ .

3.2. Przy wybraniu jako wskaźnika odpowiedzi  $\beta$  i przy  $\theta = \text{const}$  istniejące oprzyrządowanie (Courier) daje możliwość stałej kontroli

### 3.3. Regulacja zużycia odczynników

Regulacja zużycia odczynników wymaga urządzeń dozujących oraz kontrolujących nastawioną wielkość parametru. Jeżeli w przypadku regulatora pH zagadnienie jest rozwiązane przez zainstalowanie pehametrów o tyle kontrola zużycia spieniacza i ksantogenu stwarza poważne trudności. Wydaje się celowe, przy dużych zmianach czystości ksantogenu, kontrola jego stężenia metodą spektrofotometryczną, podobnie jak w Czechosłowacji i ZSRR.

## 4. Wytyczne prowadzenia prób technologicznych dla optymalizacji zużycia odczynników

Znacznym uproszczeniem zagadnienia jest pokonanie w tej i poprzedniej pracy, że wielkość pH wynika z własności minerału użytecznego i powinna być zachowana na stałym poziomie od 9 do 10 pH. Pokazane współdziałanie umożliwia obniżenie zużycia ksantogenu przy podwyższeniu pH do tej wielkości. Wnika z tego wniosek, że w warunkach technologicznych przy prowadzonym procesie tzn. ustalonym zużyciu ksantogenu i spieniacza, należy wprowadzić wapno ustalając pH na 9,5 i wartość tę utrzymywać na stałym poziomie, a następnie przy stałej kontroli wskaźników końcowych obniżać zużycie ksantogenu. Jeżeli przedawkowanie tego odczynnika było duże, powinno się obserwować wzrost  $\beta$  i zmniejszenie zużycia ksantogenu prowadzić tak długo, aż nie zaobserwuje się braku zmian tej wielkości, co wskazuje już na możliwość pogorszenia odpadów. Jest oczywiste, że w przypadku wcześniejszego zaobserwowania pogarszania się odpadów końcowych zmniejszenie zużycia ksantogenu należy przerwać wracając do jego poprzedniej ilości.

Dla tej propozycji zmniejszenia zużycia odczynników nie mogą być zarzutem wyniki prac Z.D. Cuprum, w których wykazano brak wpływu wapna [19], ponieważ z flotowalności "czystego" minerału i z flotowalności rudy wynika, że regulator pH może wyeliminować jedynie przez zwiększenie zużycia ksantogenu, co przy cenach obu odczynników wypada oczywiście na korzyść przedstawionej propozycji.

Wykazana w tej pracy zależność flotowalności od pH sprowadza więc zagadnienie optymalizacji do ujawnienia zależności pomiędzy zużyciem ksantogenu i spieniacza. Pomocne mogą być tutaj płaszczyzny odpowiedzi dla  $\phi$  i  $\beta$  pokazane dla różnych spieniaczy [17]. Usprawiedliwiają one przyjęcie następującego toku postępowania w drugim etapie optymalizacji. Po obniżeniu ksantogenu należy przystąpić do zmniejszenia zużycia spieniacza. Tutaj można się spodziewać wystąpienia trzech podstawowych zależności wynikających z rodzaju stosowanego spieniacza [17]. W przypadku stosowania spieniacza nie zmniejszającego napięcie powierzchniowego (AD, Acetal etylowy), jeśli odczynnik był przedozowany, obniżenie zużycia powinno wpływać na zmniejszenie  $\beta$  przy zachowaniu stałego  $\phi$ .

Przy stosowaniu spieniaczy typu  $\alpha$ -terp. (ADTM, wyższe acetale) zmniejszenie zużycia spieniacza do pewnych granic spowoduje wzrost zawartości metalu w koncentracie.

Używając jako spieniaczy związków obniżających bardzo silnie napięcie powierzchniowe, można się spodziewać małego spadku  $\beta$  i utrzymywaniu tej wielkości na stałym poziomie przy dalszym obniżeniu zużycia. Po osiągnięciu minimalnego zużycia spieniaczy, o czym będzie świadczyło odwrócenie kierunku zmian  $\beta$ . Należy przystąpić do obniżania zużycia ksantogenu. W każdym wypadku zwiększenie zawartości miedzi w odpadach stanowi sygnał, że z obniżoną wielkością ksantogenu, czy spieniacza należy wrócić do jej poprzedniej wielkości.

#### LITERATURA

- 1 J. Lekki, XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin" Wrocław 1974.
- 2 J. Lekki, XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Gliwice 1973.
- 3 J. Nixon, Proc. Int. Congr. Surface Activ. 2. nd 3, 369 1957.
- 4 S.G. Salamy, J.C. Nixon, Aust. J. Chem. 7, 146 (1954).
- 5 R. Woods, J. Phys. Chem., 75, 354
- 6 J. Lekki, J. Laskowski, J. Trans IMM, London Sec. C. 80, 778, 1971.

- 7 M.T. Oktawiec, J. Lekki, T. Izdebska, Freiburger Forschungshefte s. 108, Leipzig 1966.
- 8 M.T. Oktawiec, Materiały na symposium w sprawie syntezy i zastosowania odczynników flotacyjnych, Gliwice 1966.
- 9 M.T. Oktawiec, XII Seminarium "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin", Wrocław 1974.
- 10 J. Lekki, J. Bruski, J. Laskowski, III Krajowy Zjazd Górnictwa Rud, Lubin, wrzesień 1971.
- 11 W. Nalimow, N. Czernowa, Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych, Warszawa 1967.
- 12 M. Benesz, Prisp. K probl. rudn. horn. Praha 1963.
- 13 J. Lekki, J. Bruski, Cuprum 2 s. 24, 1974.
- 14 M.T. Oktawiec, Rudy i Met. Nieżel. 10, 502, 1966.
- 15 J. Lekki, "Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin" 1967.
- 16 J. Lekki, M.T. Oktawiec, A. Pomianowski, J. Laskowski, Congreso Latinoamericano de Minería Metalurgia, Santiago 1973.
- 17 J. Lekki, J. Laskowski, XI I.M.P.C. Cagliari 1975.
- 18 R. Bortel, VIII I.M.P.C. Leningrad 1969.
- 19 J. Gładysz, Z. D. Cuprum, Sprawozdanie 25/TE 1973.