

УДК 622.73

**ФАКТОРНЫЙ ПЛАН ЭКСПЕРИМЕНТА СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ
ХАЛЬКОПИРИТА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД**

М. Костович, П. Лазич, Д. Вучинич, С. Деушич, Р. Томанец

*Белградский университет, E-mail: milena.kostovic@rgf.bg.ac.rs
г. Белград, Сербия*

В лабораторных условиях проведены испытания влияния различных факторов на селективную флотацию халькопирита из сульфидных руд меди с умеренным содержанием пирита. В работе применено факторное планирование эксперимента. Изучен эффект тонины измельченной руды и концентрации ксантогената на флотацию халькопирита и пирита при разных значениях pH пульпы, регулируемых известью. Установлено, что самое большое влияние на извлечение меди оказывает класс измельченной руды, значение pH и расход собирателя. В связи с высокой активностью пирита и наличия сростков халькопирита и пирита с пустой породой руду необходимо измельчать до тонины помола от 75 до 80 % класса –74 мкм, а также строго поддерживать значение pH пульпы на уровне 11 на всех этапах флотации.

Флотация, халькопирит (медный колчедан), пирит, факторный план

По данным научной литературы, в медной сульфидной руде содержание пирита колеблется от 10 до 90 %. В рассматриваемой руде в качестве сульфидного материала преобладает пирит, присутствует пирротин и лучистый колчедан. Некоторые медные сульфидные руды содержат значительные количества золота и серебра. По минералогическому составу эти руды можно разделить на три группы: медные с присутствием золота, медные со средним содержанием пирита и массивные сульфидные [1].

Важнейший процесс флотации сульфидных руд — удаление пирита из основных минералов сульфидной руды. Целью работы многих флотомашин является удаление пирита и получение концентрата товарного качества. Известно, что пирит слабо флотируется в щелочной среде. Концентрация ксантогената положительно влияет на флотируемость пирита, но при pH выше 11 пирит депрессируется независимо от концентрации ксантогената. Нежелательная активация пирита ионами меди, присутствующими в пульпе в результате растворения медного минерала (халькопирита), отрицательно отражается на селективности.

В работе [2] показано, что пирит активируется ионами меди (II) по реакции, которая способствует окислению пирита с образованием элементарной серы. Также обнаружено, что пирит не активируется при значениях pH ниже 7. Это соответствует результатам, полученным в [3].

Работа выполнена по проектам 33045, 34006, 33007 и 176010, финансируемым Сербским Министерством образования, науки и технологии.

Там же сделан вывод о том, что пирит слабо активируется ионами Cu в диапазоне pH от 4 до 6. Подтверждением служит вывод работы [4] о том, что поглощение ионов Cu (II) низкое при pH < 6. К тому же не выявлено железо в жидкой фазе в течение активации, и в дальнейшем сохраняется значительная неопределенность относительно механизма активации пирита катионами Cu (II) и химической природы продуктов активации [5]. Известно, что флотационное поведение сульфидных минералов в смеси с другими сульфидными минералами в руде может значительно отличаться от поведения во флотации отдельных минералов [6].

В медном месторождении рудника Велики-Кривель в Сербии представлена порфириная медная руда. В некоторых участках месторождения сульфидный тип медной руды значительно отличается от типовых порфирных руд, так как в нем, наряду с халькопиритом, в качестве основного минерала присутствует и пирит изменяемого содержания. Присутствие пирита представляет собой проблему при обогащении и получении качественного концентрата.

В статье приведены результаты опытных лабораторных испытаний обогащения сульфидной медной руды со средним содержанием пирита из рудника Велики-Кривель с целью получения концентрата меди. Использован статистический подход к планированию эксперимента при помощи факторного плана, включающего одновременное изменение нескольких разных факторов, в целях проведения качественных испытаний в сокращенном объеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Образец. В испытаниях использовали образец медной руды из месторождения Велики-Кривель. Главными минералами в исследованной сульфидной руде являются халькопирит и пирит. Химический анализ образца, %: Cu — 0.389, S — 4.30, Fe — 6.75, Al₂O₃ — 15.36, SiO₂ — 57.16; основные физические характеристики: плотность 2.628 т/м³, индекс Бонда 13.30 кВт·ч/т.

