

Redaktorzy naukowi

Przemysław B. KOWALCZUK

Jan DRZYMAŁA

ŁUPEK MIEDZIONOŚNY II

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii
Politechniki Wrocławskiej

Wrocław, luty 2016

Recenzent

Andrzej KONIECZNY

Skład i łamanie

Przemysław B. KOWALCZUK

Zdjęcie na okładce

Łupek miedzionośny

autorzy: Izabela Polowczyk i Anna Bastrzyk

© Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2016

ISBN 978-83-942205-1-8

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Spis treści

Przedmowa	5
A. Ptaszyńska, M. Mastalerz, J. Hupka, <i>Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej</i>	7
A. Szwaja, P.B. Kowalczuk, <i>Analiza termiczna łupka miedzionośnego</i>	30
I. Polowczyk, <i>Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego</i>	38
I. Polowczyk, <i>Flokulacja łupka miedzionośnego</i>	44
I. Polowczyk, <i>Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego</i>	50
D. Niedźwiecki, P.B. Kowalczuk, <i>Prędkość opadania ziarn łupka w roztworach surfaktantów i flokulantów przy różnym pH</i>	58
Y. Katmer, E. Tünbel, O. Sahbaz, J. Drzymała, <i>Wstępne badania aglomeracji olejowej łupka miedzionośnego</i>	64
J.A. Kuriata, J. Drzymała, <i>Agglomeracja olejowa łupka miedzionośnego i próba jego aglomeracji sferycznej w obecności kwasu oleinowego zmieszanego z heptanem</i>	67
I. Polowczyk, <i>Agglomeracja olejowa łupka miedzionośnego w obecności nafty i surfaktantów</i>	74
K. Piszczalka, P.B. Kowalczuk, <i>Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy</i>	81
A. Tyrlicz, J. Drzymała, <i>Próba wzbogacenia łupka miedziowego za pomocą separatora elektrycznego</i>	91
P.B. Kowalczuk, T. Chmielewski, <i>Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi</i>	97
T. Grzeszczuk, J. Drzymała, <i>Wpływ prażenia na zmianę składu ziarnowego łupka miedzionośnego</i>	105
D. Mizera, J. Drzymała, <i>Oddziaływanie łupka miedzionośnego z kwasem fluorowodorowym</i>	109
A. Swobodzińska, P.B. Kowalczuk, <i>Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH</i>	113
P.M. Pązik, J. Drzymała, P.B. Kowalczuk, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH w wodzie technologicznej</i>	118
M. Kiędracha, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH regulowanego nietypowymi reagentami</i>	123
J.M. Jastrzębski, P. B. Kowalczuk, <i>Wpływ rodzaju gazu na flotację łupka miedzionośnego w celce Hallimonda</i>	127
M. Redlicki, J. Drzymała, <i>Wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego</i>	132
P. Kaczmarska, A. Bakalarz, <i>Wpływ temperatury na flotację łupka w obecności wybranych spieniaczy</i>	136
M. Chyla, A. Bakalarz, <i>Wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego</i>	141
T. Kudłaty, B. Getner, P.B. Kowalczuk, <i>Flotometria łupka miedzionośnego we flotacji pianowej w celce Hallimonda</i>	148
P. Kaczmarska, M. Chyla, A. Bakalarz, <i>Wpływ wybranych spieniaczy na proces wzbogacania łupka miedzionośnego metodą flotacji</i>	156
R. Więcewicz, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako spieniacza i olejów jako zbieraczy</i>	161

E.J. Hammoudeh, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedzionośnego spieniaczem i ksantogenianami</i> .	166
J. Lasia, M. Łakota, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedzionośnego za pomocą spieniaczy i ich mieszanin</i>	170
P.M. Pązik, J. Drzymała, P.B. Kowalczyk, <i>Wpływ mieszanych spieniaczy na flotację łupka miedzionośnego</i>	175
A. Skowrońska, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody</i>	180
M. Kuklińska, T. Ratajczak, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli</i>	184
K. Bajek, T. Ratajczak, <i>Wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego</i>	188
E. Tünbel, Y. Katmer, J. Drzymała, <i>Flotacja łupka miedziowego w obecności dodecylofenolu</i>	192
P. Merta, J. Drzymała, <i>Wpływ chlorku sodu i octanu sodu na flotację solną węgla antracytowego jako modelu substancji bogatych w kerogen</i>	195
E. Załęska, P.B. Kowalczyk, <i>Hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności amin</i>	201
K. Milewski, T. Ratajczak, P.B. Kowalczyk, <i>Flotacja ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności amin</i>	206
D. Szyszka, A. Bacia, <i>Flotacja łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy, pentyloaminy i heksyloaminy</i>	211
K. Stadnicki, M. Duchnowska, <i>Ocena możliwości wydzielania łupka miedzionośnego z odpadów flotacyjnych z bieżącej produkcji KGHM</i>	216
D. Szyszka, <i>Krytyczne stężenie koalescencji potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego</i>	222

PRZEDMOWA

Łupek miedzionośny złoża rudy miedzi monokliny przedsudeckiej, zwany w literaturze jako Kupferschiefer, przyciąga uwagę badaczy, technologów i studentów ze względu na jego znaczenie naukowe i gospodarcze dzięki obecności w nim minerałów miedzi. Ma on również duże znaczenie dydaktyczne ze względu na właściwości oraz łatwą dostępność. Łupek miedzionośny to bardzo złożona substancja, gdyż w jej skład wchodzi zarówno minerały siarczkowe metali, kwarc, węglany, minerały ilaste, jak i substancje węglowe. Skład ten powoduje dużą różnorodność właściwości łupka miedzionośnego. Różnorodność ta, z punktu widzenia technologii wytwarzania miedzi, jest zarówno przydatna, dzięki zawartości Cu, jak i szkodliwa, z powodu zawartości węgla organicznego, powodującego trudności na hutniczym etapie wytwarzania miedzi. Powoduje to, że łupek jest zarówno pożądanym jak i niechcianym składnikiem rud, które zawierają obok Kupferschiefer także okruszczowane miedzią warstwy piaskowe i dolomityczne. Dlatego obecnie w Polsce, i w pewnym stopniu na świecie, prowadzone są intensywne prace badaczy, technologów i studentów, które dotyczą poznania i wykorzystania różnorodnych właściwości łupka do kontrolowania procesów jego przerobu, zwłaszcza metodą flotacji.

W poprzedniej monografii Łupek miedzionośny I opisano już podstawowe parametry łupka jak flotowalność, ługowalność, gęstość, oddziaływanie ze spinaczami. Jednakże do pełnej wiedzy o łupku miedzionośnym jeszcze jest daleko. Dlatego podjęto decyzję wydania monografii Łupek miedzionośny II, w której zawarto wyniki intensywnych badań łupka otrzymanych w roku 2015. Ponieważ badania jeszcze trwają, planowane jest wydanie w 2017 ostatniej części monografii, czyli Łupek miedzionośny III.

Prace zawarte w tej monografii oparte są głównie na rezultatach badań opisanych w inżynierskich i magisterskich pracach dyplomowych. Zapraszamy badaczy i dyplomantów z kraju i zagranicy do nadsyłania prac do części III.

Redaktorzy naukowci: Przemysław B. Kowalczyk i Jan Drzymała

Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej

Aleksandra Ptaszyńska*, Maria Mastalerz**, Jan Hupka*

* Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej,
aleksandra.ptaszynska@pg.gda.pl

** Instytut Badań Geologicznych, Uniwersytet Indiana, Bloomington

STRESZCZENIE

Scharakteryzowano właściwości skał łupkowych, heterogenicznych i zasobnych w materię organiczną. Łupki wykazują odmienne właściwości w porównaniu do skał konwencjonalnych. Heterogeniczność skał łupkowych objaśnia się od makro- do nanoskali. Zróżnicowanie tekstury i składu łupka przekłada się na niejednorodność materii organicznej, w dużym stopniu stanowiącej o właściwościach zbiornika. Zmienność łupka należy rozpatrywać przy ocenie jego przydatności pod względem wydobycia węglowodorów (ropy i gazu), a także odzysku innych zasobów, w tym metali.

