

BETYDELSEN AV GRUNDLÄGGANDE FORSKNING FÖR MINERALTEKNISKA PROCESSER

**Willis Forsling, Allan Holmgren och Oleg Antzutkin
Agricola Research Centre, Div. of Chemistry
Luleå Univ. Of Technology, S-971 87 Luleå**

Bakgrund

Det är väl känt att produktion och användning av mineraler, metaller och produkter från dem har tjänat mänskligheten i tusentals år.

Det finns hela tidsåldrar som fått sitt namn av de metaller som hade sin glansperiod under denna tid t.ex. bronsåldern och järnåldern.

Idag används konsumtionen av stål i ett land som ett mått på den ekonomiska utvecklingen och Kina utgör ett slående exempel.

Det är känt att det världsvida behovet av mineraler och metaller har bidragit starkt till den ekonomiska utvecklingen i vårt eget land och inte minst i norra Sverige.

Det är troligen mindre känt att mineralindustrin tillhör pionjärerna och de som tidigast tillämpar den tekniska utvecklingen inom analytiska metoder, kemi, fysikaliska separationer och avancerad modellering.

Grundläggande forskning kommer att ha ett stort inflytande på utvecklingen av mineraltekniska processer också i framtiden.

Behovet av grundläggande forskning bör snarast växa i takt med att en ökande globalisering med större miljömässiga och tekniska krav kommer att fortsätta att driva den kreativa processen.

Tillgången på nya analytiska metoder, ny mjukvara och snabbare datorer kommer att ge oss bättre styrverktyg, ny design och mer utvecklade processer.

Det är troligt att framtiden kräver ett närmare samarbete mellan industri och högskolor/universitet för att garantera behovet av personal och för att ta vara på och utveckla nya idéer.

Gruv- och mineralindustrin är van att arbeta tvärvetenskapligt men basen måste vidgas ytterligare genom att nya kunskaper tillförs speciellt inom elektronik, kommunikation, mikro- och nano- material.

De huvudsakliga drivkrafterna för utveckling och förändringar inom gruv- och mineralindustrin inom de närmaste tjugo åren omfattar bl.a. minskat energibehov i processerna, utveckling av nya material och system med ”grön kemi”, bevarande av vattenresurser och demonstration av bästa möjliga produktionsteknik.

Forskningsprogram vid Luleå tekniska universitet

Det är mot denna bakgrund roligt att konstatera att svensk gruv- och mineralindustri sedan ett antal år tillbaka har uppmärksammat detta och initierat och finansierat ett antal utvecklingsprogram som syftar till att långsiktigt stärka den grundläggande forskningen.

Efter en uppmaning av Stiftelsen för strategisk forskning i Sverige (SSF) utformade Luleå tekniska universitet 1998 ett forskningsprogram inom

mineralteknik och metallurgi med betoning på grundläggande forskning för långsiktiga behov. Gruvbolagen LKAB och Boliden Mineral var mycket aktiva i arbetet med att utveckla ett balanserat forskningsprogram som i största möjliga utsträckning skulle tillgodose industrins långsiktiga intressen men även universitetets krav på forskarutbildning och publicering i vetenskapliga tidskrifter.

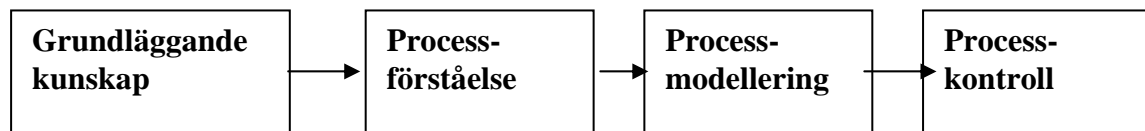
En ansökan inlämnades till SSF 1999 och efter en mycket positiv utvärdering av internationella experter godkändes programmet i maj 2000 och påbörjades i januari 2001.

Forskningsprogrammet kallades Agricola Research Centre (ARC) efter den berömda vetenskapsmannen Georg Agricola, som levde på 1500-talet och allmänt kallas mineralteknikens och metallurgins fader.