Учитывая содержание железа (6.75 %), можно предположить, что данная проба принадлежит сульфидной медной руде со средним (умеренным) содержанием пирита. Значение рабочего индекса Бонда (13.30 кВт·ч/т) подтверждает средние значения, получаемые для медной руды.

После дробления в лабораторной щековой дробилке и дробилке с гладкими валками образец руды измельчен в шаровой лабораторной мельнице до крупности класса 68.4 % –74 мкм и затем просеян через комплект сит. Проведены химический и минералогический анализы образцов всех классов крупности. Результаты химического анализа представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Распределение элементов по классам крупности в измельченном образце, %

Класс крупности, мкм	Выход	Cu		Fe		S	
		Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение
+ 208	3.25	0.293	2.52	7.00	4.05	4.00	3.13
– 208 + 147	3.79	0.283	2.83	5.60	3.78	4.80	4.38
– 147 + 104	6.39	0.280	4.73	6.28	7.14	5.30	8.15
– 104 + 74	17.98	0.349	16.57	6.54	20.92	5.50	23.81
– 74 + 63	4.12	0.328	3.57	5.43	3.98	4.00	3.97
– 63 + 38	14.63	0.433	16.73	6.37	16.58	5.00	19.37
– 38 + 0	49.84	0.403	53.05	4.91	43.55	3.10	37.19
Исходная руда	100.00	0.379	100.00	5.62	100.00	4.154	100.00

Согласно данным табл. 1, распределение меди, железа и серы самое высокое в классах крупности $-104 + 74$ и $-63 + 0$ мкм.

На рис. 1 представлен характер присутствия медных минералов в испытываемых образцах. Минералогический анализ показал весьма тонкие сростки халькопирита с пиритом и минералами пустой породы. Например, в классе крупности $-63 + 38$ мкм халькопирит свободный составляет 76 %, сростки с другими минералами — 24 %. При этом во всех классах крупности только небольшую часть пирита можно обнаружить в форме свободных зерен, в основном он находится в сростках с другими минералами.

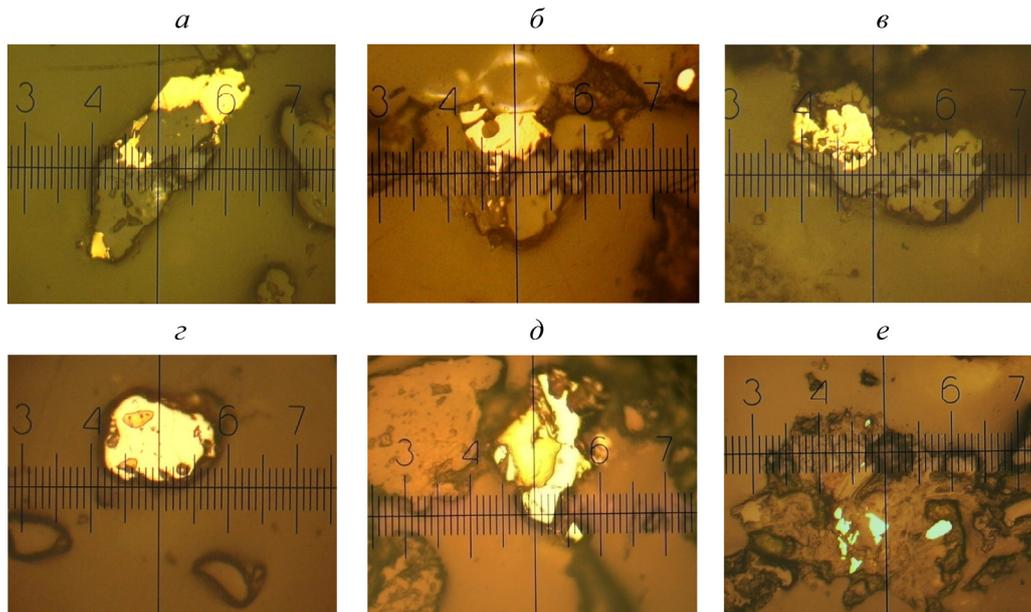


Рис. 1. Сростки минералов в руде, мкм: *a, б, в, е* — сростки халькопирита с пустой породой; *г* — сростки пирита с халькопиритом; *д* — сростки халькопирита с пиритом и пустой породой (цена деления шкалы окуляр-микрометра 8 мкм)