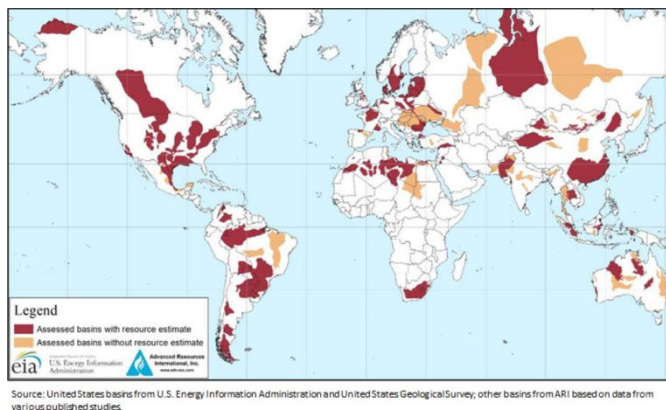
WPROWADZENIE

Skały łupkowe są formacjami geologicznymi, wykazującymi wysoką heterogeniczność w odniesieniu do cech materii mineralnej i organicznej, struktury porów i właściwości geochemicznych. W przeciwieństwie do łupków, konwencjonalne skały zbiornikowe charakteryzuje większa jednorodność względem właściwości. Zespół cech swoistych dla konwencjonalnych i niekonwencjonalnych formacji skalnych w dużym stopniu decyduje o potencjale rezerwuaru do pozyskania surowców.

Skały łupkowe tworzą 60 % światowego zasobu skał osadowych, natomiast materiał osadowy pokrywa większą część ziemi (Way, 1973; Potter, 1980). Łupki w niniejszym opracowaniu rozumiane są jako skały ilaste, zasobne w materię organiczną (2-15 % mas.), oraz wykazującymi tendencję do pękania wzdłuż powierzchni uwarstwienia. Ze względu na obecność rozproszonej substancji organicznej, pirytu oraz ciemno zabarwionych minerałów, łupki nazywane są również czarnymi łupkami (Ptaszyńska, 2015).

Formacje skał łupkowych są ważnym źródłem surowców energetycznych (rys.1). W ostatnim dziesięcioleciu, produkcja węglowodorów ze skał łupkowych doprowadziła do globalnego wzrostu produkcji ropy i gazu. Najbardziej rozpowszechniona i wydajna jest produkcja węglowodorów w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie. Cechy złóż niekonwencjonalnych w tych krajach pod względem geologicznym sprzyjają wydobyciu. Produktywne formacje łupkowe zalegają na głębokości 1500-3000 m, a całkowita zawartość materii organicznej wynosi 2-18 % (Rippen, 2013).

Szczególnie kraje Ameryki Południowej posiadają duże zasoby złóż niekonwencjonalnych skał zbiornikowych. Zawartość węgla organicznego w tych formacjach sięga nawet do 12-15 %. (EIA, 2013). Niemniej jednak, w tym rejonie świata nie doszło jeszcze do komercyjnego wydobycia. W Europie, złoża skał łupkowych o udokumentowanym potencjale produkcji znajdują się we Francji, Estonii, Litwie, Łotwie, Ukrainie, Wielkiej Brytanii, Polsce, Niemczech, a także w Szwecji i Hiszpanii. Z uwagi na złożoność formacji skalnych, produkcja węglowodorów w krajach europejskich jest mało wydajna, a stąd może być nieopłacalna.



Rysunek 1.

Mapa basenów łupkowych o oszacowanych zasobach węglowodorów (stan na rok 2013). Najbardziej wydajna produkcja ze złóż tych skał odbywa się w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie (EIA, 2013; USGS, 2013)

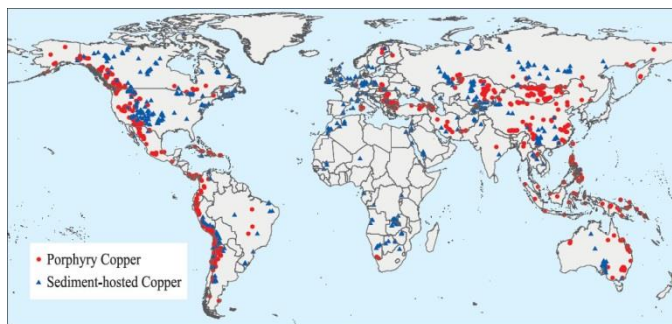
Depozyty skał łupkowych w Australii znajdują w około jednej trzeciej części kraju. Azja posiada duże zasoby złóż niekonwencjonalnych, głównie w Chinach, a także Indiach, Pakistanie i Indonezji. W Afryce główne zasoby skał niekonwencjonalnych są głównie w RPA oraz w wybranych krajach części północnej (Dyń, 2006).

Wydobycie węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych na kilometr kwadratowy powierzchni jest zazwyczaj o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku wydobywania konwencjonalnego (Suarez-Rivera, 2011; Green, 2013). Opłacalne wydobycie surowca ze złóż skał niekonwencjonalnych wymaga specjalnych technologii, mianowicie wierceń horyzontalnych i hydraulicznego szczelinowania. Jednak przede wszystkim wymaga rozległej i szczegółowej wiedzy na temat właściwości skały interesującego nas basenu (Gathogo, 2011; Suarez-Rivera, 2011; Willberg, 2011; Mastalerz i in., 2009 i 2012; Green, 2013; Chen i in., 2014; Stankiewicz i in., 2015; Ptaszyńska, 2015).

W porównaniu ze skałami węglanowymi lub piaskowcami, łupki mogą stanowić bogate źródło metali, w tym miedzi i pierwiastków towarzyszących (Mastalerz i in., 2000; Bakalarz, 2014; Stodulski i Drzymała, 2014). Proces wzbogacania łupków jest bardziej złożony niż w przypadku skał konwencjonalnych, głównie z powodu obecności dużych ilości materii organicznej (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i in., 2014), a także znaczącej ilości drobnych wprysnięć minerałów miedzi (Zarudzka, 2010; Polesiak i Kowalczyk, 2014).

Największym światowym producentem miedzi jest Ameryka Południowa, głównie Chile (ok. 31 % światowej produkcji) oraz Peru (7,4 %). Stany Zjednoczone pozyskują ok. 7,3% światowej produkcji, w tym największy udział mają Arizona, Utah, Montana, Nowa Jork i Nowy Meksyk. Produkcja miedzi w Kanadzie wynosi ok. 3,6 %, z czego 80% kanadyjskiej produkcji pochodzi z Ontario i Quebec (Rys.2). Wydobycie w Meksyku stanowi ok. 2,8% światowej produkcji (USGS, 2015). Miedź jest produkowana głównie ze skał osadowych i porfirowych.

W Azji produkcja miedzi również utrzymuje się na wysokim poziomie. Znaczny jest udział Chin (8,6%), Kazachstanu (ok. 2,3%) oraz Indonezji (ok. 2,2%). Udział Rosji to ok. 4,6% światowej produkcji. W Afryce miedź pozyskuje się głównie w Demokratycznej Republice Kongo (ok. 5,9%) i Zambii (ok. 4%), a także RPA, Botswanie i Maroku. W Australii produkcja utrzymuje się na poziomie 5-6%. W Polsce produkuje się ok. 2,3% z zasobów światowych (USGS, 2015).

