

ALICJA BAKALARZ\*

## **Flotacja rudy miedzi z użyciem n-dodekanu jako odczynnika zbierającego<sup>1</sup>**

### **Wprowadzenie**

Rudy miedzi z poszczególnych rejonów Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) różnią się składem litologicznym, mineralizacją i podatnością na wzbogacanie flotacyjne. W ostatnich latach obserwuje się pogarszanie wskaźników technologicznych miedzi oraz srebra w koncentratkach flotacyjnych, co wiąże się z coraz trudniejszą wzbogalnością wydobywanych rud (Łuszczkiewicz, Wieniewski 2006). Jednym z ważniejszych kierunków przeciwdziałania tym niekorzystnym tendencjom jest poszukiwanie nowych odczynników wspomagających selektywność procesu flotacji nośników metali głównych i towarzyszących (Łuszczkiewicz, Wieniewski 2006; Konieczny i in. 2009).

Odczynnikami, których zastosowanie może otworzyć nowe kierunki optymalizacji procesów flotacji trudno wzbogalnych rud siarczkowych metali nieżelaznych są odczynniki o charakterze apolarnym. Odczynniki apolarne w przeróbce kopalni stosowane są głównie jako kolektory we flotacji węgla kamiennego (Klassen 1966) oraz w aglomeracji olejowej i ekstrakcji rozpuszczalnikowej (Finkelstein 1979; Mehrotra i in. 1983; House, Veal 1989; Sis, Chander 2004).

---

\* Mgr inż., Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, e-mail: alicja.bakalarz@pwr.wroc.pl

---

<sup>1</sup> Praca o takim samym tytule została wydrukowana w Materiałach Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych 2009, Kraków, 17–19 września 2009, Fundacja Studentów i Absolwentów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie „Academica”, pp. 13–20. Zgodnie z sugestią Redakcji, niniejsza wersja pracy została poszerzona i przeredagowana.

Wykorzystanie odczynników apolarnych we flotacji siarczkowych rud miedzi jest praktyką dość rzadko stosowaną w rozwiązaniach światowych, o czym świadczą nieliczne publikacje krajowe jak i zagraniczne (Nowakowska, Janicka 1975a, b; Łuszczkiewicz 1987, 2000; Seitz, Kawatra 1996; Bos, Quast 2000; Drzymala i in. 2002; Łuszczkiewicz i in. 2004, 2006; Krausz i in. 2005; Drzymala i in. 2008). Zagadnienie to pojawiło się w momencie, gdy zauważono zaoliwienie rudy w nadawach kierowanych do procesu wzbogacania. Użycie maszyn do urabiania rudy i transportu stwarza możliwość przedostawania się olejów maszynowych i silnikowych do urobku oraz wód flotacyjnych (Nowakowska, Janicka 1975a; Rubio i in. 2007). Wstępne badania w warunkach wzbogacania krajowych rud miedzi wykazały, że kontrolowany dodatek tych olejów do flotacji nie pogarsza wzbogalności, a pozytywnie wpływa na wskaźniki wzbogacania (Nowakowska, Janicka 1975a). W większości prac odczynniki apolarne są stosowane w postaci oleju napędowego, nafty i oleju silnikowego, które są złożonymi mieszaninami węglowodorów alifatycznych oraz aromatycznych. W cytowanych pracach (Nowakowska, Janicka 1975a, b; Drzymala i in. 2002; Drzymala i in. 2008) stwierdzono, że odczynniki apolarne stosowane w procesach flotacji rud miedzi mogą pełnić funkcję wspomagającą działanie głównego kolektora, którym najczęściej są ksantogeniany. Wykazano, że dodatek tych substancji do zawiesiny flotacyjnej ma wpływ zarówno na kinetykę procesu flotacji jak i zmianę struktury piany, a także korzystnie wpływa na końcowe wskaźniki wzbogacania (Nowakowska, Janicka 1975a; Drzymala i in. 2008). Rubio i in. (2007) wykazali, że wspomagająca rola oleju w procesie flotacji polega na adsorpcji kolektora jonowego na powierzchni ziarn wcześniej pokrytych olejem. Odczynnik apolarny powodował ponadto podniesienie uzysku ziarn drobnych, a także grubych ziarn minerałów siarczkowych.

Kondraty'ev i Izotov (2000) wykazali, że dodatek oleju podnosi hydrofobowość ziarn oraz skraca czas przerwania warstewki wodnej pomiędzy cieczą a pęcherzykiem. W przypadku drobnych ziarn zjawisko efektywniejszej flotacji tłumaczone jest zachodzeniem procesu łączenia się drobnych ziarn w większe agregaty. Wielkość powstających agregatów rośnie wraz z ilością dodanego oleju. W przypadku grubszych ziarn, obserwowane wyższe uzyski spowodowane są prawdopodobnie podniesieniem górnej granicy wielkości flotujących ziarn w wyniku zwiększenia hydrofobowości tych ziarn jako skutku pokrycia ich powierzchni odczynnikiem apolarnym.

Dmitrieva i in. (1970) badali flotację chalkopirytu w obecności różnych odczynników apolarnych. W pracy tej stwierdzono, że flotacje chalkopirytu z użyciem oleju sosnowego jako speniacza oraz ksantogenianu jako kolektora odznaczają się wyższym o około 5% uzyskiem chalkopirytu przy zastosowaniu dodatkowo oleju napędowego w ilości 100 g/Mg. Krausz i in. (2005) badali flotację rudy miedzi w obecności kolektora jonowego oraz apolarnego, jakim był olej transformatorowy. Dla nadawy zmielonej do uziarnienia około 83% ziarn poniżej 0,045 mm stwierdzono, że dodatek oleju znacznie poprawia jakość koncentratu przy określonym zużyciu oleju oraz kolektora jonowego. Autorzy sugerowali, że efekt ten może być spowodowany hydrofobizacją powierzchni ziarn lub zachodzeniem zjawiska aglomeracji.

