

J. Laskowski, J. Wojtowicz,
J. Lekki, J. Iskra
Katedra Przeróbki Mechanicznej
Kopalni Politechniki Śląskiej
Instytut Metali Nieżelaznych

ROLA JONÓW MIEDZI WE FLOTACJI RUD MIEDZI Z REJONU LUBLINA

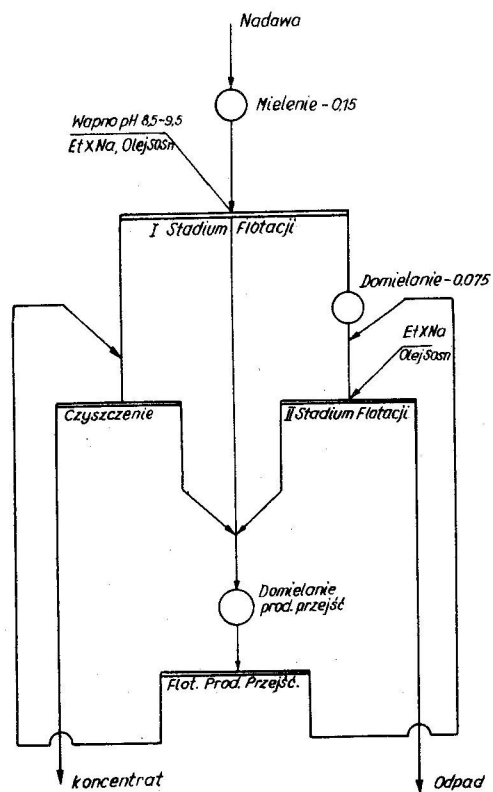
1. Wstęp

Złoże rud miedzi w rejonie Lubina zaliczane jest do rud bogatszych. W złożu tym ruda występuje w trzech odmianach litologicznych: piaskowej, łupkowej i wapiennej. Piaskowce zalicza się do łatwo wzbogacalnych. Łupki i wapienie należą do trudno wzbogacalnych.

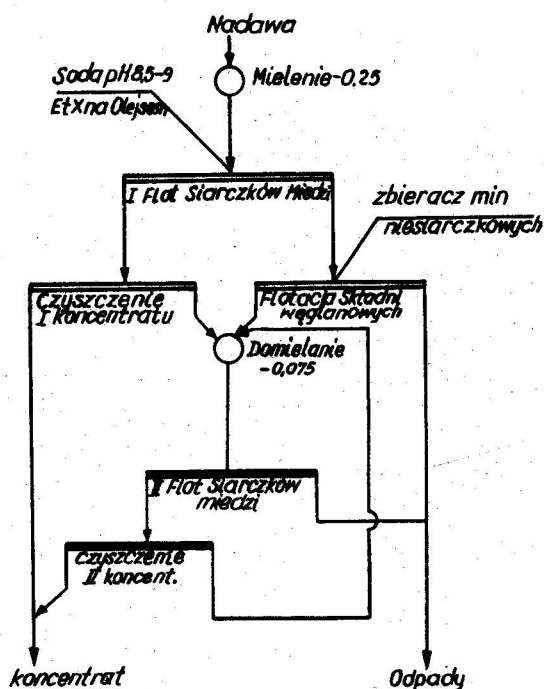
Zawartości miedzi (chalkozyn, bornit, chalkopiryt) w poszczególnych rodzajach skał są różne. Najbogatsze w miedź są łupki, jednakże ze względu na zawartość substancji ilastej oraz ze względu na bardzo drobne uziarnienie minerałów miedzi - wynoszące dla łupków i wapieni poniżej 40μ - rudy te są trudno wzbogacalne. Uziarnienie to jest korzystniejsze dla piaskowców i wynosi poniżej 100μ [1, 2, 3].

Piaskowiec budowany jest głównie przez ziarna kwarcu, których wielkość dochodzi do 0,3 mm. Minerały miedzi są w nim skoncentrowane w lepisczu marglistym, bądź same stanowią to lepiscze. Dla rudy tej, dla uwolnienia minerałów miedzi, wystarcza więc mielenie do uziarnienia odpowiadającego wielkości ziarn kwarcu.