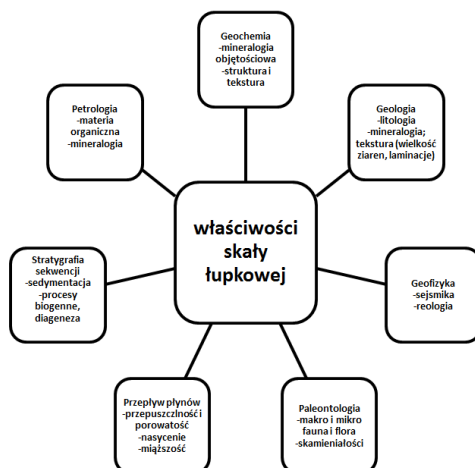


Rysunek 2.

Obszary występowania miedzi na świecie. Kolorem czerwonym oznaczono miedź pochodzącą z magmowych skał wulkanicznych (złoża porfirowe), natomiast kolor niebieski oznacza miedź zawartą w skałach osadowych (Stan na rok: 2008, źródło: USGS)

Z powodu dużej zawartości miedzi, łupki są przedmiotem zainteresowań przemysłu górniczego. Jednakże obecny uzysk miedzi w stosunku do jej średniej zawartości jest mały. W celu opłacalnego wykorzystania łupków jako źródła miedzi, pożądane jest otrzymanie koncentratu metalonośnego o najwyższej jakości (Konieczny i in., 2015).

Ze względu na wysoką heterogeniczność skał łupkowych, napotyka się trudności w wykorzystaniu dotychczas stosowanych doświadczalnych technik laboratoryjnych w celu właściwej interpretacji potencjału tych skał (Strapoc i in., 2010; Mastalerz i in., 2012). Z tego powodu, w ostatnich latach rozwinęto zakres metod badawczych nad heterogenicznością formacji łupkowych, a także związanych z nią innych właściwości zbiornika (Pollastro i in., 2007; Jarvie i in., 2007; Ross and Bustin, 2008 i 2009; Mastalerz i in., 2012; Suarez – Rivera i in., 2013; Green, 2013; Chen i in., 2014; Stankiewicz i in., 2015). Analiza heterogeniczności skał łupkowych ma ogromne znaczenie w kwestii jakości rezerwuaru oraz jego potencjału względem wydobycia surowca.



Rysunek 3.

Zagadnienia istotne dla zrozumienia właściwości skały łupkowej. Właściwości i zmienność tych formacji wpływają na przemiany zachodzące w rezerwuarze, w tym procesy geochemiczne, organiczne, a także wpływają na inne właściwości. Zmiany te przebiegają w różny sposób w zależności od umiejscowienia w złożu i głębokości

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości niekonwencjonalnych skał łupkowych, a w szczególności heterogeniczność w odniesieniu do parametrów tych utworów skalnych. Jako uzupełnienie danych literaturowych, wykorzystano elementy badań własnych, prowadzonych w zakresie geologii, stratygrafii sekwencyjnej geochemii oraz petrologii organicznej. Istotnym przeświadczeniem tego opracowania jest założenie iż integracja wiedzy i wyników badań otrzymanych różnymi metodami pozwala na zrozumienie właściwości tych skał.

DEFINICJA ŁUPKA

Jeszcze kilka dekad temu z powodu trudności instrumentalnych, litologia łupków była definiowana właściwościami charakterystycznymi dla innych skał, np. piaskowców czy wapieni, wówczas o większym znaczeniu gospodarczym i badawczym (Potter, 1980).

Początkowo skałę łupkową charakteryzowano w zależności od wielkości ziaren (Tourtelot, 1960), na podstawie stanu ich konsolidacji, a także względnego udziału krzemionki drobnoziarnistej (4-62 μm) w porównaniu do cząstek minerałów ilastych (4 μm) (Fuchtbauer i Muller, 1970; Pettijohn, 1975). Niektóre definicje łupka już w latach '70 odnosiły się do jego tekstury i składu. Picard (1971) opierając się na analizie płytek cienkich, uzupełnił standardową wówczas definicję piaskowca o zakres drobnych ziaren.

Lewan (1978) definiował łupek na podstawie obecności drobnych ziaren piasku w szlifach cienkich oraz półilościowo za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Uważał, że łupliwość nie odgrywa głównej roli we właściwościach łupków. Samuels (1980) zaproponował klasyfikację na podstawie wielkości ziaren i stratyfikacji. Przedstawił on szczegółowy podział na podstawie grubości poszczególnych warstewek laminacji.

Potter (1980) uważał, że łupki mogą być sklasyfikowane wieloaspektowo i adekwatnie poprzez zdefiniowanie poziomu lityfikacji, zawartości składników ilastych, krzemianowych, minerałów węglanowych, materii organicznej, a także obecności płaszczyzn uwarstwienia i laminacji.

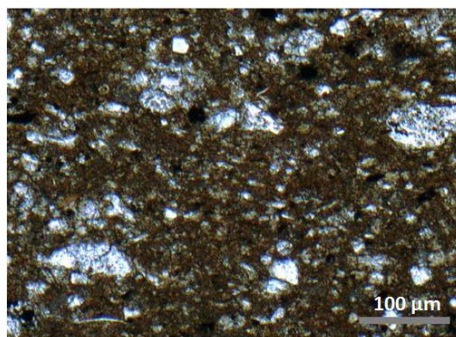
W obecnych doniesieniach literaturowych charakterystyka łupków nadal obejmuje teksturę, zawartość i formę występowania minerałów ilastych, węglanowych i krzemionkowych, a także wielkość cząstek detrytycznych. Ostatnio dużą uwagę przykładą się także do ilości, składu i dojrzałości substancji organicznych (Aitken i Howell 1996; Nichols i in., 2008; Nittrover, i in. 2007; Suarez-Rivera i in., 2011; Gathogo, 2012; Mastalerz i in., 2009 i 2012).

Jarvie (2008) sklasyfikował systemy skał łupkowych poprzez wyodrębnienie ich dominujących cech w odniesieniu do litologii i materii organicznej. Podzielił łupki na bogate i ubogie w zawartość materii organicznej oraz w odniesieniu do obecności lub braku szczelin.

Innymi parametrami, według których klasyfikowana jest skała łupkowa, to porowatość, przepuszczalność, miąższość i nasycenie węglowodorami (Passey i in., 2010; Gathogo, 2011; Mastalerz i in., 2012). Niektóre definicje odnoszą się do statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych oraz poziomu anizotropii danej skały łupkowej (Suarez-Rivera i in., 2013; Ambrose, 2014).

Wraz z zawartością składników mineralnych i organicznych wyróżnia się dominujące cechy takie jak wzajemny kontakt powierzchni mineralnej i organicznej, powierzchnię właściwą przypadającą na jednostkę masy, podwójny układ porowatości (ze względu na obecność materiału organicznego i nieorganicznego), a także duża ilość laminacji (Suarez-Rivera i in., 2013; Mastalerz i in., 2012; Schieber, 2014; Ptaszyńska, 2015).

Lokalne różnice w środowisku dyspozycyjnym, ilość i rodzaj obecnych mikroorganizmów, a także ich interakcja z materiałem osadowym, transport i wytrącanie się minerałów biogennych, nadaje łupkom wyjątkowe cechy i bardzo niejednorodną teksturę (Potter, 1980; Gathogo, 2012; Suarez-Rivera i in., 2013; Schieber, 2014).



Rysunek 4.