## 1. Mechanizm działania kolektorów apolarnych

Istotny wpływ na selektywność procesu, jego kinetykę, jak również na ilość odczynnika konieczną do zapewnienia prawidłowego przebiegu flotacji ma sposób jego wprowadzania do środowiska flotacji. Odczynnik powinien być wprowadzony w takiej postaci fizycznej i w taki sposób, aby w możliwie jak najkrótszym czasie wszystkie ziarna weszły z nim w kontakt (Sablik 1998). Ze względu na brak rozpuszczalności odczynników apolarnych w wodzie, do flotacji wprowadza się je w postaci emulsji.

Emulsje to dwufazowy układ dyspersyjny dwóch nie mieszających się wzajemnie cieczy – polarnej i apolarnej. Zasadniczo dzieli się je na dwa typy, makro- i mikroemulsje. Mikroemulsje stanowią szczególny typ emulsji. Cechą charakterystyczną jest ich transparentność oraz mały rozmiar zdyspergowanych kropli (5–100 nm). Są one kinetycznie oraz termodynamicznie stabilne. Mikroemulsje nie znajdują większego zastosowania w procesach wzbogacania flotacyjnego kopalni, pomimo tego, że w swoim składzie zawierają wszystkie niezbędne składniki, aby proces flotacji mógł zajść: zbieracz (olej i surfaktant, lub kosurfaktant), speniacz (surfaktant lub kosurfaktant) oraz wodę. Szerszy opis oraz zastosowanie tego typu układów we flotacji trudno wzbogacalnego węgla można znaleźć w pracach Ahmeda i Drzymaly (2003) oraz Ahmeda (2005).

Makroemulsje, w literaturze krótko nazywane emulsjami, tworzą układy termodynamicznie niestabilne. Względna stabilność takich układów można uzyskać mechanicznie (intensywne mieszanie) lub przy użyciu ultradźwięków w obecności związku powierzchniowo czynnego (surfaktantu). Związki te adsorbują się na granicy międzyfazowej olej-woda, obniżając napięcie międzyfazowe, a tym samym stabilizują emulsję, poprzez uniemożliwienie połączenia się kropli emulsji w większe skupiska (Glembockij, Klassen 1973; Sis, Chander 2004).

Wielkość kropli emulsji wprowadzonej do zawiesiny flotacyjnej zależy od szeregu czynników, przede wszystkim od warunków mieszania, właściwości fizycznych zemulgowanego odczynnika zbierającego oraz od obecności w zawieszynie flotacyjnej innych związków, na przykład powierzchniowo czynnych. Według niektórych autorów (Glembockij 1968; Baichenko, Gavrilova 1970; Baichenko, Baran 1985) zdyspergowane krople emulsji wprowadzane do mieszaniny flotacyjnej powinny mieć wielkości 2–3  $\mu\text{m}$ , a według Rubio i in. (2007) kolejność wprowadzenia odczynnika w postaci emulsji do mieszaniny flotacyjnej (z lub po kolektorze jonowym) nie ma wpływu na końcowy efekt wzbogacenia.

Wprowadzenie do mieszaniny flotacyjnej odczynnika o charakterze apolarnym powoduje zmianę w mechanizmie powstawania agregatu pęcherzyk gazowy-ziarno mineralne. Oleje, ze względu na brak rozpuszczalności w wodzie oraz wysoką hydrofobowość wykazują zupełnie inne zachowanie w układzie ciecz-ziarno mineralne-pęcherzyk gazowy, w porównaniu z rozpuszczalnymi w wodzie kolektorami flotacyjnymi. Najważniejsza różnica dotyczy sposobu ich adhezji na powierzchni ziarn, która ma charakter fizyczny i zachodzi pod wpływem sił van der Waalsa-Londona (dyspersyjnych), a nie tworzenia wiązań chemicznych. Udowodniono też, że odczynniki apolarne są tym lepszymi kolektorami

w procesie flotacji, im trudniej są rozpuszczalne w wodzie (Waksmundzki i in. 1971; Laskowski 1992).

Klassen i Vlasova (1967) oraz Glembockij i in. (1970) badali efektywność flotacyjną czystych, prostych węglowodorów, różniących się długością łańcucha oraz składem chemicznym. Okazało się, że czyste węglowodory nie są efektywnymi odczynnikami zbierającymi. Wykazano, że na przyłączenie węglowodoru do powierzchni ziarna, zasadniczy wpływ ma rozpuszczalność oleju związana z długością jego łańcucha węglowodorowego oraz lepkość. Pokazano także, że lepkość odgrywa ważną rolę podczas tworzenia emulsji związku apolarnego w wodzie. Cytowani autorzy zauważyli, że kinetyka rozptywania się kropli oleju na powierzchni ziarn węglowych oraz siła jego przyłączenia się do powierzchni ziarn ściśle zależą też od lepkości oleju. Według Moxona i in. (1987) długość łańcucha węglowodorowego, dająca optymalną wydajność procesu wzbogacania, wynosi dwanaście atomów węgla. Wykazano również, że jedynie w pory hydrofobowych ziarn, które przez długi okres były wypełnione powietrzem, z łatwością przenika olej (Laskowski 1992).

Z dotychczas opisanych w literaturze badań, można oczekiwać, że korzyści zastosowania odczynników apolarnych są zależne od układu, w jakim dany olej został zastosowany. Do głównych zalet odczynników apolarnych jako odczynników wspomagających w procesach flotacji, według Seitz i Kawatry (1986), Kondraty'eva i Izotova (2000) oraz Rubio i in. (2007), zaliczyć należy zmniejszenie zużycia głównego kolektora jonowego, z czym wiąże się zmniejszenie kosztów procesu (oleje są tańszymi reagentami), polepszenie adhezji pęcherzyk powietrza-ziarno minerału, podwyższenie selektywności procesu flotacji, zwiększenie uzysku ziarn drobnych poprzez ich aglomerację i podwyższenie górnej granicy rozmiaru ziarn zdolnych do flotacji.