Den underliggande tanken bakom forskningsprogrammet inom ARC är att de grundläggande kunskaperna på molekylär nivå för flera industriella processer inte är tillräckliga för att ge en tillräcklig förståelse och underlag för realistiska modeller.

Den industriella visionen för forskningsprogrammet kan sammanfattas av figuren nedan.

Fig.1 Industriell vision



För många mineraltekniska enhetsoperationer gäller det att vetenskapligt beskriva de grundläggande mekanismerna och för detta krävs ett tvärvetenskapligt samarbete inom forskningsämnen som ytkemi, lösningskemi, elektrokemi, analytisk kemi, spektroskopi och mineralogi men även fysik, geologi och tillämpad matematik har sina givna platser. Detta gäller kanske i speciellt hög grad de mineraltekniska processer som behandlar malda partiklar d.v.s. inom produktionskedjan: malning → anrikning → separering → agglomerering → sintring → reduktion.

Forskningsprogrammet inom ARC omfattar fyra områden som alla refererar till olika delar av ovanstående produktionskedja och som har sina speciella målsättningar:

1. Sönderdelning och malning
2. Mineralpartiklarnas ytkemi och modellering
3. Mineraltekniska bioprocesser
4. Metallurgiska egenskaper hos järnmalmspellet

De två första områdena omfattar både metalloxider och metallsulfider medan områdena 3 och 4 är mer orienterade mot Bolidens resp. LKAB:s specifika behov.

De flesta forskningsprojekten har genomförts av doktorander som en del i deras forskarutbildning men vissa projekt har drivits av seniora forskare från olika avdelningar. Fyra industridoktorander har i huvudsak genomfört

sina projekt vid sin hemmaindustri men med handledning från universitetet.

Två gånger per år har alla doktorander och forskare samlats för gemensam redovisning och genomgång av uppnådda resultat. Minst en gång per år har dessa redovisningar skett vid LKAB eller Boliden med möjlighet för deras anställda att få en bild av verksamheten och ställa frågor.

Det har varit ett dussintal doktorander anställda inom ARC forskningsprogram och hittills har fyra avlagt sin doktorexamen och ytterligare fyra ska disputeras under första halvåret 2006.

Ett genomgående tema i de flesta doktorsavhandlingarna är att beskriva och karakterisera partikelytor och deras växelverkan på molekylär nivå. Det har också varit viktigt att kvantifiera ytornas egenskaper och deras reaktioner som funktion av parametrar i omgivningen t.ex. pH, redoxnivå, koncentration, jonstyrka etc.

Det blir då möjligt att göra prediktiva modeller av dessa egenskaper som är det första steget mot målet att skapa en modell av processen.

Experimentella metoder och resultat

Det har funnits flera målsättningar med forskningsprogrammet inom ARC.

Det mest näraliggande är naturligtvis att åstadkomma resultat som långsiktigt ska vara användbara för svensk mineral industri, men det har också funnits ett par andra och ännu mer långsiktiga drivkrafter. Vi vill genom vårt arbete i ARC höja den vetenskapliga nivån och därmed statusen inom mineralforskningen för att kunna locka allt fler duktiga forskarstuderande med olika bakgrund, som tycker att det är ett spännande område. Det blir därigenom också möjligt att söka forskningsfinansiering från olika forskningsråd och våra utexaminerade doktorer kan senare anställas av industrin vilket gynnar en långsiktig utveckling. En tredje målsättning är att etablera ett samarbete på lika villkor med de bästa grupperna och forskningsinstituten utomlands. För att åstadkomma detta måste vår forskning vara i internationell toppklass vilket är en sporre för oss själva och gör det åtråvärt för utländska forskare att arbeta här under kortare eller längre tid.

Jag vill i detta sammanhang presentera resultaten i några av de doktorsavhandlingar som nyligen har presenterats inom ARC eller ska läggas fram under den allra närmaste tiden.