Fotomikrografia składu i tekstury łupka na przykładzie litologii Wackestone. Ciemniejsze tło skalne wskazuje na obecność drobnych kryształów węglanowych, minerałów ilastych oraz materii organicznej. Obecne jest drobnokrystaliczne spoiwo i rozproszone, zrekrytalizowane cząstki detrytyczne. Czarne ziarna to głównie skupiska pirytu (Schieber, 2014)

TEKSTURA I SKŁAD SKAŁY

Definicja łupka nie jest jednoznaczna i zależy od wielu czynników, jak również celu dla którego te skały są definiowane. W większości utwory te zawierają przeważającą ilość minerałów ilastych, zróżnicowaną ilość minerałów krzemianowych i węglanowych, składników detrytycznych, a także cząstki rozproszonej materii organicznej (Fuchtbauer i Muller, 1970; Picard, 1971; Pettijohn, 1975; Potter 1980; Gathogo, 2012; Schieber, 2014).

W tabeli 1 wyszczególniono procentowy udział mineralny w wybranych próbkach skały łupkowej (dyfraktometria XRD), pochodzącej z przełomu jury i kredy jednej z formacji łupkowych w Argentynie. Widoczna jest wyraźna różnica poszczególnych minerałów w danych próbkach. Minerale te mogą występować w różnej formie, być częścią spoiwa lub stanowić element detrytyczny.

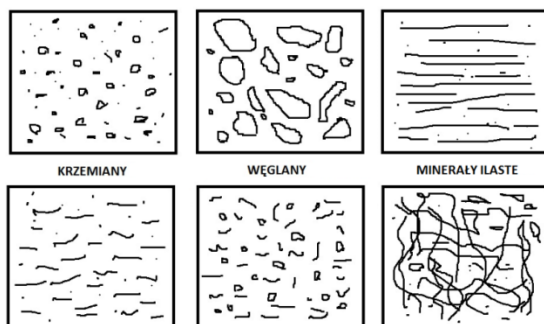
Forma występowania składników wpływa na układ porów, a także formę i sposób rozproszenia materii organicznej. Przy analizie łupków należy brać pod uwagę sposób ułożenia minerałów, a także związki, które współtworzą jako elementy matrycy skalnej (Mastalerz, 2009; Ptaszyńska, 2015).

Tabela 1.

Skład mineralny wybranych próbek rdzenia skały łupkowej (% mas.).
Materiał pochodził z formacji łupkowych w Argentynie (przełom jury i kredy).
Zmodyfikowano na podstawie Ptaszyńskiej (2015)

Krzemiany	Węglany	Minerały ilaste
12	48	35
54	14	30
41	17	36
36	8	51
49	7	41
20	68	9

Skały łupkowe mające ten sam skład zbadany wagowy lub wolumetryczny, mogą bardzo różnić się względem tekstury. Na rysunku 2. scharakteryzowano właściwości skał łupkowych o bardzo zbliżonym składzie, ale odmiennej teksturze. Rozkład i postać minerałów jest heterogeniczna. Skały o podobnym składzie, ale innej teksturze należy rozpatrywać indywidualnie, gdyż ich właściwości i potencjał odzysku surowców może być bardzo różny.



Rysunek 5.

Przykład skał łupkowych o tym samym składzie, ale odmiennej teksturze. Niektóre minerały mogą występować w skale w postaci inkluzji, inne stanowią część spoiwa. Kalcyt i kwarc mogą tworzyć różne formy. Wynik analizy półilościowej nie pozwala rozróżnić form występowania minerału (rys. zmodyfikowano na podstawie Gathogo 2011, Ambrose 2014).

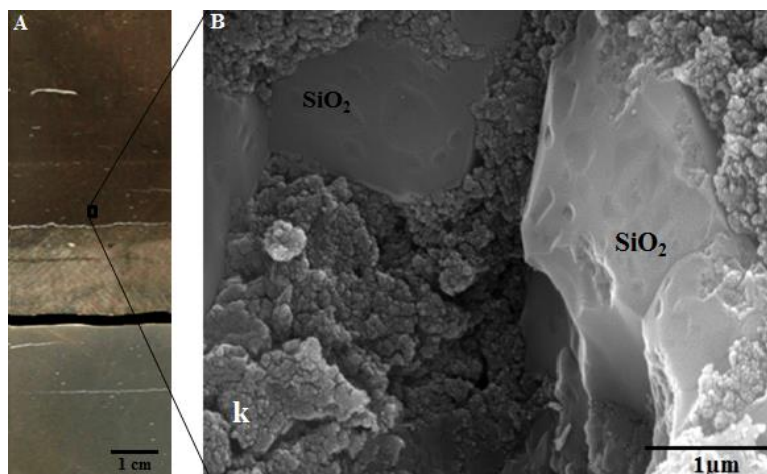
Rozmieszczenie oraz sposób połączenia składników mineralnych i organicznych prowadzi do wykształcenia charakterystycznych cech m.in. niskiej porowatości i przepuszczalności oraz rozproszenia materii organicznej i mineralnej (Schieber, 2014). Warunki sedymentacji i właściwości osadów w skałach łupkowych powodują powstawanie laminowanej struktury depozycyjnej, a także obecności płaszczyzn uwarstwienia o różnej częstotliwości (Schieber, 2014; Ptaszyńska, 2015).

HETEROGENICZNOŚĆ

Heterogeniczność formuje się podczas depozycji drobnoziarnistego materiału skalnego w zbiorniku, a także w czasie procesów diagenetycznych następujących po depozycji (Gathogo, 2011; Suarez-Rivera 2011). W pierwszej kolejności zróżnicowanie jest uzależnione od rodzaju materiału depozycyjnego, szybkości sedymentacji, poziomu natlenienia wód oraz innych czynników stanowiących o chemizmie osadów (Potter, 1980; Schieber, 2014).

Procesy postdepozycyjne z natury są przemianami fizyczno-chemicznymi osadów. Mogą trwać nieskończenie długo i w dużym stopniu decydują o charakterze poszczególnych warstw facji skalnych. Najbardziej znaczącymi procesami diagenetycznymi są geochemiczne transformacje materii mineralnej i organicznej, a także interakcja skały z płynami złożowymi o różnym składzie (Gathogo, 2011; Willberg, 2011; Suarez-Rivera, 2011; Williams, 2014; Ptaszyńska, 2015).

Heterogeniczność w procesach postdepozycyjnych modyfikowana jest przez bioturbacje oraz rozpuszczanie i wytrącanie się minerałów. Na przykład, pewne minerały ilaste mogą ulegać przemianom w inne, bardziej stabilne chemicznie. Strącanie się minerałów prowadzi do powstania skały o innych właściwościach niż materiał depozycyjny (Gathogo, 2012; Suarez-Rivera i in., 2013). Przebieg zmian zależy od umiejscowienia w złożu i warunków panujących na określonej głębokości.



Rysunek 6.

Heterogeniczność skały łupkowej widoczna w skali makro (A) i mikro (B). A: fragment rdzenia, różnorodność litologii i jej komponentów jest wyraźnie widoczna, B: zdjęcie skały wykonane pod mikroskopem skaningowym; ziarna kwarcu (SiO₂) otoczone drobnym bezpostaciowym kerogenem (k). Fotomikrografia: A.Ptaszyńska

Zróznicowanie skał łupkowych pod względem tekstury a także jej komponentów jest widoczne dla obu powiększeń (rys.6), włączając skałę zbiornika, studni, rdzenia, a także materiału widzianego w skali równej skali porów (Suarez-Rivera i in., 2011; Suarez-Rivera i in., 2011; Gathogo, 2012; Mastalerz i in., 2012; Green, 2014; Stankiewicz, 2015). Rozpoznanie wielkoskalowego zróżnicowania stanowi wyzwanie, gdyż potencjał tych złóż nie może być określany statystycznie, jak w przypadku skał konwencjonalnych (Suarez-Rivera i in., 2013; Green, 2014).