Celem pracy była ocena wpływu apolarnego odczynnika zbierającego na wzbogacalność krajowej rudy miedzi pochodzącej z LGOM. Użyty w pracy (n-dodekan) odczynnik z grupy węglowodorów alifatycznych pełni funkcję dokładnie zdefiniowanego modelowego odczynnika apolarnego. Porównano serię eksperymentów flotacyjnych przy różnych dawkach badanego odczynnika z flotacjami standardowymi, w których odczynnikiem zbierającym był etylowy ksantogenian potasu. Wyniki eksperymentów analizowano obserwując zachowanie się miedzi i węgla organicznego w produktach flotacji, gdyż minerały obu tych składników w rudach wpływają decydująco na parametry jakościowe produkowanych koncentratów.

## **2. Część eksperymentalna**

### **2.1. Materiały i metodyka badań**

W badaniach użyto rudę miedzi pochodzącą z kopalni Rudna w Polkowicach (KGHM Polska Miedź S.A.). Dostarczona próbka rudy o uziarnieniu poniżej 40 mm pobrana by-

ła ze strumienia nadawy węglanowej kierowanej do procesu przeróbczego i zawierała 1,52% miedzi oraz 1,36% węgla organicznego. Próbką została skruszona w laboratoryjnych kruszarkach: szczękowej, a następnie w stożkowej. Naważki skruszonej rudy do eksperymentów o masie 300 g mielono na mokro w laboratoryjnym młynku kulowym o pojemności bębna 1 dm<sup>3</sup>. Wykonano dwie serie eksperymentów flotacyjnych przy różnych dawkach kolektorów. Doświadczenia flotacyjne prowadzono w mechanicznej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr z komorą o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.

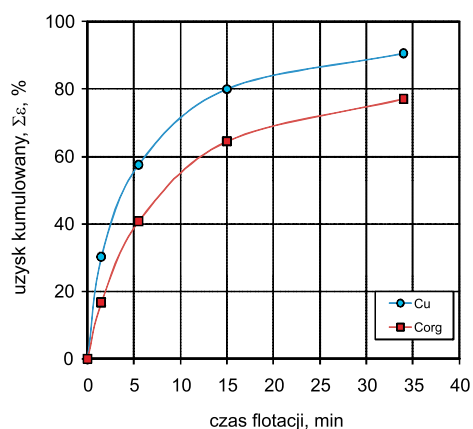
W pierwszej serii wykonano eksperymenty flotacyjne standardowe, w których odczynnikiem zbierającym był etylowy ksantogenian potasu (KEtX, Fluka) użyty w ilości 100 oraz 150 g/Mg. Eksperymenty te jako standardowe, wybrano jako porównawcze dla drugiej serii doświadczeń. W drugiej serii wykonano eksperymenty, w których kolektorem była wodna emulsja n-dodekanu (C12, Alfa Aestor) w ilości 200, 400 i 600 g/Mg oraz KEtX w dawce 75 g/Mg. We wszystkich eksperymentach odczynnikiem pianotwórczym był roztwór  $\alpha$ -terpineolu (Merck), którego zużycie w każdym eksperymencie wynosiło 100 g/Mg. Wodną emulsję n-dodekanu przygotowano w homogenizatorze laboratoryjnym mieszając zawiesinę przez 8 minut przy 18 tys. obr/min. Ilości odczynników zastosowanych w obu seriach eksperymentów wybrano jako optymalne, kierując się wynikami wstępnych doświadczeń flotacyjnych badanego materiału, wykonanych w szerokich zakresach dawek.

We flotacjach standardowych podawano KEtX, a następnie po upływie trzech minut dodano roztwór  $\alpha$ -terpineolu. Po upływie kolejnej minuty otwierano zawór powietrza i przy przepływie powietrza w ilości 40 dm<sup>3</sup>/h zbierano pianę. Flotację prowadzono do momentu, kiedy piana stawała się jaśniejsza i nie obserwowano już wynoszenia ciemnych ziarn.

W drugiej serii badań, emulsja n-dodekanu przygotowywana bezpośrednio przed każdym eksperymentem była dodawana do zawiesiny nadawy flotacyjnej w ilościach odpowiednio 200, 400 i 600 g/Mg, a następnie, po trzyminutowej agitacji, dodawano roztwór  $\alpha$ -terpineolu. Po upływie kolejnej minuty otwierano zawór powietrza (40 dm<sup>3</sup>/h) i rozpoczynano zbieranie piany. Po zebraniu trzech koncentratów zamykano zawór powietrza, a następnie do komory dodawano KEtX w ilości 75 g/Mg. Zawiesinę mieszano przez trzy minuty, otwierano zawór powietrza i kontynuowano flotację.

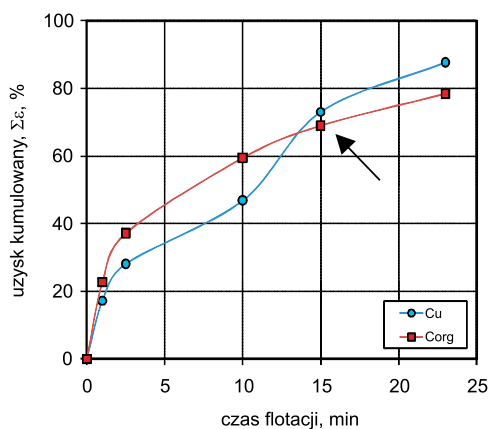
Wyniki eksperymentów flotacyjnych przedstawiono graficznie za pomocą krzywych kinetycznych (rys. 1–2), krzywych wzbogacania w postaci zależności zawartość–uzysk (rys. 3–4) oraz tzw. krzywych Fuerstenaua, opisanych w pracach Drzymaly (2006–2008). Cechą charakterystyczną tych ostatnich jest możliwość porównywania ze sobą wzbogacalności nadaw o różnym składzie i składników wzbogacanych materiałów. Na rysunkach 2–6 strzałkami zaznaczono moment dodania do zawiesiny flotacyjnej etylowego ksantogenianu potasu (75 g/Mg), we flotacjach których w pierwszej kolejności dozowany był n-dodekan.

Wysuszone i zważone produkty flotacji poddano analizom chemicznym dla oznaczenia zawartości miedzi i węgla organicznego. Analizy te wykonano w Centrum Badania Jakości (KGHM CBJ Sp. z o.o.) w Lubinie. Miedź oznaczano metodą miareczkowania jodometrycznego, a węgiel organiczny metodą spektrometryczną.