Ett väldigt spännande område för forskningsinsatser är flotationskemi, som innefattar många olika såväl tvärvetenskapliga som inomvetenskapliga aspekter. Det finns ett mycket stort antal publicerade arbeten inom flotationskemi som fokuserar på olika delar av området och introducerar analytiska metoder för att ge en mer fullständig bild av processen. Tidigare arbeten har handlat om att etablera förhållanden i flotationspulpen så att processen blir mer effektiv. Viktiga parametrar i detta sammanhang är pH, pe, temperatur och koncentration av olika flotationsreagens.

Dessa studier är viktiga för att optimera förhållanden i flotationspulpen men de ökar inte förståelsen för att beskriva mekanismerna på molekylär nivå.

Vi har inom ARC ambitionen att tillföra något nytt med våra grundläggande studier inte bara med avseende på våra resultat med hjälp av tidigare väletablerade metoder utan även genom att introducera nya tekniker och koncept. Sålunda kombinerar vi många olika experimentella metoder också sådana som annars inte är så vanliga i dessa sammanhang och vi strävar efter att använda oss av mätningar in-situ. Genom potentiometriska titreringar av mineralsuspensioner får vi termodynamiska data som ger kvantitativ information och genom att kombinera med spektroskopiska metoder som FT-IR, Raman och CP MAS NMR kan vi dessutom erhålla kinetiska data och få en uppfattning om adekvata reaktionsmekanismer.

De sulfidmineral som studeras inom forskningsprogrammet omfattar ZnS, PbS, CdS, NiS, Cu₂S och CuFeS₂ som alla anrikas genom flotation. Vi har valt att studera adsorption av samlare som olika typer av xantater, ditioposfater, ditiokarbamater och blandningar mellan dem. Speciationen på mineralytorna och reaktionsmekanismer för adsorptionen som funktion av pH, koncentration etc. intresserar oss i särskilt hög grad.

Vi har inom programmet utvecklat en metod för in-situ mätningar där en reagenslösning med känd koncentration pumpas över en germaniumkristall som har belagts med ett tunt skikt av den sulfid som vi vill studera. Det är alltså fråga om en modifierad FTIR-ATR teknik (Margareta Lidström-Larsson, Andreas Fredriksson) och genom att använda oss av polariserat ljus, parallellt eller vinkelrätt mot ytan, kan vi bestämma reaktionskinetiken och den dominerande orienteringen av adsorberade molekyler. (se figur 2 nedan).

Med denna teknik är det också möjligt att fastställa mekanismerna för den i praktiken vanliga metoden att aktivera t.ex. zinkblände med kopparjoner.

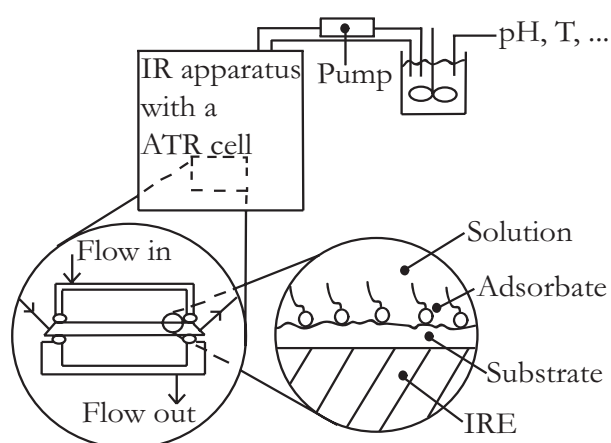


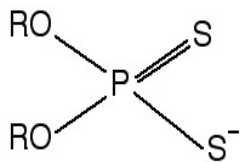
Fig. 2 En skiss över experimentuppställningen som används vid studier av adsorption av reagens på mineralytor

De resultat som uppnåtts med hjälp av denna teknik kan sammanfattas i följande punkter:

1. Kinetiken för adsorption av alkyl-xantat på zinkblände är relativt långsam och under tidsperioden för flotation (c:a 15 min) är endast 10-20% av ytan täckt av ett monolager av samlaren.
2. Aktivering av zinkblände med koppar(II) joner påverkar adsorptions-hastigheten i högre grad än mängden adsorberad reagens.
3. Orienteringen av adsorberade molekyler påverkas av koncentrationen på ytan. Högre halter betyder en mindre vinkel mot normalen och samtidigt en ökad hydrofobicitet. För en viss koncentration av samlare, kan man förvänta sig att molekylnas ordning ökat med tiden till dess jämvikt uppnåtts.
4. Adsorptionkinetiken kan beskrivas som en pseudo-första-ordningens reaktion som beror av koncentrationen av samlare och antalet aktiva platser på mineralytan.