Rysunek 6 przedstawia próbkę rdzenia skały, zróżnicowanie widoczne jest nieuzbrojonym okiem na granicy dwóch różniących się składem litologii pojawia się szczelina. Widoczne są także fragmenty wąskich, horyzontalnych żył mineralnych. Mikrografia na rys.6 B ujmuje skałę łupkową widzianą w powiększeniu 20 000 x. Widoczne są ziarenka kwarcu (SiO₂) otoczonych drobnym, amorficznym kerogenem (k).

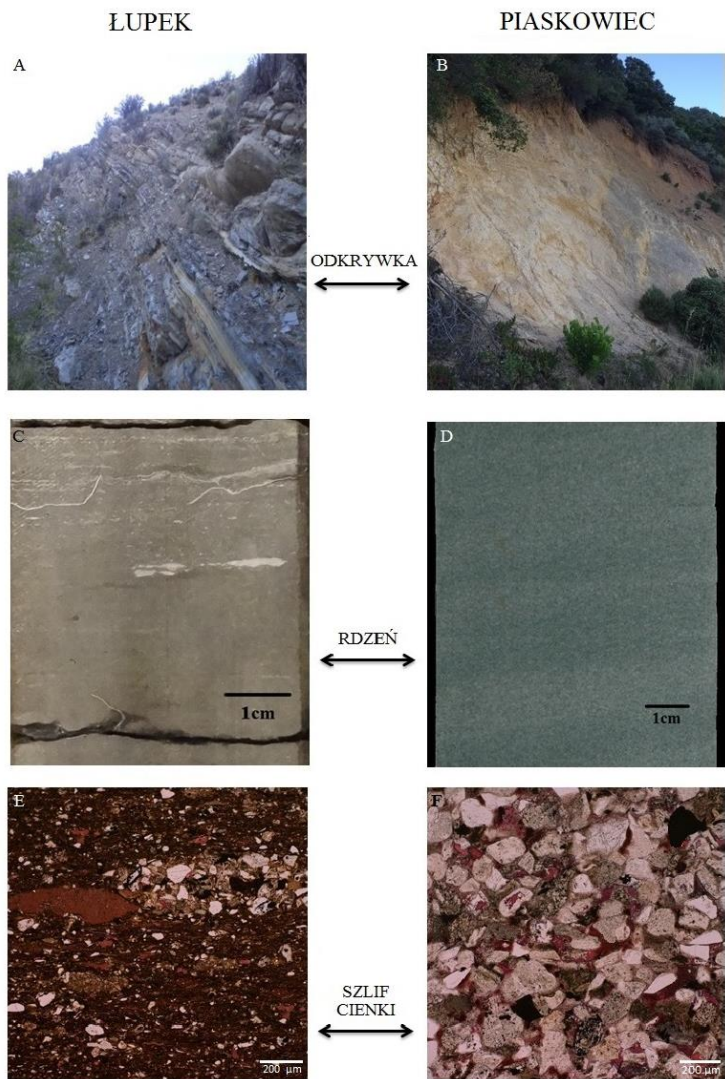
ZŁOŻA KONWENCJONALNE I NIEKONWENCJONALNE

Zasadniczą różnicą pomiędzy rezerwuarem konwencjonalnym a niekonwencjonalnym jest wielkość cząstek ziaren i kryształów oraz związana z tym porowatość i przepuszczalność układu. Porowatość wyraża wolną przestrzeń pomiędzy ziarnami, natomiast przepuszczalność wskazuje czy pory są typu otwartego czy zamkniętego, tym samym określa w jakim stopniu płyn przenika przez skałę.

System układu i połączenia porów ma wpływ na potencjał produkcji węglowodorów. Przepuszczalność łupków jest bardzo niska. Zazwyczaj wynosi 100-800 nD, gdzie ok. 100 nD wydaje się być granicą ekonomicznej produkcji (Suarez-Rivera, 2011).

Ponad połowę składu łupka stanowią ziarna i kryształy o wielkości poniżej 4 μm, w tym przeważający jest drobnodziarnisty materiał ilasty (poniżej 2 μm). Skała konwencjonalna, np. piaskowiec, składa się z ziaren o wymiarach 0,06-2mm, głównie kwarcu, skalenia, miki, połączonych spoiwem krzemionkowym, węglanowym lub innym.

Ze względu na warstwową naturę, skały łupkowe często są skałami anizotropowymi. Na rysunku 7 porównano skałę niekonwencjonalną (łupek) i konwencjonalną (piaskowiec), zaczynając od skały widocznej na powierzchni (odkrywka), poprzez fragment rdzenia, do fotomikrografii szlifu cieniłego, wykonanego pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle przechodzącym.



Rysunek 7.

Porównanie tekstury i składu skały konwencjonalnej i niekonwencjonalnej na podstawie analizy łupka i piaskowca; Różnice pomiędzy homogenicznym piaskowcem a łupkiem są wyraźne zarówno przy analizie odkrywki (A-B), rdzenia skalnego (C-D), a także przy porównaniu fotomikrografii szlifu cieniłego (E-F). Właściwości tekstury i składu skały są istotne przy analizie jakości rezerwuaru względem wydobycia surowców. Heterogeniczność tekstury powoduje wysoką zmienność we właściwościach fizyczno-chemicznych, petrofizycznych oraz mechanicznych (zdjęcia i fotomikrografie: A. Ptaszyńska)

Skałę na powierzchni (rys. 7A) charakteryzuje obecność licznych płaszczyzn uwarstwienia, różniących się od siebie składem, miąższością, a także innymi parametrami. Warstwy rozprzestrzeniają się na długości kilometrów i wykazują horyzontalną kierunkowość we właściwościach.

Piaskowiec skonsolidowany, nie wykazuje jednak oddzielności łupkowej (rys. 7B). Różnice we właściwościach skały łupkowej i piaskowcowej są bardzo wyraźne już podczas inspekcji wizualnej (rys. 7A i 7B). Piaskowiec składa się z ziaren o mniejszym przedziale wielkości i o zbliżonych właściwościach pod względem koloru i kształtu. W odróżnieniu od łupka tworzy skałę bardziej jednorodną, często izotropową.

Podobne różnice można zauważyć analizując rdzenie skał konwencjonalnych i niekonwencjonalnych. Skała piaskowcowa jest bardziej homogeniczna niż skała łupkowa (rys. 7E i 7F). Rdzeń łupka wykazuje heterogeniczny charakter. Zauważalne są tam pasma krzemionki, skamieniałości oraz inne cząstki detrytyczne, np. wapienne. W niektórych miejscach wyraźny jest warstwowy charakter skały.

Fotomikrografie szlifów cienkich (rys. 7E i 7F) stanowią porównanie tych skał w skali mikroskopowej. Fragment skały łupkowej o litologii węglanowo-ilastej (rys. 7E) jest zasobny w materię organiczną (ok. 10% wag.). Substancja organiczna jest rozproszona w tej próbce, o czym świadczy też jej ciemny kolor. Wyraźne są pelety organiczne, a także fragmenty detrytyczne. Inny obraz przedstawia mikrografia piaskowca (rys. 7F). Skała ta to kompozycja ziaren kwarcu, skalenia i sporadycznych ziaren pirytu, będących ze sobą w bezpośrednim kontakcie. Minerale połączone spoiwem kalcytowym tworzą skałę relatywnie homogeniczną.