Rys. 1. Kinetyki flotacji dla eksperymentu z użyciem samego etylowego ksantogenu potasu jako zbieracza w ilości 150 g/Mg

Fig. 1. Kinetics in the presence of 150 g/Mg of the potassium ethyl xanthate collector only

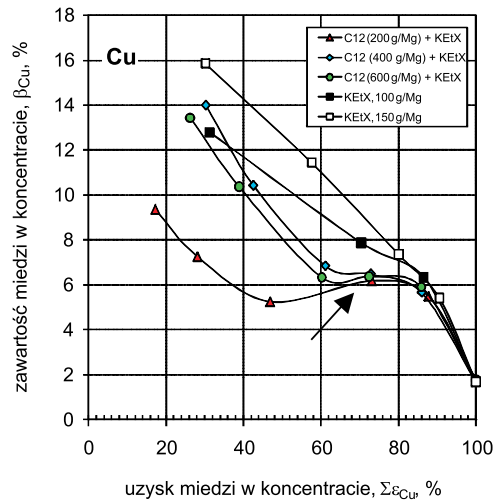


Rys. 2. Kinetyki flotacji z użyciem n-dodekanu (200 g/Mg) + etylowego ksantogenu potasu (75 g/Mg) jako zbieraczy; strzałka wskazuje moment dodania KEX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 2. Kinetics in the presence of n-dodecane (200 g/Mg) and then potassium ethyl xanthate (75 g/Mg) collectors addition; arrow indicates the moment of adding KEX to flotation

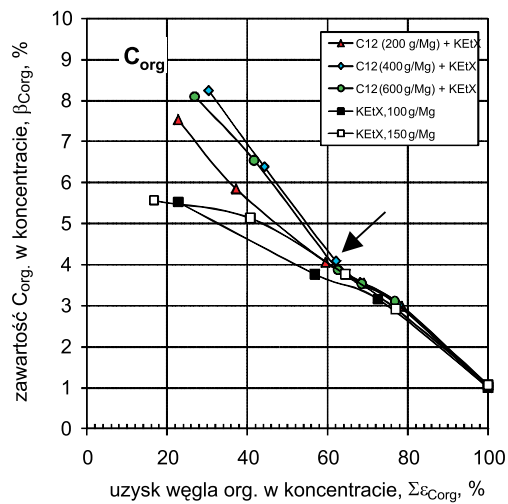
## 2.2. Wyniki oraz ich omówienie

Na rysunkach 1 i 2 pokazano wybrane krzywe kinetyki flotacji standardowych oraz flotacji z użyciem wodnej emulsji n-dodekanu oraz ksantogenu. Można zauważyć, że w przypadku flotacji z użyciem standardowego odczynnika zbierającego jakim jest ksantogenu, uzyski miedzi w koncentracji są znacznie wyższe niż uzyski węgla organicznego.



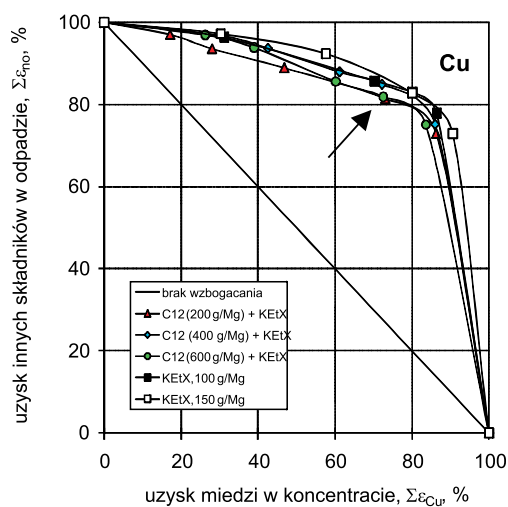
Rys. 3. Krzywe wzbogacania w układzie zawartość miedzi w koncentracie–uzysk miedzi w koncentracie (C12 – n-dodekan, KETX – ksantogenian);  
strzałka wskazuje moment dodania KETX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 3. Upgrading flotation curves as relationship of content of copper in concentrate vs. recovery of copper in concentrate (C12, KETX stand for n-dodecane and xanthate, respectively);  
arrow indicates the moment of adding KETX to flotation



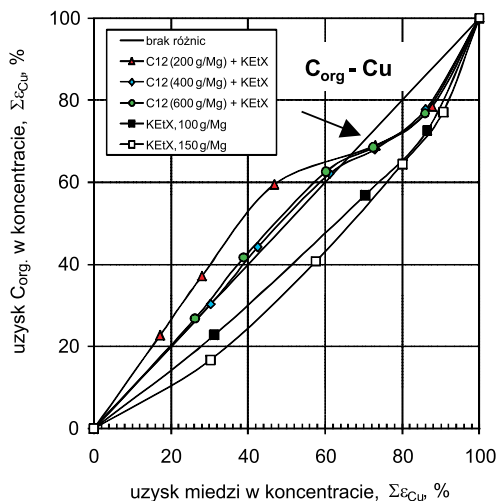
Rys. 4. Krzywe wzbogacania w układzie zawartość węgla organicznego w koncentracie–uzysk węgla organicznego w koncentracie (C12 – n-dodekan, KETX – ksantogenian);  
strzałka wskazuje moment dodania KETX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 4. Upgrading flotation curves as relationship of content of organic carbon in concentrate vs. recovery of organic carbon in concentrate (C12, KETX stand for n-dodecane and xanthate, respectively);  
arrow indicates the moment of adding KETX to flotation



Rys. 5. Krzywe wzbogacania w układzie uzysk miedzi w koncentracie–uzysk pozostałych składników w odpadzie (C12 – n-dodekan, KETX – ksantogenian); strzałka wskazuje moment dodania KETX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 5. Upgrading flotation curves as recovery of copper in concentrate vs. recovery of barren part in tailing (C12, KETX stand for n-dodecane and xanthate, respectively); arrow indicates the moment of adding KETX to flotation



Rys. 6. Porównanie krzywych wzbogacania w układzie uzysk węgla organicznego w koncentracie–uzysk miedzi w koncentracie (C12 – n-dodekan, KETX – ksantogenian); strzałka wskazuje moment dodania KETX do zawiesiny flotacyjnej