Minerały miedzi w łupkach i wapieniach są o wiele bardziej rozproszone i występują w formie bardzo drobnych wpryśnięć. Dla ich uwolnienia konieczne jest mielenie poniżej 0,074 mm.



Rys. 1. Schemat dwustadialnej flotacji rud miedzi z rejonu Lubina



Rys. 2. Schemat flotacji rud miedzi z pośrednim wydzieleniem składników węglanowych

W opracowanych technologiach [1, 2, 4] przewiduje się bardzo drobne mielenie rudy. Technologia taka (rys. 1) wymaga mielenia całej rudy do uziarnienia koniecznego dla uwolnienia minerałów miedzi z łupków i wapieni. Dlatego też zaproponowano inny wariant pozwalający na wydzielenie płonnych ziarn piaskowca bez ich przemielania [5], tak jak to pokazano na rys. 2. W technologii tej po zmieleniu rudy do uziarnienia -0,25 mm prowadzi się flotację przy użyciu ksantogenianów. Odpady zawierające ziarna węglanowe i łupkowe, w których występują wprysnięcia minerałów miedzi, flotuje się bez domielania kwasami tłuszczowymi. Odpady stanowiące głównie płonne ziarna kwarcu mogą być wyprowadzone poza obieg zakładu

przeróbczego. Ostatnim etapem jest domielanie 2 koncentratu z równoczesną depresją, po którym następuje flotacja minerałów siarczowych z użyciem ksantogenianów.

Cechą charakterystyczną obu proponowanych technologii jest prowadzenie procesu w zakresie alkalicznych pH, bez względu na to czy jest to flotacja z użyciem ksantogenianów (rys. 1) czy też flotacja z użyciem kwasów tłuszczowych (rys. 2). Optymalny obszar flotacji z użyciem ksantogenianów badany był dość dokładnie i wykazano, że leży on rzeczywiście w obszarze pH 9-10 [6].

Zbieżność obszaru optymalnego pH dla obu omawianych tu technologii jest dość zaskakująca i celem niniejszej pracy jest przebadanie tego zagadnienia.

2. Sposób prowadzenia doświadczeń

Badania flotowalności prowadzono przy użyciu następujących minerałów:

- syntetycznego chalkozynu (uziarnienie 0,2-0,075 mm)
- kwarcu pochodzącego z kopalni "Kleszczowa" koło Bolesławca (uziarnienie 0,2-0,06 mm).

Do badań użyta była również ruda miedzi z rejonu Lubina oraz poszczególne odmiany litologiczne skał złoża lubińskiego.

Doświadczenia wykonywano przy użyciu flotownika Hallimonda (flotacja chalkozynu) w subaeracyjnej maszynie laboratoryjnej o pojemności 75 cm³ (flotacja kwarcu) oraz w 1 litrowej maszynie typu "Mechanobr" (flotacja rudy). Doświadczenia z użyciem urządzenia Hallimonda wykonywano dla 2-gramowych naważek minerałów i 50 ml roztworu zbieracza. Czas mieszania wynosił 2 min., czas flotacji 2 minuty, prędkość przepływu powietrza 3 l/h. W doświadczeniach z maszynką o pojemności 75 cm³ naważka minerału wynosiła 10 g, czas mieszania 2 min. i czas flotacji również 2 minuty. W doświadczeniach w maszynie 1 litrowej stosowano zagęszczenie 300 g/l.

Rozdrobniony kwarc przed użyciem w doświadczeniach flotacyjnych był silanowany według sposobu opisanego już wcześniej [7, 8]. Tego rodzaju zabieg czyni powierzchnię kwarcu trwale hydrofobową i pozwala na modelowe badania różnych efektów towarzyszących procesowi flotacji.