Реагенты. В испытаниях использовали следующие собиратели (коллекторы): этиловый ксантогенат калия (ЭКК), амиловый ксантогенат калия (АКК) и бутиловый ксантогенат калия (БКК). Известь (СаО) применяли в качестве регулятора значения рН пульпы, в то время как в качестве вспенивателя использовали D-200.

Измельчение образца осуществляли в лабораторной шаровой мельнице. Образцы массой 1–2 кг, крупности 100 % – 5 мм измельчали влажным образом до содержания твердого в пульпе, соответствующего промышленным условиям. Время помола руды до необходимой тонкости определено в предварительных опытах по измельчаемости.

Опыты по флотации проводили с помощью лабораторной флотационной машины Денвер Д-12. В зависимости от массы исходного образца использовались камеры разных объемов (2.6 и 5 л) с целью обеспечения плотности пульпы 30 % твердого. Количество оборотов импеллера составило при кондиционировании 1200 мин^{-1} , в процессе обогащения — 1500 мин^{-1} . Кондиционирование выполняли в течение 5 мин при необходимом рН пульпы. Опыты включали основную и контрольную флотации, общая продолжительность 20 мин. Собиратели добавляли в необходимых количествах на отдельных этапах флотации согласно плану испытаний, вспениватель — по мере необходимости; рН пульпы регулировали известью на этапе кондиционирования и контролировали в течение флотации.

Планирование опыта и протокол проведения опыта. План эксперимента очень важен для оценки и подтверждения любого лабораторного испытания. Традиционный подход к эксперименту требует отдельного исследования влияния каждого параметра, значимого для процесса. Планирование эксперимента проводилось с применением факторного плана, рекомендованного компанией “Цианамид” [7]. Факторный план типично включает несколько параметров или факторов, проверяемых на двух уровнях (обозначаемых обычно + и –): например, дробная реплика 3 параметров путем 4 опытов. Указанное обычно называется двухуровневым факторным планом.

В табл. 2 и 3 приведены значения параметров процесса и факторный план, примененный для опытов флотации, на основании которого утвержден протокол всех опытов.

ТАБЛИЦА 2. Предельные значения испытываемых параметров процесса

Переменный параметр	Обозначение	+ уровень	– уровень
рН	А	9.5	11
Расход собирателя, г/т	Б	20	50
Тонкость помола класса –74 мкм, %	В	53	75

ТАБЛИЦА 3. Факторный план проведения опыта для трех переменных параметров

Номер опыта	А	Б	В
1	9.5	20	53
2	11	20	75
3	9.5	50	75
4	11	50	53

Протокол эксперимента

измельчение:

масса образца 1 кг, продолжительность измельчения 10 или 18 мин, тонкость помола класса –74 мкм 53 и 75 %, плотность пульпы Т:Ж=1:0.5 или 66.67 % твердого по массе, рН 7.7–7.9 (природное значение рН);

основная флотация:

время флотации 10 мин, плотность пульпы 30.67 % твердого по массе или Т:Ж=1:2.26, регулятор рН — известь; расход 0.5 или 1.2 кг/т, рН 9.5 или 11.0, собиратели ЭКК, АКК или БКК, расход 10 или 25 г/т, вспениватель D-200;

контрольная флотация:

продолжительность флотации 10 мин, собиратели ЭКК, АКК или БКК, расход 10 или 25 г/т, вспениватель D-200.