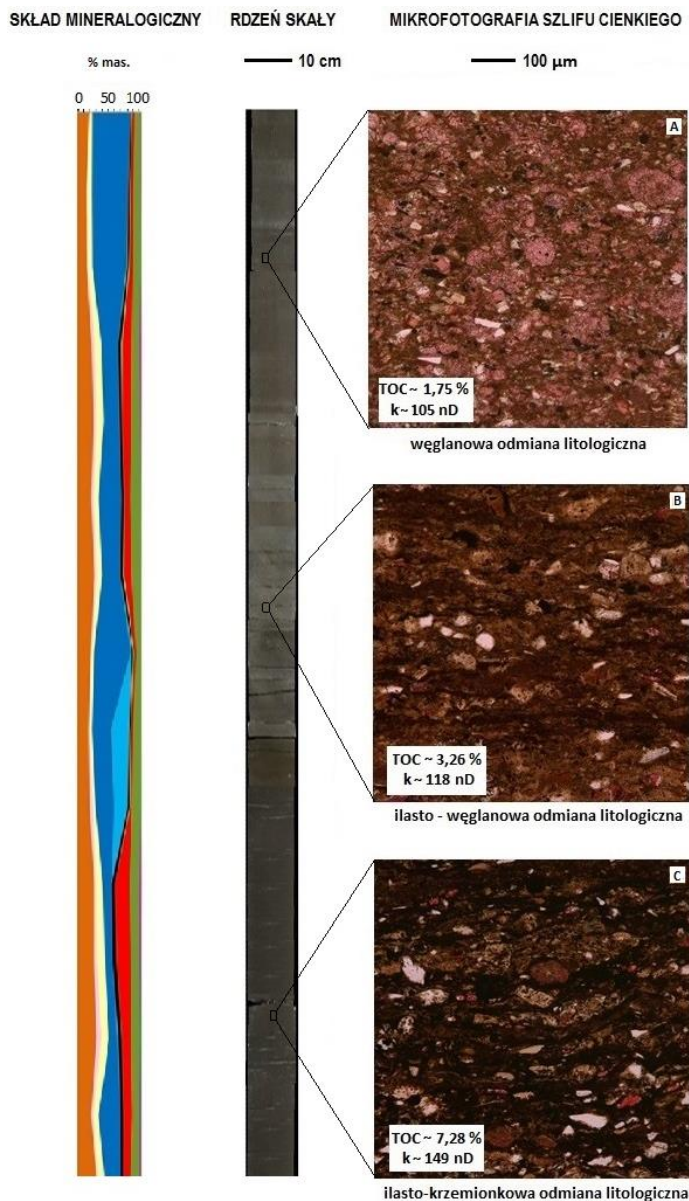
ZNACZENIE HETEROGENICZNOŚCI W ODNIESIENIU DO INNYCH PARAMETRÓW

Heterogeniczność widoczna nieuzbrojonym okiem odzwierciedla się we właściwościach fizyko–chemicznych poszczególnych komponentów skały. W skali rdzenia widoczne są zmiany litologiczne, płaszczyzny uwarstwienia o różnej częstotliwości, laminacje, składniki detrytyczne i inne (rys. 7). Widoczne są też zmiany składu chemicznego, zawartości materii organicznej, struktury porów oraz przepuszczalność.

Na rysunku 8. zestawiono informacje dotyczące fragmentu rdzenia skały łupkowej o długości około 2,5 m. Wyniki analizy geologicznej rdzenia zestawiono z wynikami mineralogicznej analizy XRD, całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC), a także petrograficznej analizy szlifów cienkich (A, B, C). Analizy te wyraźnie ukazują znaczenie i wzajemne powiązanie heterogeniczności widocznej w teksturze i składzie skały oraz w innych właściwościach.

Widoczna wzdłuż poszczególnych fragmentów litologia rdzenia skały zmienia się. Relatywnie zmienia się także tekstura, skład mineralogiczny, zawartość TOC, a także przepuszczalność skały. Górna część rdzenia (rys. 8A) charakteryzuje się wysoką zawartością minerałów węglanowych, głównie kalcytu. Mikrografia szlifów cienkich (rys. 8A) wskazuje na spoiwo kalcytowe, łączące elementy matrycy skalnej. Główne elementy litologii to zrekrytalizowane fragmenty skamieniałości, muszli oraz różnych minerałów. Próbkę jest wysoce zróżnicowana. Zawartość węgla organicznego jest relatywnie niska (1,75 % wag.).

Litologia łupka analizowanych próbek zmienia się z dużą częstotliwością. Środkowy odcinek rdzenia (rys. 8B) to materiał ilasto – węglanowy. Fotomikrografia ukazuje wysoką heterogeniczność materiału, także w stosunku do próbki 8A. Nieco wyższa jest zawartość TOC (~3,26 % wag.). Materia organiczna wypełnia przestrzeń matrycy skalnej, także w postaci wydłużonych peletów organicznych. Charakterystyczne są tutaj laminacje oraz wysoka zawartość materiału detrytycznego, głównie kwarcu i skalenia.



Rysunek 8.

Heterogeniczność rdzenia skały łupkowej odzwierciedla się także względem składu mineralnego, ilości materiału organicznego (% mas.) oraz względem tekstury skały. Wyraźne zróżnicowanie w odmianie litologicznej w skałi rdzenia. Fotomikrografie: A - niewyraźne laminacje, wysoka zawartość skamieniałości, muszli i innych zrekrystalizowanych cząstek; spoiwo kalcytowe włączone w ilastą matrycę łupka; relatywnie niska zawartość węgla organicznego (TOC ~ 1-2 % mas.); B – umiarkowane laminacje, rozproszone ziarna kwarcu i skalenia detrytycznego, materia organiczna w postaci peletów fekalnych, zrekrystalizowane fragmenty skamieniałości, TOC ~ 3.26 % mas., C – niewyraźne laminacje, fragmenty cząstek organicznych, płytki kaolinitu rozproszone w ilastej materii skalnej, ziarna kalcytu oraz detrytycznego materiału krzemionkowego, TOC ~ 7,28 % mas.

(zmodyfikowano na podstawie: Ptaszyńska, 2015)

Dolną część rdzenia (rys. 8C) charakteryzuje relatywnie wysoka zawartość TOC (~7,3% wag), a ciemne tło próbki świadczy o rozproszonych fragmentach materiału organicznego. Charakterystyczna jest niewyraźna laminacja i wysoka heterogeniczność kierunkowa. Materiał detrytyczny występuje wzdłuż płaszczyzn uwarstwienia. Wysoka zawartość materiałów ilastych powoduje że składniki skały występują w rozproszonej postaci.

Porównując analizowane próbki (rys. 8A-8C) zauważa się niejednorodność analizowanych materiałów względem przepuszczalności. Jest ona podyktowana przede wszystkim charakterem osadów depozycyjnych oraz późniejszych transformacji. Najniższa przepuszczalność ($k \sim 10$ nD) charakteryzuje próbkę A.

W przypadku litologii ilasto–krzemionkowej (rys. 8C), przepuszczalność jest wyższa i wynosi 118 nD. Warunki depozycji i charakter osadów pozwoliły na wykształcenie się struktury porów. W przypadku próbki, w której przeważający materiał stanowią minerały ilaste, zarówno przepuszczalność, jak i zawartość materiału organicznego, jest znacznie wyższa niż w pozostałych próbkach (TOC 7,3; $k \sim 150$ nD).

HETEROGENICZNOŚĆ MATERII MINERALNEJ I ORGANICZNEJ

Znajomość właściwości materii organicznej w skałe łupkowej stało się kluczowe dla pozyskiwania węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych. Skały łupkowe i zawarty w nich materiał organiczny znalazły się w centrum badań przemysłu wydobywczego. Celem badań jest bardziej wnikliwe zrozumienie charakteru skały łupkowej, aby w jak największym stopniu odzyskać pożądany materiał.

Właściwości fazy organicznej w łupkach ropo- i gazonośnych w dużej mierze wskazują na potencjał rezerwuaru do wydobycia węglowodorów. Ocena rozproszenia substancji organicznej oraz zrozumienie procesu transformacji kerogenu do bituminu jest jednym z najistotniejszych zagadnień.