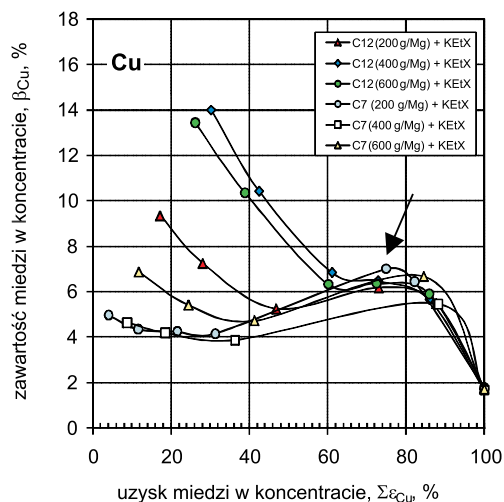
Fig. 6. Comparison of upgrading flotation curves as relationship between recovery of organic carbon and recovery of copper (C12, KETX stand for n-dodecane and xanthate, respectively); arrow indicates the moment of adding KETX to flotation



Odwrotne zjawisko obserwuje się dla flotacji z użyciem n-dodekanu, lepiej flotuje węgiel organiczny. Zauważa się również, że od momentu dodatku ksantogenianu do zawiesiny (po dziesiątej minucie flotacji) wzrasta uzysk miedzi i przewyższa uzysk węgla organicznego.

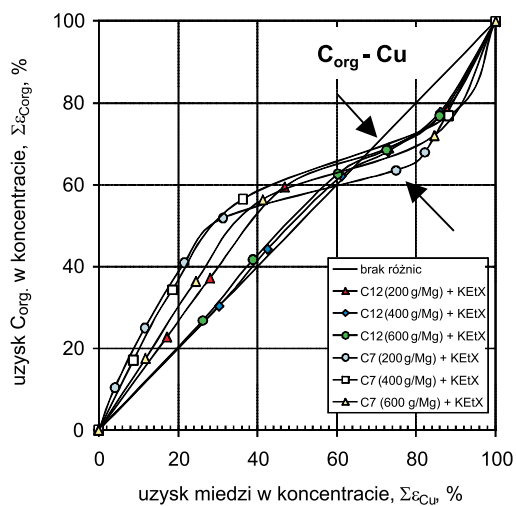
Na rysunkach 3 i 4 pokazano krzywe wzbogacania miedzi oraz węgla organicznego w układzie zawartość w koncentracie–uzysk w koncentracie dla obu serii eksperymentów. Jak widać z rysunku 3 najkorzystniejsze wyniki wzbogacania miedzi spośród przeprowadzonych eksperymentów, otrzymano dla flotacji standardowej z użyciem 150 g/Mg KETX, a nieznacznie gorsze dla drugiej flotacji standardowej z ilością 100 g/Mg ksantogenianu. Niewiele gorsze wyniki uzyskano dla flotacji z n-dodekanem. Dla uzysku miedzi w koncentracie na poziomie 40%, najwyższą zawartość miedzi w koncentracie otrzymano dla dawki n-dodekanu 400 g/Mg. W początkowej fazie flotacji z n-dodekanem do koncentratu przechodzą w przewodzie nośniki węgla organicznego, jako składniki flotujące najszybciej i na wykresie obserwujemy spadek zawartości miedzi w kolejnych zbieranych w czasie koncentratów. Po dodaniu ksantogenianu zawartość miedzi wzrasta i zbliża się do wartości uzyskanej we flotacjach standardowych. Inny przebieg mają krzywe dla nośników węgla organicznego (rys. 4). Zawartość węgla w koncentracie we flotacjach z n-dodekanem jest wyższa w porównaniu z flotacjami standardowymi. Dla uzysku węgla organicznego w koncentracie na poziomie 40%, najwyższą zawartość węgla organicznego w koncentracie zaobserwowano dla flotacji z użyciem n-dodekanu w ilości 400 g/Mg. Po dodaniu KETX w drugiej serii, zawartości węgla organicznego w koncentratów są zbliżone do wartości we flotacjach standardowych i krzywe praktycznie pokrywają się. Na rysunku 5 pokazano krzywe wzbogacania miedzi w postaci krzywych Fuerstenaue (zależność uzysku miedzi w koncentracie od uzysku pozostałych składników w odpadzie). Spośród przeprowadzonych badań, flotacja standardowa z użyciem ksantogenianu w ilości 150 g/Mg przebiega najkorzystniej. Krzywa drugiej spośród flotacji standardowych (100 g/Mg KETX) jest zbliżona do krzywej dla eksperymentu z użyciem 400 g/Mg n-dodekanu, dla którego też otrzymano najlepsze wskaźniki spośród eksperymentów z drugiej serii. Najgorsze wyniki otrzymano dla dawki n-dodekanu 200 g/Mg. Zachowanie się miedzi i węgla organicznego w procesie flotacji przedstawiono na rysunku 6 jako zależności pomiędzy uzyskiem miedzi i węgla organicznego w koncentracie. Flotacje z n-dodekanem wskazują na wyraźną selektywność tego odczynnika w stosunku do węgla organicznego. Najwyższą selektywność zaobserwowano dla najniższej dawki n-dodekanu 200 g/Mg. Po dodaniu KETX, obserwuje się wzrost uzysku miedzi w koncentratów, jednak jest on nieznacznie niższy niż ten otrzymany we flotacjach standardowych. W przypadku flotacji standardowej, selektywność ksantogenianu jest wyraźnie wyższa w stosunku do miedzi niż do węgla organicznego, pomimo że także znaczna część nośników węgla też trafia do koncentratu.