3. Omówienie wyników

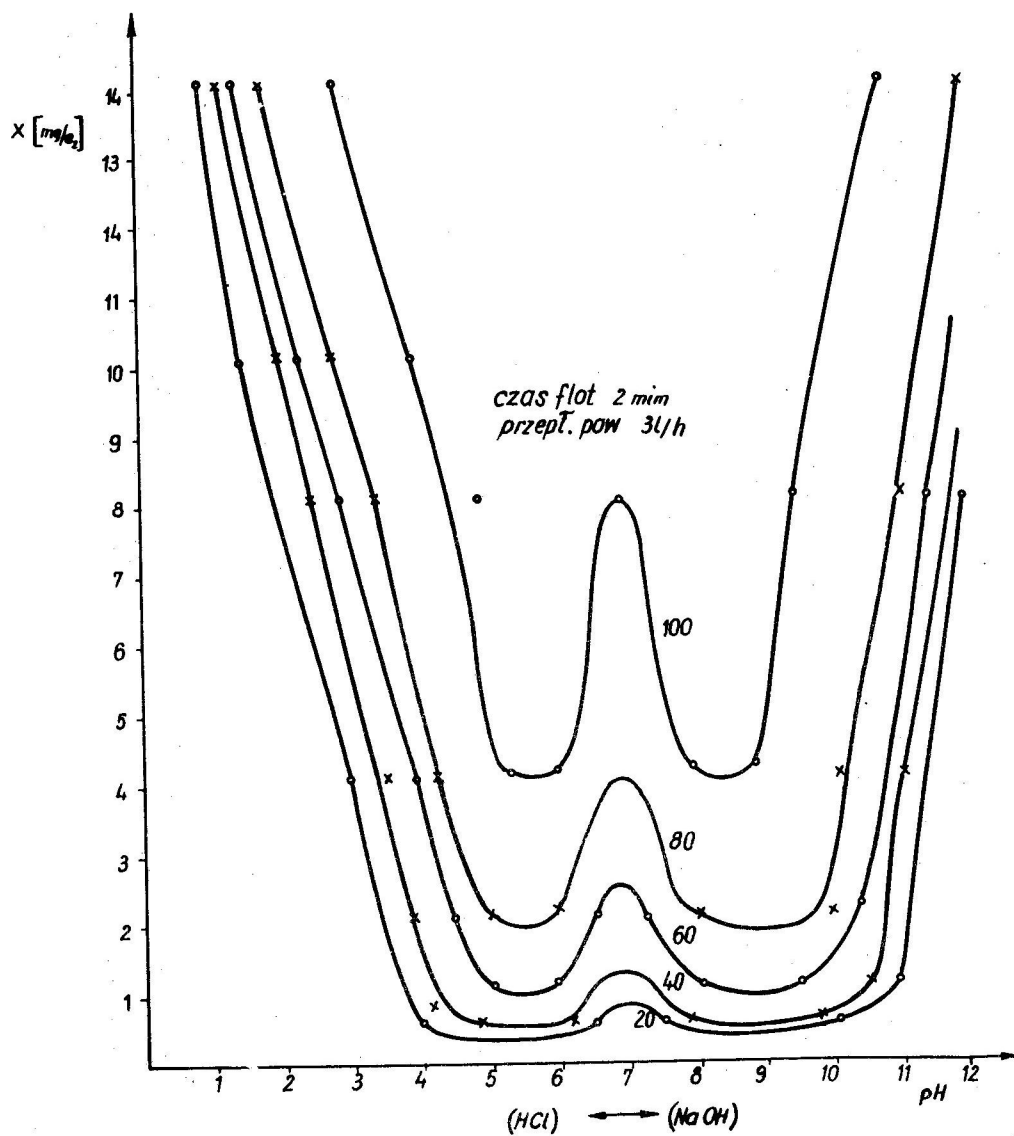
Wyniki flotacji chalkozynu syntetycznego zostały przedstawione na rys. 3 w formie mapy jednakowych uzysków chalkozynu w zależności od zużycia ksantogenu i pH. Wykres ten pokazuje w sposób przekonywujący spadek uzysku w obszarze obojętnych pH i jest dalszym potwierdzeniem i rozwinięciem spostrzeżeń R. Bortla [6]. Przy dużej ilości ksantogenu (14 mg/g) obserwuje się brak zależności uzysku od pH.