Heterogeniczność materii organicznej tak istotna przy wydobyciu ropy i gazu, wpływa także na odzysk surowców mineralnych, w szczególności miedzi. W przypadku łupków ropo i gazonośnych, pożądana jest wysoka zawartość węgla organicznego o odpowiednich właściwościach. W przypadku skał łupkowych zawierających rudy metali, zawartość węgla organicznego powyżej 8% może destruktywnie wpływać na odzysk miedzi z tego surowca (Konieczny i in., 2014).

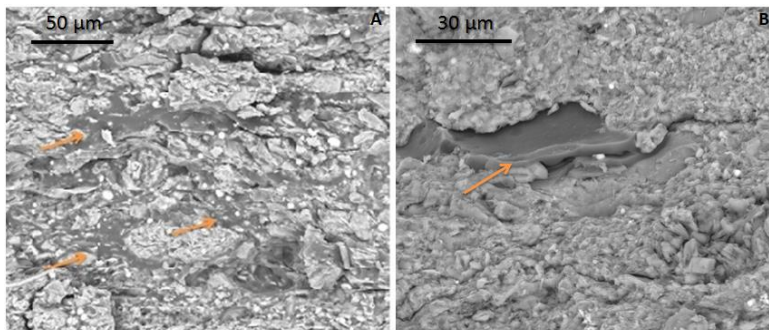
CHARAKTERYSTYKA MATERII ORGANICZNEJ ŁUPKA

Pojęcie heterogeniczności skały łupkowej związane jest z różnorodnością występujących w niej komponentów organicznych i nieorganicznych, które zazwyczaj są rozmieszczone bardzo nierównomiernie. Niejednorodność przejawia się względem pochodzenia, rodzaju i formy, ilości i rozmieszczenia w skałe, a także składu chemicznego. Może występować w postaci inkluzji stałych lub ciekłych, pojedynczych fragmentów lub rozproszonej materii otaczającej minerały, wypełniającej przestrzenie matrycy skalnej (rys. 9). Na rysunku 9. ukazano dwa przykłady rozmieszczenia materiału organicznego w skałe łupkowej. Jedna z fotomikrografii (A) przedstawia materiał organiczny rozproszony w ilastej matrycy skalnej. Na fotomikrografii (B) uwidoczniono obraz pojedynczej cząstki materiału organicznego.

Zdeponowany pierwotny materiał organiczny w skałach osadowych to kerogen. W wyniku diagenety i towarzyszącej temu procesowi zmianie temperatury i ciśnienia, kerogen o odpowiedniej dojrzałości ulega przemianom do bituminu (rys. 10). W zależności od rodzaju materiału (morski, lądowy, rzeczny lub fluwialny), bitumin może ulegać transformacji do ropy

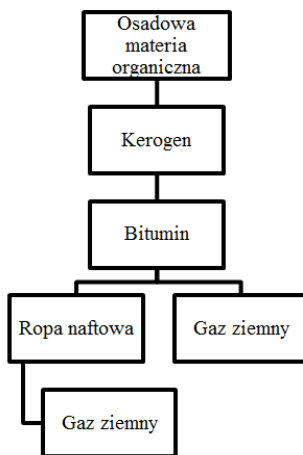
naftowej lub gazu ziemnego. Przykładowe etapy transformacji materii organicznej w skały łupkowej przedstawiono na rys.10 (Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015).

W rzeczywistości przemiana kerogenu jest bardziej złożona, i wyróżnić też można bitumy o różnym składzie chemicznym i właściwościach fizycznych (Schimmelmann i in., 1999; Nabbefeld i in. 2010; Ptaszyńska, 2015).



Rysunek 9.

Fotomikrografie wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Przykład rozmieszczenia materii organicznej w skale: A – materiał organiczny, wypełniający przestrzeń matrycy skalnej, B –uwidoczniona cząstka materii organicznej w łupku (strzałki) (źródło: Ptaszyńska, 2015)



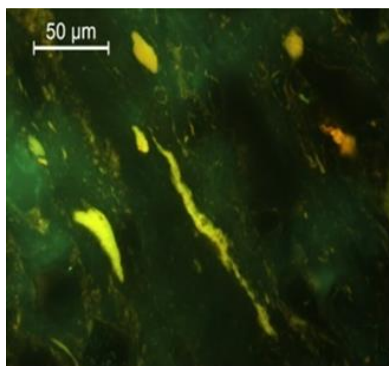
Rysunek 10.

Etapy przemiany materii organicznej w skałach łupkowych (wg Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015)

WŁAŚCIWOŚCI KEROGENU I BITUMINU

Substancję organiczną w łupku stanowią rozproszone cząstki materiału różnego pochodzenia. W zależności od miejsca i warunków depozycji, a także procesów diagenetycznych zachodzących w skale, skład kerogenu może być różny. Tym samym pochodzenie i dojrzałość termiczna decydują o stopniu przemiany kerogenu do węglowodorów (Espitalie, 1984; Vandenbroucke i Largeau, 2007; Jarvie, 2007 i 2008).

Kerogen jest stałą materią organiczną, nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych. Przy odpowiedniej dojrzałości termicznej jest źródłem węglowodorów (Jarvie, 2007, 2008; Vandenbroucke i Largeau, 2007). Zazwyczaj jest to heterogeniczna mieszanina macerałów, różniących się między sobą właściwościami, powiązanych w wieloraki sposób (Ptaszyńska, 2015).



Rysunek 11.

Fotomikrografia szlifu (peletu ziarnowego o zeszlifowanej powierzchni) wykonanego w świetle fluorescencyjnym pod mikroskopem optycznym z obiektywem z olejkim immersyjnym; żółty podłużny alginit oraz pomarańczowy liptodetrinit, to macerały pochodzenia morskiego (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Występowanie macerałów kerogenu można przyrównać do występowania minerałów w skale. Macerały fizycznie i chemicznie mogą być związane z minerałami łupka, a także tworzyć odrębne skupiska o różnym składzie, formie i ilości (Ptaszyńska, 2015). Pod względem chemicznym, kerogen stanowi heterogeniczną mieszaninę aromatycznych i alifatycznych węglowodorów oraz związków organicznych zawierających pewne ilości tlenu, azotu i siarki (Gathogo, 2011; Ptaszynska, 2015)

Analizie heterogeniczności skały łupkowej powinna towarzyszyć analiza właściwości kerogenu. Kerogen można podzielić w zależności od ilości węgla, wodoru i tlenu na 4 główne typy (tabela 2). W zależności od właściwości złoża, kerogen ulega przemianie do węglowodorów ciekłych lub gazowych.

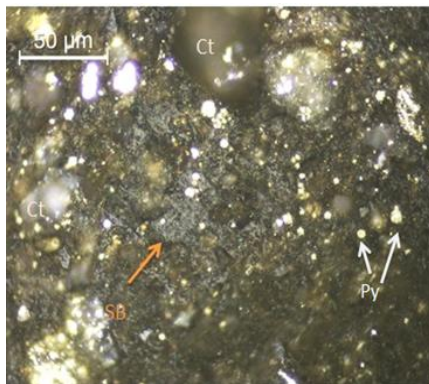
Tabela 2.

Typy kerogenu. Podział ze względu na rodzaj i pochodzenie macerałów
(na podstawie: Drobnik i Mastalerz, 2003)

Typ kerogenu	Macerały
I, II Liptynit	alginit, bituminit/amorfinit, liptodetrinit, sporynit, kutynit, suberynit, rezynit, chlorofilinit
III Witrynit	telinit, kolotelinit, witrodetrinit, kolodetrinit, korpogelinit, gelinit
IV Inertynit	fuzynit, semifuzynit, funginit, makrynit, mikrynit, inertodetrinit
Produkty wtórne	bitumin stały, pirobitumin, ropa

Macerały kerogenu mogą być otoczone przez bitumin wypełniający wolne przestrzenie między nimi, jak również pory i szczeliny w matrycy skalnej (Rys. 12). Skład chemiczny bitumu, a także zawierających się w nim węglowodorów, zależy między innymi od rodzaju

kerogenu, procesów termicznych którym ulega, a także obecności i składu płynów złożowych (Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015).