En annan typ av ofta använt flotationsreagens är di-alkyl-ditiofosfater.

Fig. 3 Di-alkyl-ditiofosfater (Danafloat from CHEMINOVA AGRO A/S) (R= ethyl, propyl, *iso*-propyl, butyl, *iso*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-amyl, *cyclo*-hexyl)



³¹P: 100% natural abundance
Spin 1/2 → Good for NMR measurements

Genom att ditiofosfaterna innehåller fosfor som till nära 100 % består av isotopen P-31 med kärns spinnet ½ är den mycket lämplig att studera med ³¹P MAS NMR.

Inom forskningsprogrammet för ARC har vi studerat adsorptionsmekanismer och koordinationen av olika ditiofosfater på i första hand blyglans, zinkblände och kopparglans (Anna-Carin Larsson, Daniela Rusanova Naydenova).

Genom systematiska studier av ditiofosfaternas uppförande i lösning, i fast fas (utfällningar) och vid adsorption på mineralytorna är det möjligt att bestämma adsorptionsmekanismerna.

Resultaten för adsorption på zinkblände och blyglans kan sammanfattas med nedanstående figur.

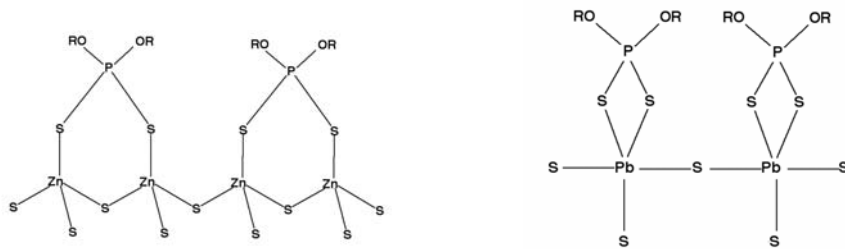


Fig. 4 Dominerande ytkomplex av di-alkyl-ditiofosfater på zinkblände (till vänster) och blyglans (till höger)

Som framgår av figuren ovan är adsorptionen på de båda mineralen principiellt olika. På ZnS bildas bryggande ytkomplex medan motsvarande komplex på PbS är terminala. Skillnaden beror troligen delvis på skillnaden i jonradie mellan Zn(II) och Pb(II) och innebär att mängden samlare på blyglans teoretiskt kan bli dubbel så stor som på zinkblände. Detta ger åtminstone en del av förklaringen till de skillnader i återvinning man finner i praktiken.

Adsorptionsmeknismen på kopparglans visade sig vara ännu mer komplicerad. Den består i huvudsak av utfällning med en relativt komplicerad struktur (Cu_6L_6 och $\text{Cu}_8\text{L}_6(\text{S})$) som framgår av figur 5 nedan