Wyniki flotacji kwarcu silanowanego przedstawiono na rys. 4. Krzywa 1 pokazuje wpływ jonów miedzi na flotację kwarcu. Wprowadzane do metów jony miedzi depresują flotację kwarcu w obszarze neutralnych pH. Wynik ten pozostaje w ścisłej zależności z flotacją chalkozynu (rys. 3).

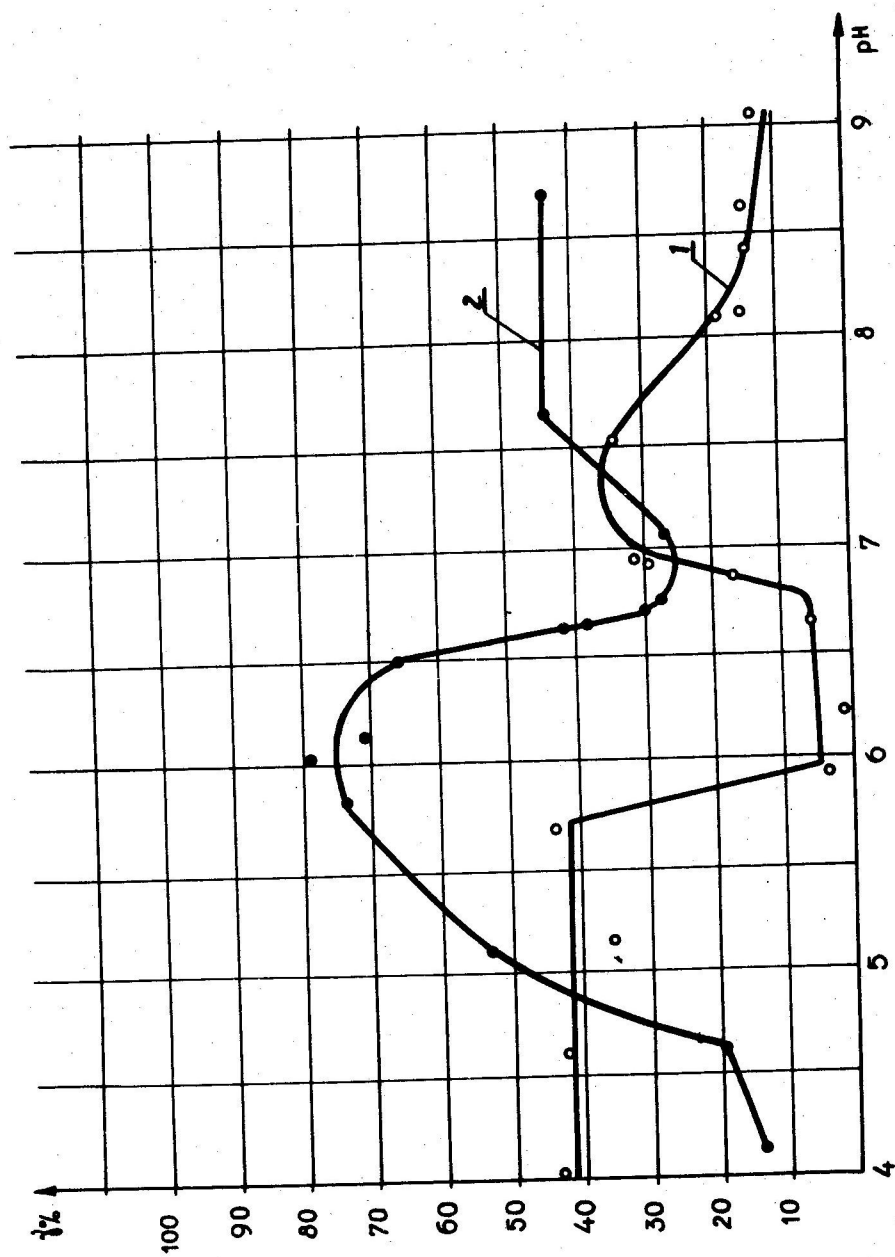
Przeprowadzenie flotacji w analogicznych warunkach ale z równoczesnym dodatkiem olejanu sodu prowadzi do wyników, które charakteryzuje krzywa 2. W obszarze neutralnych pH, następuje aktywacja.