Na rysunkach 7 i 8 porównano wykonane w tej pracy eksperymenty z wynikami badań flotacyjnych tej samej rudy miedzi przy użyciu n-heptanu jako odczynnika zbierającego opisanych we wcześniejszej pracy autorki (Bakalarz, Łuszczkiewicz 2009). Z cytowanej pracy, do porównania wybrano wyniki trzech opisanych tam eksperymentów z użyciem 200, 400 oraz 600 g/Mg n-heptanu. Eksperymenty te wykonano w analogiczny sposób jak opisane



Rys. 7. Porównanie krzywych wzbogacania w układzie zawartość miedzi w koncentracie–uzysk miedzi w koncentracie dla flotacji z użyciem n-dodekanu (C12) oraz n-heptanu (C7); strzałka wskazuje moment dodania KEtX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 7. Comparison of upgrading flotation curves as relationship between content of copper in concentrate vs. recovery of copper in concentrate for flotations with n-dodecane (C12) and n-heptane (C7); arrow indicates the moment of adding KEtX to flotation



Rys. 8. Porównanie krzywych wzbogacania w układzie uzysk węgla organicznego w koncentracie–uzysk miedzi w koncentracie dla flotacji z użyciem n-dodekanu (C12) oraz n-heptanu (C7); strzałka wskazuje moment dodania KEtX do zawiesiny flotacyjnej

Fig. 8. Comparison of upgrading flotation curves as relationship between recovery of organic carbon in concentrate vs. recovery of copper in concentrate for flotations with n-dodecane (C12) and n-heptane (C7); arrows indicate the moment of adding KEtX to flotation

w pracy z n-dodekanem (homogenizacja emulsji n-heptanu przy 18 tys. obr/min., dodatek KEtX w ilości 75 g/Mg po dziesięciu minutach flotacji).

Z rysunku 7 można zauważyć, że wszystkie krzywe mają podobny przebieg; początkowo obserwujemy spadek zawartości miedzi w kolejno zbieranych koncentratach (flotują nośniki węgla organicznego), a następnie po dodaniu ksantogenu, wzrost zawartości miedzi w koncentracie. Z porównania wynika także, że zawartości miedzi w koncentracie w początkowym etapie flotacji (np. dla uzysku miedzi w koncentracie 40%) są znacznie niższe dla wszystkich eksperymentów z n-heptanem niż dla wyników z udziałem n-dodekanu. Zaobserwowano również, że dodatek do zawiesiny flotacyjnej ksantogenu powoduje skok zawartości Cu w koncentracie, co w konsekwencji daje podobny przebieg krzywych dla obu zbieraczy apolarnych.

Na rysunku 8 pokazano zależności pomiędzy uzyskiem węgla organicznego w koncentracie a uzyskiem miedzi w koncentracie dla porównywanych eksperymentów z n-dodekanem i n-heptanem. Jak można zauważyć, n-heptan wykazuje wyraźnie wyższą selektywność w stosunku do węgla organicznego niż n-dodekan, bowiem nośniki węgla organicznego łatwiej flotują w obecności n-heptanu niż n-dodekanu. Selektywność jest tym wyższa im niższa dawka tego odczynnika. Po dodaniu do zawiesiny ksantogenu obserwujemy wzrost uzysku miedzi w koncentracie (największy dla eksperymentu z n-heptanem w ilości 200 g/Mg), przy niewielkim wzroście uzysku węgla organicznego w koncentracie.

### Podsumowanie i wnioski

Wykonano serię eksperymentów flotacji siarczkowej rudy miedzi przy różnych dawkach kolektora apolarnego n-dodekanu, a wyniki porównano z flotacjami standardowymi, w których kolektorem był etylowy ksantogenian potasu. Przebieg eksperymentów analizowano na podstawie zachowania się miedzi i węgla organicznego w produktach flotacji. Porównano także otrzymane wyniki badań z użyciem n-dodekanu z wynikami eksperymentów wcześniej wykonanych przez autorkę.

Wykazano, że w obecności n-dodekanu badany materiał nieznacznie lepiej wzbogaca się w węgiel organiczny niż w miedź, przy czym końcowe uzyski węgla niewiele przewyższają uzyski otrzymane we flotacjach standardowych z użyciem KEtX. Zaobserwowano, że w eksperymentach z użyciem samego n-dodekanu, znacząca część minerałów miedzi przechodzi do koncentratu wraz z nośnikami węgla organicznego, a najlepsze wyniki, w zastosowanych warunkach odczynnikowych, uzyskano dla n-dodekanu w ilości 400 g/Mg. Późniejszy dodatek KEtX w eksperymentach z n-dodekanem powoduje wzrost zawartości miedzi w koncentracie do wartości nieco niższych w stosunku do tych otrzymanych we flotacjach standardowych z użyciem samego KEtX. Lepsze wskaźniki wzbogacalności nośników miedzi uzyskano dla badań z samym KEtX. W przypadku tych flotacji, gdzie KEtX podawano w dwóch różnych dawkach (100 oraz 150 g/Mg), uzyski miedzi wzra-

stają wraz z ilością dodawanego ksantogenianu potasu. n-dodekan jest odczynnikiem selektywnie działającym na wzbogacalność nośników węgla organicznego obecnych w badanej rudzie.