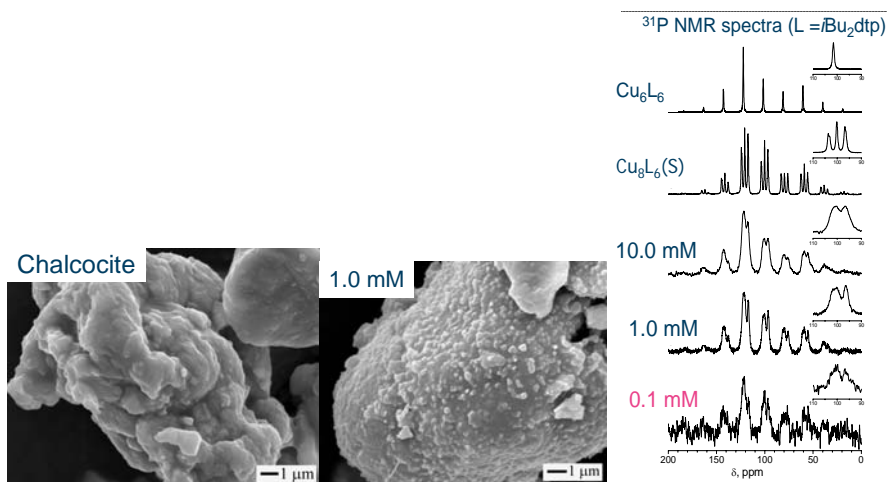


Fig. 5 SEM bilder av ren kopparglans och efter behandling med 1mM $(i\text{Bu})_2$ -ditiofosfat-lösning. NMR spektra till höger visar att adsorptionen resulterar i en utfällning som består av en blandning av Cu_6L_6 och $\text{Cu}_8\text{L}_6(\text{S})$ även vid låga koncentrationer (0.1 mM) av samlaren.

Det är intressant att konstatera att NMR metodiken i dessa sammanhang är så känslig att man även vid mycket låga koncentrationer av samlaren kan fastställa dess koordination på mineralytan.

Ett industridoktorandprojekt (Kent Tano) omfattar kontinuerlig övervakning och modellering av roterande kvarnar för att förbättra deras egenskaper med avseende på ökad effektivitet och minskad energiförbrukning.

Mätningar har utförts in-situ d.v.s. inuti en kvarn med speciella lyftkammor som försetts med sensorer. På så sätt har kvarnens egenskaper kunnat fastställas som funktion av viktiga parametrar t.ex. fyllningsnivå, pulpdensitet och rotationshastighet. Avhandlingen ger ett viktigt bidrag till att utforma modeller för styrning av en kvarn och hur effektiva kvarnar kan konstrueras på bästa sätt.

Figure 2

Experimental set-up



Mill size
Diam. 1.5 m
Length 1.2 m

Experimental design
Mill speed n_{rot} 73 78
Charge level 25 35
%-solid 70 75
Feedrate tph 1.5

Fig. 6 Roterande kvarn för projektet ovan

Växelverkan mellan partiklar i samband med flotation har studerats med hjälp av potentiometriska titreringar av mineralblandningar i vattensuspension. I ett doktorandprojekt (Mathias Jarlbring) har blandningar av maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) och fluorapatit ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) undersökts med avsikt att fastställa interaktionen i LKAB:s flotationspulp. Separationen sker genom omvänd flotation d.v.s. halten fosfor i järnmalmen ska sänkas från c:a 1% till $<0.025\%$.

Resultaten visar att partiklarna i en vattensuspension växelverkar via fosfatgrupper på fluorapatitytorna. Detta leder till att dessa grupper blockeras och samlaren (som innehåller en modifierad fettsyra) adsorberas på fluorapatitens ytaktiva kalciumgrupper.

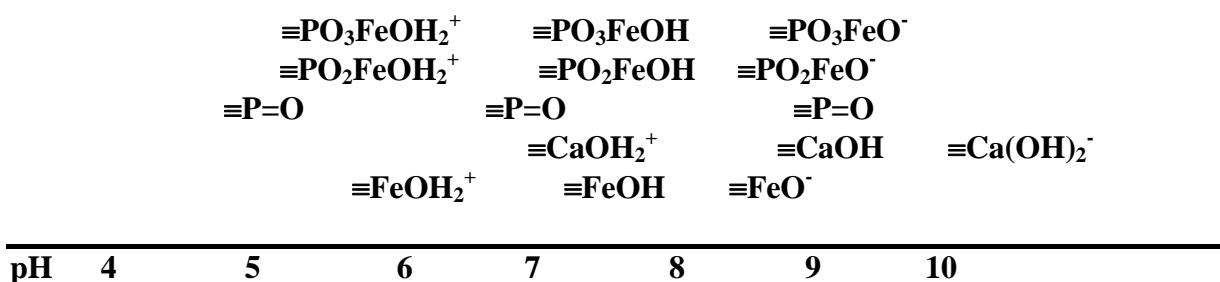


Fig.7 Ungefärlig utbredning av dominerande ytkomplex i en blandning av fluorapatit och maghemit i en vattensuspension. Fördelning är baserad på resultat från potentiometriska titreringar av en mineralblandning och ytterligare information har fått från ^1H och ^{31}P MAS NMR, SEM bilder och Raman-spektroskopi.