В указанном порядке с каждым собирателем проведены по 4 опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ФЛОТАЦИИ

Результаты экспериментов по обогащению с собирателями ЭКК, АКК и БКК приведены в табл. 4, 7, 10. В табл. 5, 6, 8, 9, 11 и 12 суммарно представлены достигнутые извлечения по испытываемым параметрам в концентратах основной флотации.

ТАБЛИЦА 4. Баланс металлов с собирателем ЭКК, %

Продукт	Выход	Cu		Fe		S	
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
Опыт 1							
Грубый концентрат	6.42	4.21	79.14	37.49	41.49	36.28	60.54
Контрольный концентрат	2.95	0.63	5.45	27.98	14.26	32.96	25.32
Хвосты	90.63	0.06	15.40	2.83	44.25	0.60	14.14
Исходная руда	100.00	0.34	100.00	5.80	100.00	3.84	100.00
Опыт 2							
Грубый концентрат	4.08	7.26	81.75	27.87	20.10	23.50	19.39
Контрольный концентрат	4.08	0.59	6.60	28.20	20.34	39.20	32.34
Хвосты	91.84	0.05	11.65	3.67	59.56	2.60	48.27
Исходная руда	100.00	0.36	100.00	5.66	100.00	4.95	100.00
Опыт 3							
Грубый концентрат	6.31	4.02	79.94	37.61	38.76	42.41	58.34
Контрольный концентрат	3.60	0.62	6.99	30.22	17.80	28.00	22.01
Хвосты	90.09	0.05	13.07	2.95	43.44	1.00	19.65
Исходная руда	100.00	0.32	100.00	6.12	100.00	4.58	100.00
Опыт 4							
Грубый концентрат	6.57	3.93	77.65	39.51	45.75	42.91	67.38
Контрольный концентрат	2.63	0.79	6.23	29.66	13.74	34.64	21.76
Хвосты	90.81	0.06	16.12	2.53	40.52	0.50	10.86
Исходная руда	100.00	0.33	100.00	5.67	100.00	4.18	100.00

ТАБЛИЦА 5. Достигнутое извлечение меди

Номер опыта	pH	ЭКК, г/т	-74 мкм, %	Извлечение, %
1	9.5	20	53	79.14
2	11	20	75	81.75
3	9.5	50	75	79.94
4	11	50	53	77.65

ТАБЛИЦА 6. Средние значения извлечения меди для испытываемых параметров

Показатель	pH	ЭКК, г/т	-74 мкм, %
Среднее значение (+)	79.7	78.8	80.85
Среднее значение (-)	79.54	80.44	78.40
Разница	0.16	-1.64	2.45

ТАБЛИЦА 7. Баланс металлов с собирателем АКК, %

Продукт	Выход	Cu		Fe		S	
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
Опыт 5							
Грубый концентрат	7.73	3.49	82.21	39.62	47.36	35.18	62.40
Контрольный концентрат	4.64	0.47	6.57	20.70	14.85	24.00	25.54
Хвосты	87.63	0.04	11.21	2.79	37.80	0.60	12.06
Исходная руда	100.00	0.33	100.00	6.47	100.00	4.36	100.00
Опыт 6							
Грубый концентрат	9.79	3.28	88.50	25.29	40.51	23.50	54.73
Контрольный концентрат	5.45	0.27	4.03	24.40	21.76	28.70	37.21
Хвосты	84.76	0.03	7.48	2.72	37.73	0.40	8.07
Исходная руда	100.00	0.36	100.00	6.11	100.00	4.20	100.00
Опыт 7							
Грубый концентрат	9.78	3.13	88.21	34.58	58.97	33.27	82.57
Контрольный концентрат	3.71	0.43	4.56	9.83	6.35	9.20	8.65
Хвосты	86.51	0.03	7.23	2.30	34.68	0.40	8.78
Исходная руда	100.00	0.35	100.00	5.74	100.00	3.94	100.00
Опыт 8							
Грубый концентрат	7.06	4.12	84.22	32.35	36.48	31.05	52.57
Контрольный концентрат	6.16	0.44	7.75	24.17	23.75	25.10	37.03
Хвосты	86.78	0.03	8.04	2.87	39.76	0.50	10.40
Исходная руда	100.00	0.35	100.00	6.26	100.00	4.17	100.00