Ze względu na to, że brak jest dobrego odpowiednika składników płonnych występujących w rudzie węglanowej, przeprowadzono doświadczenia z użyciem skał pochodzących ze złoża w Lubinie: węglanowej, łupkowej i piaskowcowej. Wyniki flotacji z użyciem mieszaniny syntetycznych kwasów tłuszczowych pokazano na rys. 5.

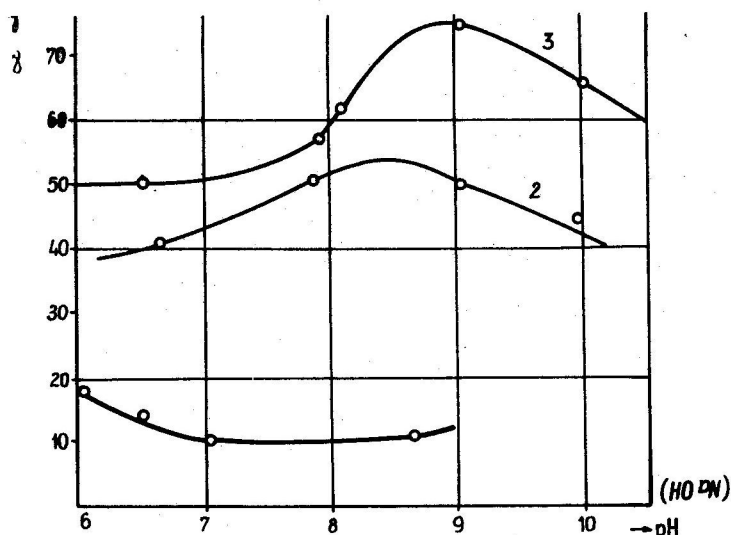
Na rys. 6 pokazano wyniki flotacji rudy lubińskiej przy użyciu mieszaniny kwasów tłuszczowych. Dobre wyniki otrzymuje się w zakresie pH 8,5-9,5. Najlepszy jest wtedy uzysk miedzi oraz najwyższa zawartość miedzi w koncentracie. W obszarze neutralnych pH



Rys. 3. Krzywe jednakowych uzysków chalcocynu w zależności od zużycia ksantogenu i pH