Porównano także skuteczność flotacji z użyciem n-dodekanu jako odczynnika zbierającego z jego krótszym homologiem, n-heptanem. Wyniki eksperymentów wskazują, że w obecności n-heptanu w początkowym etapie flotacji do koncentratu przechodzi znaczna część nośników węgla organicznego, jednak po dodaniu KETX selektywność zmienia się na korzyść nośników miedzi, by w końcowym rezultacie nieznacznie przewyższyć wskaźniki wzbogacalności otrzymane dla flotacji z użyciem n-dodekanu.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają dostępne w literaturze informacje, dotyczące wpływu odczynnika apolarnego na proces flotacji siarczkowych rud miedzi. Odczynnik apolarny, wprowadzany do środowiska flotacji obok głównego kolektora jakim jest ksantogenian, może pełnić funkcję wspomagającą jego działanie. Dodając odczynnik apolarny w pierwszej kolejności, przed standardowym kolektorem minerałów siarczkowych – ksantogenianem, zaobserwowano flotację tylko części minerałów miedziowych. Pozostała ich część zostaje „doflotowana” przy użyciu ksantogenianu. Fakt ten może wskazywać na selektywny charakter działania odczynników z grupy apolarnych na flotację minerałów siarczkowych. Prawdopodobnie, opierając się na wynikach flotacji otrzymanych w tej oraz poprzedniej pracy autorki, flotacji z odczynnikiem apolarnym ulega pewna grupa siarczków miedzi. Autorka pracy sugeruje, że być może oba odczynniki, zarówno ksantogeniany jak i z grupy apolarnych, powinny być stosowane obok siebie lub równocześnie w odpowiednich proporcjach, aby polepszyć obecnie otrzymywane wskaźniki wzbogacalności flotacji krajowych rud miedzi. Jak pokazują wyniki badań, zarówno tych z użyciem n-dodekanu jak i n-heptanu, badany materiał lepiej wzbogacał się w węgiel organiczny w obecności odczynnika apolarnego, w porównaniu z flotacjami z użyciem samego ksantogenianu dla dwóch dawek 100 oraz 150 g/Mg. Fakt ten może mieć duże znaczenie z punktu widzenia wykorzystania tych rud, gdyż z węglem organicznym w rudach miedzi z LGOM związany jest szereg cennych pierwiastków towarzyszących tym rudom. Jednak przy zastosowanej metodyce badań, wskaźniki wzbogacania miedzi we flotacjach z dodatkiem n-dodekanu są nieznacznie niższe w porównaniu z flotacjami z samym ksantogenianem. Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że działanie odczynników apolarnych jakimi są n-dodekan oraz n-heptan, ma wyraźny wpływ na selektywność rozdziału minerałów zawartych w rudach miedzi z LGOM. Zagadnienie wymaga dalszych badań.

## LITERATURA

- Ahmed H., Drzymała J., 2003 – Creation, properties, applications and possible utilization of microemulsion in mineral processing. *Prac. Nauk. Inst. Górnictwa Politech. Wrocł.*, Nr 103, Ser. Konf. 36, 273–283.
- Ahmed H., 2005 – Application of microemulsion for upgrading difficult-to-float materials. Praca doktorska. Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Baichenko A.A., Baran A.A., 1985 – Surface electric properties of emulsions of apolar reagents. *J. Min. Sci.*, vol. 21, No. 6, pp. 557–560.
- Baichenko A.A., Gavrilova E.V., 1970 – Determination of dispersity and concentration of oily reagents in emulsion. In: *Problems of Mining*, No. 22, Kemerovo (in Russian), Cyt. za Baichenko i Baran, 1985.
- Bakalarz A., Łuszczkiewicz A., 2009 – Flotacja rudy miedzi z rejonu Rudnej przy użyciu n-heptanu jako odczynnika zbierającego. *Prace Nauk. Inst. Górnictwa Politech. Wrocł.*, Nr 126, Ser. Konf. 53, pp. 5–17.
- Bos J.L., Quast K.B., 2000 – Technical note effects of oils and lubricants on the flotation of copper sulphide minerals. *Miner. Eng.*, vol. 13, No. 14–15, pp. 1623–1627.
- Dmitrieva G.M., Solnyshkin V.I., Shmidt O.V., 1970 – The influence of certain nonpolar reagents on the flotation of chalcopyrite. *Flotation Agents and Effects*, Red. V.I. Solnyshkin, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, pp. 25–32. Cyt. za Bos i Quast, 2000.
- Drzymała J., Grodzka J., Pomianowski A., 2008 – Rapeseed oil as a collector in flotation of sulfide copper ore. Oils and fuels for sustainable development. J. Hupka i in. (Eds), Gdańsk University of Technology, pp. 201–204.
- Drzymała J., Kucal J., Kozłowski A., 2002 – Flotacja rudy miedzi z Lubina za pomocą kolektorów stosowanych jako promotory flotacji węgla. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Studia i Materiały*, Nr 29, 102, pp. 45–53.
- Drzymała J., 2006–2008 – Atlas of upgrading curves used in separation and mineral science and technology. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, part I, 40, 2006, pp. 19–29; part II, 41, 2007, pp. 27–35; part III, 42, 2008, pp. 75–84.
- Finkelstein N.P., 1979 – Beneficiation of mineral fines. P. Somasundaran i N. Arbirer (Eds). *AIME*, 331–340.
- Glembockij W.A., 1968 – Apolar Reagents and Their Action in Flotation. *Izd. Nauka* (in Russian), Moskwa Cyt. za Baichenko i Baran, 1986.
- Glembockij W.A., Dmitrieva G.M., Sorokin M.M., 1968 – Nonpolar Flotation Agents. *Akademia Nauki SSR, Moskwa*, Translated from Russian, Israel Program for Scientific Translations, 1970, Cyt. za. Seitz i Kawatra, 1986.
- Glembockij W.A., Klassen W. I., 1973 – Flotation, Moskwa, *Izdat. Nedra*. (in rus.) pp. 129–131.
- House C.I., Veal C.J., 1989 – Selective Recovery of Chalcopyrite by Spherical Agglomeration. *Miner. Eng.*, vol. 2, No 2, pp. 171–184.
- Klassen W.I., 1966 – Flotacja węgla. Tłum. z ros.: J. Laskowski, *Wydawnictwo Śląsk*, Katowice.
- Klassen W.I., Vlasova N.S., 1967 – The effect of reagents in coal flotation. *J. Min. Sci.*, vol. 3, No. 5, pp. 504–510.
- Kondraty'ev S.A., Izotov A.S., 2000 – Effect of apolar reagents and surfactants on the stability of a flotation complex. *J. Min. Sci.*, vol. 36, No. 4, pp. 399–407.
- Konieczny A., Kasińska-Pilut E., Pilut R., 2009 – Problemy technologiczne i techniczne procesu przeróbki mechanicznej rud miedzi w świetle działalności i roli Oddziału Zakłady Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A.. *Cuprum*. 1–2, 50–51, 31–46.
- Krausz S., Maracineanu G., Ciocani V., 2005 – The flotation of Rosia Poieni copper ore in column machine, with non-polar oils addition. *Acta Montanistica Slovaca, Rocznik* 10, No. 1, pp. 39–44.
- Laskowski J.S., 1992 – Oil assisted fine particle processing. In: *Colloid Chemistry in Mineral Processing, Developments in Mineral Processing*, Elsevier, vol. 12, pp. 362–394.
- Łuszczkiewicz A., 1987 – Opracowanie podstaw flotacyjnego wydzielenia łupków bitumicznych z rudy i półproduktów wzbogacania rud miedzi. *Raport Nr I-11/S-211/87*, Inst. Górnictwa Politech. Wrocł., Wrocław.