ТАБЛИЦА 8. Достигнутое извлечение меди

Номер опыта	pH	АКК, г/т	-74 мкм, %	Извлечение, %
5	9.5	20	53	82.21
6	11	20	75	88.50
7	9.5	50	75	88.21
8	11	50	53	84.22

ТАБЛИЦА 9. Средние значения извлечения меди для испытываемых параметров

Показатель	pH	АКК, г/т	-74 мкм, %
Среднее значение (+)	86.36	86.22	88.36
Среднее значение (-)	85.21	85.36	83.22
Разница	1.15	0.86	5.14

ТАБЛИЦА 10. Баланс металлов с собирателем БКК, %

Продукт	Выход	Cu		Fe		S	
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
Опыт 9							
Грубый концентрат	11.00	2.69	88.16	39.17	65.18	33.27	84.84
Контрольный концентрат	5.00	0.29	4.33	5.55	4.20	3.00	3.48
Хвосты	84.00	0.03	7.51	2.41	30.62	0.60	11.68
Исходная руда	100.00	0.34	100.00	6.61	100.00	4.31	100.00
Опыт 10							
Грубый концентрат	10.66	2.85	92.97	30.78	52.31	23.90	54.72
Контрольный концентрат	8.85	0.09	2.36	12.25	17.28	12.00	22.81
Хвосты	80.48	0.02	4.68	2.37	30.40	1.30	22.47
Исходная руда	100.00	0.33	100.00	6.27	100.00	4.66	100.00
Опыт 11							
Грубый концентрат	10.18	3.07	89.98	34.7	57.5	34.8	82.7
Контрольный концентрат	4.18	0.28	3.36	9.3	6.3	7.5	7.3
Хвосты	85.64	0.03	6.66	2.6	36.2	0.5	10.0
Исходная руда	100.00	0.35	100.00	6.1	100.0	4.3	100.0
Опыт 12							
Грубый концентрат	11.22	2.47	85.52	31.32	61.33	30.00	78.35
Контрольный концентрат	4.08	0.32	4.03	5.13	3.65	3.50	3.32
Хвосты	84.69	0.04	10.45	2.37	35.02	0.93	18.33
Исходная руда	100.00	0.32	100.00	5.73	100.00	4.3	100.00

ТАБЛИЦА 11. Достигнутое извлечение меди

Номер опыта	pH	БКК, г/т	-74 мкм, %	Извлечение, %
9	9.5	20	53	88.16
10	11	20	75	92.97
11	9.5	50	75	89.98
12	11	50	53	85.52

ТАБЛИЦА 12. Средние значения извлечения меди для испытываемых параметров

Показатель	pH	БКК, г/т	-74 мкм, %
Среднее значение (+)	89.25	87.75	91.48
Среднее значение (-)	89.07	90.57	86.84
Разница	0.18	-2.82	4.64

На основании полученных результатов, представленных в табл. 6, 9 и 12, можно сделать вывод, что самое большое влияние на извлечение меди оказывает тонкость помола измельченной руды, затем значение pH пульпы и в конце расход собирателя.

Извлечение меди в зависимости от pH пульпы, вида собирателя и тонкости помола представлено на рис. 2. Сравнивая влияние разных видов собирателей на достигнутое извлечение, можно сделать вывод, что при помощи собирателя БКК достигаются лучшие извлечения. На втором месте по своему воздействию находится собиратель АКК, на третьем — ЭКК.