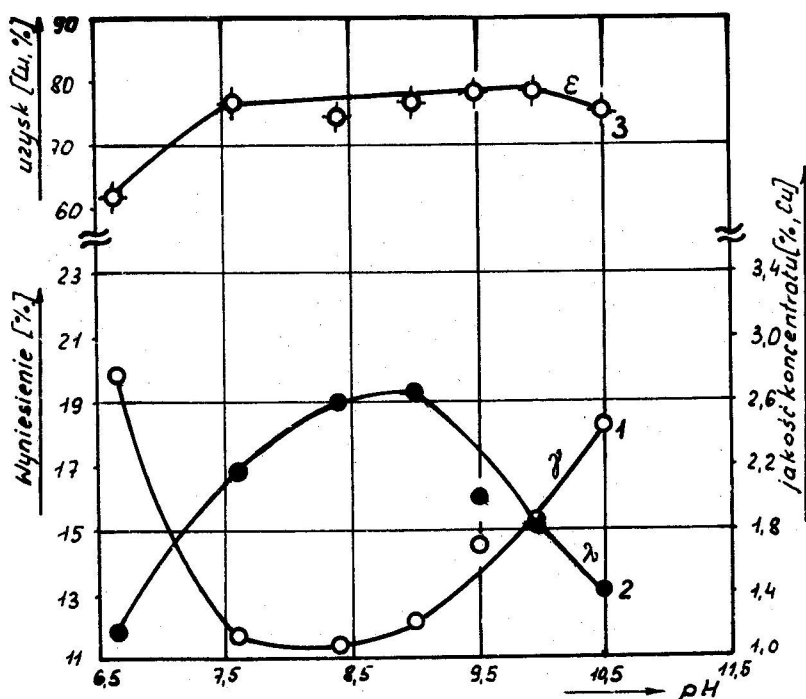


Rys. 4. Zależności flotacji piasku kwarcowego (wskaźnik standardowy flotacji 45%) od pH w obecności miedzi, o stężeniu 1.15×10^{-5} mol/l Cu^{++} 2. 2.15×10^{-5} mol/l $\text{Cu}^{++} + 1.5 \times 10^{-5}$ mol/l olejan sodu



Rys. 5. Wpływ pH na wychód flotowanych skał (zużycie synt. kwasów tłuszczowych)

1. Piaszkowiec - 200 g/t 2. Łupek - 200 g/t 3. Wapień - 400 g/t



Rys. 6. Wpływ pH na flotację składników węglanowych z rud miedzi (zużycie synt. kwasów tłuszczowych 200 g/t)

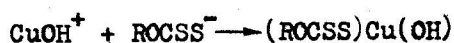
1 - wychód koncentratu, 2 - zawartość miedzi w koncentracie, 3 - uzysk miedzi

wysokie są wprowadzicie wychody koncentratów, jednakże przy równoczesnych najniższych zawartościach Cu w koncentracie uzysk jest niski. Sugeruje to intensywną flotację składników płonnych kwarcu w tych warunkach.

4. Dyskusja wyników

Dane rysunku 3 wykazują, że chalkozyn najlepiej flotuje z użyciem ksantogenianu w roztworach lekko kwaśnych i alkalicznych. Prowadzenie procesu flotacji omawianych rud w środowisku kwaśnym jest niemożliwe i tym samym staje się oczywiste prowadzenie procesu w środowisku alkalicznym.

Steininger w swoich ostatnich publikacjach [9], wiąże depresję sfalerytu (aktywowanego miedzią) w środowisku neutralnym z występowaniem kompleksu CuOH^+ , który z ksantogenianem daje:



Według Steiningera właśnie zasadowa sól ksantogenianu miedzi jest odpowiedzialna za depresję sfalerytu w obszarze neutralnych pH.

Mechanizm ten był badany dokładnie również i z użyciem modelowego układu: kwarc silanowany - roztwór jonów Cu^{++} [7]. W zakresie pH 6,5-7 następuje silna depresja kwarcu (flotacja tylko z użyciem α -terpineolu) co świadczy również o możliwości depresji zaadsorbowanym na powierzchni jonem CuOH^+ .

W przypadku flotacji chalkozynu, stężenie jonu Cu^{++} w mętach jest dość wysokie [6, 7] zatem całkowicie prawdopodobny jest taki sam mechanizm depresji chalkozynu jak dla aktywowanego miedzią sfalerytu.

Rysunek 6 wskazuje, że przy flotacji rudy z Lubina kwasami tłuszczowymi najlepsze wyniki osiąga się w roztworach alkalicznych. Krzywa 2 na rys. 4 i krzywa 1 na rys. 5, potwierdzają, że w roz-

tworach neutralnych aktywowany jest kwarc. Jego dobra flotacja w tych warunkach podnosi wychód (krzywa 1, rys. 6), obniżając zawartość miedzi w koncentracie (krzywa 2, rys. 6). Dane rys. 5 wskazują, że pogorszenie jakości koncentratów w obszarze neutralnych pH powodowane jest aktywacją flotacji kwarcu. Zgodnie z wieloma publikacjami aktywacja flotacji anionowej kwarcu jonami Ca^{++} zachodzi efektywnie dopiero w środowisku bardzo alkalicznym [10, 11, 12]. Może to powodować ponowne pogorszenie się wyników anionowej flotacji rudy lubińskiej przy wyższych pH. Rys. 6 rzeczywiście wskazuje na taki efekt w obszarze pH powyżej 10.