Valet av samlare i samband med flotation av mineral är oftast baserad på omfattande experimentella undersökningar.

I ett forskningsprojekt inom ARC har vi undersökt möjligheterna att använda oss av nyutvecklade simuleringsprogram där de olika klyvplanen på mineralytorna kan konstrueras och deras reaktioner med omgivningen modelleras. Ett viktigt resultat är t.ex. de olika mineralytornas reaktion med omgivande vatten, s.k. hydratisering, som gör ytorna mer eller mindre hydrofila. Det är de hydratiserade mineralytorna som utgör startpunkten vid flotation, agglomerering etc. Man kan med hjälp av simuleringsprogrammet få en uppfattning om hur ytenergin hos de olika klyvplanen påverkas av reaktioner med omgivningen (adsorption, hydroxylering etc. se figur nedan)

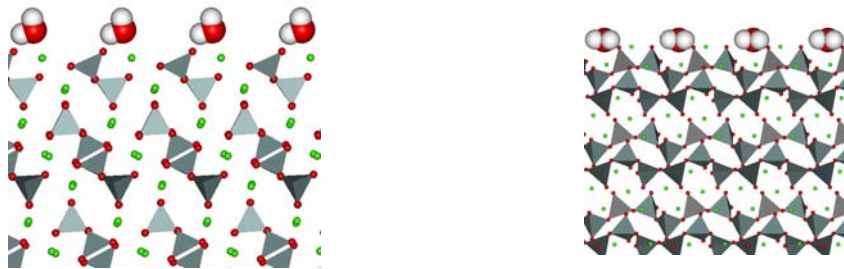
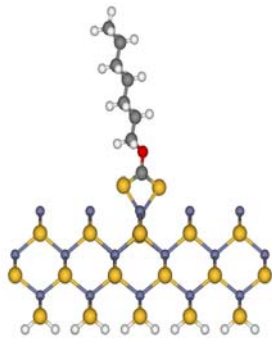


Fig. 8 Orientering av vattenmolekyler på två olika klyvplan av wollastonit {100} till vänster och {001} till höger

I ett annat projekt har adsorption av xantater på zinksulfid modellerats. Projektet har genomförts i samarbete med Matematik (Tekniskt vetenskapliga beräkningar) och utnyttjat DFT-metoden (Density Functional Theory) i kombination med lokala approximationer och pseudopotentialer för att finna mekanismen för adsorption på klyvplanen {100}, {110} och {111}. Doktorandens (Pär Hellström) resultat av modelleringarna visar att heptylxantat adsorberas med sina två svavelatomer bundna till en zinkatom (bidentat), ifall adsorptionen sker på en {100}-yta. På {110} och {111} ytor, så binder däremot de två svavelatomerna till var sin zinkatom (bryggande). Klyvplanet {100} skulle alltså kunna binda fler samlar-molekyler och därför vara mer effektivt när det gäller att hydrifobisera ytan. Nu förhåller det sig så, att {100}-ytan också har en högre ytenergi än de två andra klyvplanen och därför inte är så väl representerad på de ZnS-ytor som man finner i naturen. Därför är det logiskt att experimentella resultat (Andreas Fredriksson, Margareta L. Larsson) visat på en bryggande bindning till ZnS. Om man å andra sidan, genom malning, skulle kunna åstadkomma fler {100}-ytor, så indikerar Pär Hellströms modelleringsresultat på att man därigenom skulle få en effektivare hydrofobisering. Förutom teoretiska studier av adsorptionsmekanismer, så har man i detta projekt beräknat frekvenser för de adsorberade molekylernas vibrationsmoder och dessa har sedan kunnat jämföras med experimentella frekvenser från FTIR-spektroskopi. Bland många undersökta beräkningsmetoder har den med DFT i kombination med lokala approximationer och pseudopotentialer visat sig vara den överlägset bästa metoden. I nedanstående figur visas den bidentata adsorptionen av heptylxantat på en {100} yta av ZnS.