- Łuszczkiewicz A., 2000 – Wykorzystanie frakcji czarnych łupków miedzionośnych z rud z rejonu lubińsko-głogowskiego. [W:] Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Wyd. Komitet Górnictwa PAN i KGHM Polska Miedź S.A., Polkowice, pp. 137–156.
- Łuszczkiewicz A., Henc T., Muszer A., 2004 – Analiza i ocena wzbogacalności rudy o podwyższonej zawartości czarnych łupków w przypadku prowadzenia flotacji metodą standardową i przy zastosowaniu odczynników apolarnych. Praca KU-004/120/04, Centrum Badawczo Projektowe Miedzi „Cuprum”, Sp. z o.o. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy, Wrocław.
- Łuszczkiewicz A., Konopacka Ż., Drzymała J., 2006 – Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi, Materiały konferencji BIOPROCOP '06, „Perspektywy zastosowania technologii bioługowania do przerobu rud miedzi zawierających łupki”, Lubin, pp. 29–47.
- Łuszczkiewicz A., Wieniewski A., 2006 – Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym. *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 30, Zeszyt 3/1, pp. 181–196.
- Mehrotra V.P., Sastry K.V.S. Morey B.W., 1983 – Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals. *Int. J. Miner. Process.*, vol. 11, No. 3, pp. 175–201.
- Moxon N.T., Bensley C.N., Keast-Jones R., Nicol S.K., 1987 – Insoluble oils in coal flotation: The effects of surface spreading and pore penetration. *Int. J. Miner. Process.*, vol. 21, No. 3–4, pp. 261–274.
- Nowakowska B., Janicka E., 1975a – Zastosowanie olejów apolarnych do flotacji siarczkowych rud miedzi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 20/8, pp. 402–405.
- Nowakowska B., Janicka E., 1975b – Intensyfikacja flotacji olejami apolarnymi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 20/9, pp. 460–463.
- Rubio J., Capponi F., Rodrigues R.T., Matiolo E., 2007 – Enhanced flotation of sulfide fines using the emulsified oil extender technique. *Int. J. Miner. Process.*, vol. 84, No. 1–4, pp. 41–50.
- Sablik J., 1998 – Flotacja węgla kamiennych. Katowice, Wyd. Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice.
- Seitz R.A., Kawatra S.K., 1986 – The role of nonpolar oils as flotation reagents. Chapter 19 in: *Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry*, red. D. Malhotra i W.F. Riggs, SME/AIME, pp. 171–180.
- Sis H., Chander S., 2004 – Kinetics of emulsification of dodecane in the absence and presence of nonionic surfactants. *Colloids Surf., A*, 235, pp. 113–120.
- Song S., Lopez-Valdivieso A., 1999 – Computational studies on interaction between air bubbles and hydrophobic mineral particles covered by nonpolar oil. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 212, pp. 42–48.
- Waksmundzki A., Jańczuk B., Jurkiewicz K., 1971 – Właściwości mieszanych kolektorów apolarnych w procesie flotacji siarki. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 5, pp. 107–113.

#### FLOTACJA RUDY MIEDZI Z UŻYCIEM N-DODEKANU JAKO ODCZYNNIKA ZBIERAJĄCEGO

##### Słowa kluczowe

Kolektory apolarne, flotacja, minerały siarczkowe

##### Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań, których celem była wstępna analiza wpływu odczynnika apolarnego na przebieg procesu flotacji siarczkowej rudy miedzi pochodzącej z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Wykonano dwie serie eksperymentów flotacyjnych: jedną w warunkach standardowych z użyciem etylowego ksantogenu potasu (K<sub>2</sub>EX) jako odczynnika zbierającego oraz drugą serię flotacji z zastosowaniem wodnej emulsji n-dodekanu (C<sub>12</sub>), jako modelowego odczynnika apolarnego oraz ksantogenu potasu (K<sub>2</sub>EX). We wszystkich eksperymentach odczynnikiem pianotwórczym był roztwór  $\alpha$ -terpineolu. Stwierdzono, że w obecności odczynnika apolarnego część minerałów miedzi ulega flotacji, a pozostała ich część może być „doflotowana” przy użyciu standardowego kolektora – ksantogenu potasu. Dokonano również porównania wyników flotacji rudy miedzi z użyciem n-dodekanu z serią flotacji z wcześniejszych badań autorki z zastosowa-

niem krótszego homologu – n-heptanu. Stwierdzono, że przy zastosowanym reżimie odczynnikowym, n-heptan wykazuje się wyższą selektywnością w porównaniu z n-dodekanem. W obecności różnych dawek n-heptanu, badany materiał lepiej wzbogacał się w nośniki węgla organicznego niż w minerały miedzi.

#### FLOTATION OF COPPER ORE WITH N-DODECANE AS A COLLECTOR

##### Key words

Nonpolar collectors, flotation, sulphide minerals

##### Abstract

Investigations of n-dodecane used in flotation of copper ore from the Legnica-Glogow Copper Basin (LGOM) were presented in the paper. The aim of the work was estimation of influence of nonpolar reagent's on the results of copper ore flotation. Two series of flotation tests were conducted. The first series – flotation experiments with standard flotation with xanthate collector only (KEtX), were compared with the second series: flotation experiments with n-dodecane addition (C12) in the first stage and then xanthate addition (KEtX). n-dodecane was used in form of aqueous emulsion and frother was aqueous solution of  $\alpha$ -terpineol. Flotation results showed that a part of copper minerals float with n-dodecane, and the rest of them is recovered using xanthate collector. The best results were obtained for the first series (with xanthate only). These flotation results were compared with the results of copper sulphide ores flotation with n-heptane addition. It was found that with the doses reagent used, n-heptane has a higher selectivity in comparison with n-dodecane. In the presence of various doses of n-heptane, tested material enriched better in organic carbon carriers than in the copper minerals.