Wnioski

1. Znany jest optymalny zakres pH w obszarze 8,5-10 dla flotacji rudy z Lubina z zastosowaniem ksantogenianów. O ile górna granica pH wynika ze znanej zależności pomiędzy stężeniem jonów OH^- i ROCSS^- , to dolne ograniczenie nie zostało dotychczas całkowicie wyjaśnione. Wyniki niniejszej pracy sugerują, że przyczynę złej flotacji chalkozynu w środowisku obojętnym należy wiązać z jonami miedzi, które w tym zakresie pH występują w formie CuOH^+ i są przyczyną depresji.
2. Jony miedzi w roztworach obojętnych w przypadku flotowania kwasami tłuszczowymi wywierają działanie aktywujące na kwarc. Z tego powodu optymalny zakres flotacji rudy z Lubina z użyciem kwasów tłuszczowych leży w obszarze pH 8,5-9,5. Zakres ten wynika z gorszej w tym obszarze pH flotacji płonnych ziarn kwarcu. W roztworach obojętnych flotacja kwarcu aktywowana jest jonami miedzi, w roztworach przy wyższych pH (powyżej 9,5) następuje aktywacja kwarcu jonami wapnia.

3. Obszar optymalny dla omawianych obu technologii flotacji wynika więc z występowania jonów CuOH^+ , które we flotacji ksantogenianowej depresują chalkozyn natomiast we flotacji zbieraczami karboksylowymi aktywują kwarco.

LITERATURA

- [1] Adamiczka J., Bortel R. i Grzebieluch Z.: Próby określenia wzbogacalności rud miedzi z rejonu Lubina. *Prace Inst. Hutniczych*, t. 14, Nr 1, s. 19, 1962.
- [2] Adamiczka J., Bortel R. i Ogaza H.: Opracowanie podstaw procesów wzbogacania rud miedzi z nowych złóż. *Sprawozdanie Inst. Met. Nież.*, Nr 713/IV/1962.
- [3] Bortel R. i inni: *Przeróbka rud. Rudy i Metale Nieżelazne*, t. 14, Nr 7-8, s. 403, 1969.
- [4] Bortel R., Ogaza H. i Wójtowicz J.: Kierunki badań nad udoskonaleniem dotychczasowej technologii wzbogacania rud miedzi. II Krajowy zjazd górnictwa rud. Lubin 1966. Wyd. SITG Katowice, s. 19.
- [5] Wójtowicz J.: Flotation of complex copper ores with intermediate separation of carbonate components. VIIIth International Mineral Processing Congress. Leningrad 1968, D-15.
- [6] Bortel R.: Wpływ minerałów ilastych na flotowalność siarczaków metali nieżelaznych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1967.
- [7] Iskra J. i Laskowski J.: Copper ions in flotation process - effect of CuSO_4 on flotation of methylated quartz. *Trans. Inst. Min. Met.*, Section C, **78**, C 113, 1969.
- [8] Iskra J., Laskowski J. i Łuszczkiewicz A.: Flotacja piaskowcowej rudy miedzi związkami krzemoorganicznymi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, t. 14, Nr 12, s. 681, 1969.
- [9] Steininger J.: The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors. *Trans. AIME*, t. 241, s. 34, 1968.
- [10] Ahmed S.M. and A.B. van Cleave: *Canadian Journal of chemical Engineering*, vol. 43, s. 27, 1965.

- [11] Fuerstenau M.C., Cunimings W.F.: The role of basic aqueous complexes in anionic flotation of quartz. Trans. AIME, vol. 238, s. 196, 1967.
- [12] Clark S.W., Cooke S.R.B.: Adsorption of calcium, magnesium and sodium ions by quartz. Trans. AIME, vol. 241, s. 334, 1968.