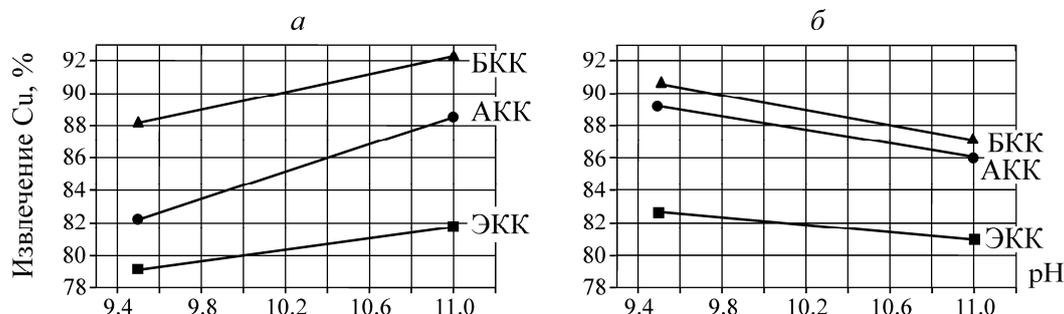


Рис. 2. Извлечение меди в зависимости от pH пульпы, вида собирателя: *a* — при расходе 20 г/т и тонкости помола от 53 до 75 % класса -74 мкм; *б* — при расходе 50 г/т и тонкости помола от 75 до 53 % класса -74 мкм

ОПЫТЫ ПО КИНЕТИКЕ ФЛОТАЦИИ

Опыты по кинетике флотации проводились с целью исследования влияния продолжительности флотации на извлечение металлов и минералов. При обогащении выделяли 6 концентратов в следующих промежутках времени: концентрат 1 — от 0 до 1 мин; концентрат 2 — от 1 до 2 мин; концентрат 3 — от 2 до 4 мин; концентрат 4 — от 4 до 6 мин; концентрат 5 — от 6 до 8 мин; концентрат 6 — от 8 до 10 мин.

На основании полученных данных химического анализа меди, железа и серы с помощью рационального минерального анализа рассчитали извлечение халькопирита и пирита (табл. 13).

Экспериментальные результаты обрабатывались с помощью уравнения кинетики флотации первого порядка [8, 9]:

$$R = R_{\max} [1 - e^{-kt}], \quad (1)$$

где R — извлечение за время t (мин), %; k — исходная скорость, мин^{-1} ; R_{\max} — максимальное извлечение, %.

Согласно приведенным в табл. 13 результатам, для фильтрации экспериментальных данных использовали новую модель, основанную на уравнении Больцмана [10]:

$$R = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(t-t_0)/dt}} + A_2. \quad (2)$$

Экспериментальные данные фильтровали, применяя ПО Microcal Origin software и сигмоидальную функцию Больцмана в виде (2).

ТАБЛИЦА 13. Извлечение халькопирита и пирита во временных концентратах, %

Продукт	Выход	CuFeS ₂		FeS ₂	
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
Концентрат 1	3.12	12.86	45.87	66.62	19.26
Концентрат 2	2.60	8.35	24.82	54.33	13.09
Концентрат 3	2.91	2.43	8.08	53.43	14.40
Концентрат 4	2.08	1.16	2.76	17,30	3.33
Концентрат 5	1.87	0.61	1.30	10.79	1.87
Концентрат 6	1.35	0.66	1.02	9.87	1.23
Хвосты	86.07	0.164	16.15	5.83	46.82
Исходная руда	100.00	0.88	100.00	10.79	100.00

Заменой $\frac{1}{dt} = k$ и $\frac{1}{e^{-t_0/dt}} = a$ для условий, когда $R = 0$ при $t = 0$, уравнение Больцмана можно преобразовать в новую форму в качестве финальной модели кинетики флотации:

$$R = \frac{R_{\max}(1 - e^{-kt})}{1 + ae^{-kt}}, \quad (3)$$

где k — скорость флотации, мин^{-1} ; t — время флотации, мин; a — корректирующий фактор.

С применением данной модели получают следующие уравнения по кинетике флотации халькопирита и пирита:

$$R_{\text{CuFeS}_2} = \frac{82.21(1 - e^{-1.22t})}{1 + 0.859e^{-1.22t}}, \quad (4)$$

$$R_{\text{FeS}_2} = \frac{52.84(1 - e^{-0.6t})}{1 + 0.434e^{-0.6t}}. \quad (5)$$

В табл. 14 приведены данные кумулятивного извлечения халькопирита и пирита в выделенных концентратах флотации, полученные экспериментально, а также расчетным путем с помощью уравнений (4) и (5). Полученные результаты взаимно близки.