Figur 9. Geometriskt optimerad {100}- yta av ZnS med adsorberad heptylxantat.

Sammanfattande kommentarer

Resultaten från de ovan beskrivna avhandlingarna ger en indikation av den grundläggande forskningens betydelse.

Man bör inte förvänta sig att resultaten ska vara omedelbart tillämpbara i de industriella processerna, eftersom grundläggande forskning har kravet på sig att resultaten också vara publicerbara i vetenskapliga tidskrifter, där som resultat granskas och bedöms av 2-3 oberoende specialister inom området. Däremot kan avståndet från de vetenskapliga resultaten till tillämpning i exempelvis industriella processer variera. I detta fall kan man säga att resultaten ger idéer om tänkbara modifieringar och snarast visar på vilka effekter man skulle kunna förvänta sig av en viss åtgärd. Med kännedom om mekanismer för adsorption av samlare har de eventuella förändringar som man bestämmer sig för att vidta förutsättning att bli mera fokuserade.

Vi har naturligtvis klart för oss att adsorption av samlare för att göra mineralytorna hydrofoba bara är en parameter i flotations processen. Det finns många andra parametrar (i vissa flotationsmodeller c:a 15) som också påverkar resultatet. Med detta sagt kan man ändå få relevanta resultat och praktiskt användbara idéer från grundläggande forskningen.

Exempelvis kan man konstatera att adsorptionen av alkyl-xantat på ZnS är relativt långsam, så att endast 10-20 % av tillgänglig yta är täckt av samlaren efter en konditioneringstid på ca. 15 minuter. Det betyder att endast en bråkdel av yta behöver vara täckt för att nå ett bra flotationsresultat, vilket i och för sig är känt sen tidigare, men också att adsorptionskinetiken är viktig. Om ytan aktiveras med kopparjoner ökar adsorptionshastigheten. Om man nu bestämmer sig för att minska konditioneringstiden, så är det därför rimligt att söka efter en kombination av samlare och aktivator som för en viss täckningsgrad ger snabbaste kinetik. För optimal konditionering bör också hur t.ex. jonstyrka och pH påverkar konditioneringen undersökas, liksom hydrofobiciteten som funktion av täckningsgrad, för en viss samlare. När det gäller ytans

hydrofobicitet så har vi experimentella resultat som tyder på att denna är beroende av de adsorberade molekylernas orientering, d.v.s. den hydrofoba volymen per ytenhet. Denna påverkas också av hur samlaren adsorberar till ytan. Terminal adsorption har rent geometriskt förutsättning att ge större hydrofob volym än vad bryggande adsorption har.

Modifiering av mineralpartiklars ytegenskaper har också, tillsammans med viktiga parametrar som fyllningsnivå, pulpdensitet och rotationshastighet, betydelse för effektivitet och energiåtgång i roterande kvarnar.

Referenser

Lidström-Larsson, Margareta: Orientation of Collectors Adsorbed at the ZnS/solution Interface

Larsson, Anna-Carin: A nuclear magnetic resonance study of dialkyldithiophosphate complexes: polycrystalline and surface adsorbed
PhD thesis 2004

Rusanova-Naydenova, Daniela: 31 P- and 65 Cu- solid state NMR studies of Cu(I) dialkyl-dithiophosphates: Complex Formation Mechanism on Synthetic Chalcocite Surfaces
Lic. thesis 2004

Fredriksson, Andreas: Adsorption of heptyl xanthate at the metal sulphide/aqueous interface

Hellström, Pär: Ab Initio Modeling of Xanthate Adsorption on ZnS Surfaces

Sandström, Dan: Dipolar recoupling sequences in ^{13}C and ^{31}P nuclear magnetic resonance studies of mineral surfaces

Tano, Kent T.: Continuous monitoring of mineral processes with special focus on tumbling mills: a multivariate approach

Kumar Kundu, Tarun: Atomistic simulation techniques for modelling inorganic/organic interface and flotation collector design

Mathias Jarlbring: Surface Reactions in Aqueous Suspensions of Fluorapatite and Iron Oxides