ТАБЛИЦА 14. Кумулятивное извлечение халькопирита и пирита

Время, мин	Халькопирит		Пирит	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
1	45.87	46.22	19.26	19.25
2	70.69	69.82	32.35	32.66
4	78.77	81.06	46.75	46.23
6	81.53	82.11	50.08	50.79
8	82.83	82.20	51.95	52.40
10	83.85	82.21	53.18	52.65

На рис. 3 показана кинетика флотации пирита и халькопирита. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что максимальное извлечение пирита 50% и халькопирита 80% соответственно достигается после 6 и 4 мин флотации. Для основной флотации достаточно 10 мин.

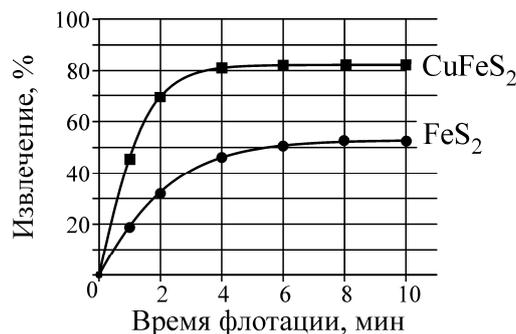


Рис 3. Кинетика флотации халькопирита и пирита

ВЫВОДЫ

В соответствии с химическим и минералогическим анализами испытываемый образец является сульфидной медной рудой со средним содержанием пирита. Минералогический анализ выявил весьма тонкие сростки халькопирита, пирита с пустой породой, поэтому измельчение руды осуществляется до крупности 75–80% класса –74 мкм.

Результаты опытов по флотации свидетельствуют о необходимости жесткого контроля значения рН пульпы на всех этапах флотации. В основной флотации значение рН должно составлять 11.

Максимальное влияние на извлечение меди имеет тонина измельченной руды, рН пульпы и расход собирателя. Лучшие результаты флотации получаются с применением БКК в качестве собирателя при расходе 20 г/т.

Исследование кинетики флотации халькопирита и пирита показали, что для основной флотации достаточно 10 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bulatovic M. S.** Handbook of flotation reagents, Elsevier, 2007, Vol. 1.
2. **Bushell C. H. G., Krauss C. J.** Copper activation of pyrite, Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 1962, Vol. 55, No. 601.
3. **Nicol M. J.** An Electrochemical study of the interaction of copper (II) ion with sulphide minerals, Proceedings of the International Symposium of Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, (eds.) P. E. Richardson, S. Srinivan and R. Woods, The Electrochemical Society, Pennington, Vol. 84–10.
4. **Allison S. A.** Interaction between sulphide minerals and metal ions in the activation, deactivation and depression of mixed sulphide ores, Mintek report, 1982, No M29.
5. **Finkelstain N. P.** The activation of sulphide minerals for flotation: a review, International Journal of Mineral Processing, 52, 1987.
6. **Ekmekçi Z., Aslan A., and Hassoy H.** Effects of EDTA on selective flotation of sulphide minerals, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 2004.
7. **Statistical procedures** for analytical chemists, Cyanamid, March 1986.
8. **Cullinan V. J., Grano S. R., Greet C. J., Johnson N. W., and Ralston J.** Investigating fine galena recovery problems in the lead circuit of Mount Isa Mines lead/zinc concentrator. Part I: Grinding effects, Minerals Engineering, 12 (2), 1999.
9. **Agar G. E., Stratton-Crawley R., and Bruce T. J.** Optimizing the design of flotation circuits, CIM Bulletin 73 (184), 1980.
10. **Lazić P., Čalić N.** Boltzman's model of flotation kinetics, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Vol. B, Roma, 2000.

Поступила в редакцию 27/V 2014