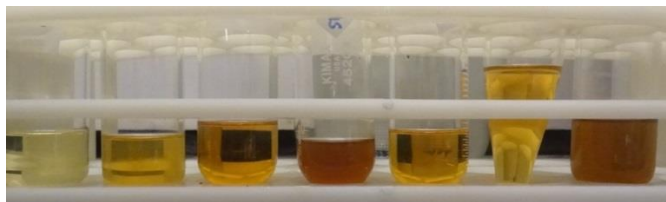


Rysunek 12.

Fotomikrografie szlifów wykonana w świetle odbitym mikroskopu optycznego. Przykłady komponentów skały zaznaczono za pomocą strzałek: bitumin stały (SB), piryt (Py), minerały węglanowe (Ct). Bitumin widoczny jest jako szary, amorficzny materiał rozproszony w materii mineralno-organicznej; wypełnia puste przestrzenie międzyporowate, szczeliny, otacza minerały (np. węglanowe), przyjmuje różne kształty. Rozprzestrzenianie się bituminu w próbce skały, jego obecność w postaci żył przylegających lub inkluzji przyczynia się do zwiększenia stopnia heterogeniczności łupka (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Bitumin to stała lub płynna materia organiczna w skale, która w odróżnieniu od kerogenu, ulega rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych. Jest produktem transformacji kerogenu pod wpływem czynników zewnętrznych (temperatura, ciśnienie).

W zależności od właściwości skały oraz kerogenu, bitumin może mieć charakter alifatyczny, lub aromatyczny. Podczas gdy kerogen pozostaje w skale macierzystej, bitum może migrować. Dogłębna analiza chemiczna pozwala na rozpoznanie pochodzenia tej materii w skale (Espialie, 1984; Curiale, 1986; Ptaszyńska, 2015).



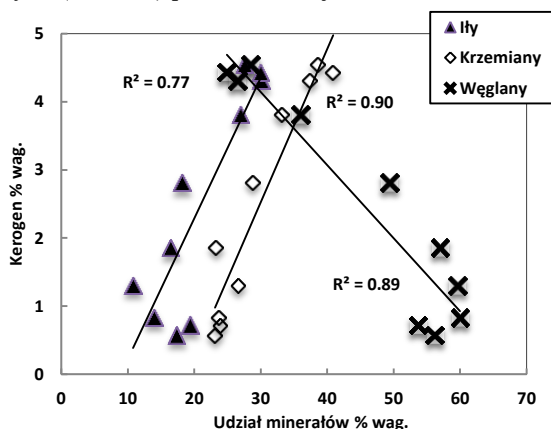
Rysunek 13.

Próbki bituminu z rdzenia skały łupkowej wyekstrahowane dichlorometanem z różnej głębokości. Zróżnicowany kolor roztworów świadczy o heterogenicznym charakterze materii organicznej (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Na rysunku 13 zaprezentowano kilka roztworów bituminu w dichlorometanie uzyskanych przez ekstrakcję pochodzącego z różnej głębokości, co około 1m. Odmienne barwa i intensywność barwy próbek wskazuje na odmienne chromofory i ich stężenie (Ptaszyńska, 2015).

Istnieje wyraźna zależność pomiędzy ilością kerogenu, a środowiskiem mineralnym w jakim uległ on depozycji, a także późniejszym przeobrażeniu. Przykład korelacji pomiędzy zawartością kerogenu w łupku a występowaniem minerałów ilastych ($R^2=0,77$),

krzemionkowych ($R^2=0,90$), a także odwrotną korelację pomiędzy zawartością kerogenu i minerałów węglanowych ($R^2=0,71$) pokazano na rys. 14.



Rysunek 14.

Ilość materii organicznej (kerogenu) w skałe łupkowej odniesiona do mineralogii złoża (% mas.)
(zmodyfikowano na podstawie: Ptaszyńska, 2015)

MINERAŁY METALONOŚNE W SKAŁACH ŁUPKOWYCH

Minerały metalonośne występują w otoczeniu materiału skały płonnej, głównie kwarcu, węglanów, minerałów ilastych oraz materii organicznej. Sporadycznie w rudzie łupkowej występują również minerały akcesoryczne, na przykład glaukonit (Kucha i Głuszek, 1985). W zależności od składu litologicznego łupków metalonośnych wyróżnia się kilka odmian tych utworów (Kijewski i Leszczyński, 2010).

Łupek zawiera większe ilości miedzi i pierwiastków stowarzyszonych w porównaniu z rudą węglanową lub piaskowcową. Zazwyczaj są to Pb, Ag, Zn, Ni (Bakalarz, 2014; Stodulski i Drzymała, 2014). Stosunek ilości miedzi zawartej w rudzie łupkowej do jej zawartości w skałach węglanowych lub piaskowcu wynosi jak 17:6:5 (Róg i Drzymała, 2014).

Ruda łupkowa zawiera minerały metalonośne, które mogą występować w postaci rozproszonej oraz w postaci zrostów. Minerały miedzionośne to ziarna o średniej wielkości 5 – 40 μm (Bakalarz, 2014). Minerały te mogą występować wzdłuż płaszczyzn łupliwości (rys.15), a także tworzyć żyłki, soczewki oraz formy rozproszone (Kucha i Mayer, 1996; Stodulski i Drzymała, 2014).



Rysunek 15.

Łupek miedzionośny. Związki minerałów metalonośnych często rozprzestrzeniają się wzdłuż płaszczyzn łupliwości

Analizując dane pochodzące z różnych obszarów górniczych, ruda łupkowa stanowi obecnie od 5 do 15% wydobywanego urobku, ruda piaskowcowa to 33 do 82% a węglanowa od 12 do 92% (Kijewski i Leszczyński, 2010). Przykładowy skład nadawy rudy łupkowej to głównie Cu (2,3%), Fe (3,4%), Pb (0,9%), Zn (0,2%), oraz Corg (14,4%) (Bremenstein i in., 2015).

ŹRÓDŁA METALI W SKALE ŁUPKOWEJ

Wśród wymienionych w tabeli 3 minerałów miedzi, ważne pod względem ekonomicznym są rudy łupkowe zawierające bornit, chalkozyn i chalkopiryt (Kucha i Głuszek, 1985; Bremenstein i in., 2015). Znajomość typu minerałów metalonośnych zawartych w skale jest istotna, gdyż pozwala na dobór odpowiedniego procesu przeróbki i maksymalny uzysk miedzi (Leliński, 2013).

Główne znaczenie w światowej produkcji mają minerały siarczkowe wzbogacane za pomocą flotacji (Leliński, 2013). Rudy ubogie w miedź oraz zawierające minerały tlenkowe wzbogacane są przez ługowanie (Leliński, 2013; Róg i Drzymała, 2014). W przypadku ługowania minerałów siarczkowych powstają produkty przejściowe (na przykład siarka elementarna), które blokują dostęp do powierzchni minerału czynnikom ługującym (Róg i Drzymała, 2014). Związki miedzi występujące w postaci tlenków nie są hydrofobowe, stąd efektywność flotacji stanowi wyzwanie (Leliński, 2013).

Tabela 3:
Minerały miedzi o znaczeniu przemysłowym. Sporządzono na podstawie danych z Zakładu Przeróbki
Kopalin i Odpadów, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska

Minerał	Skład Chemiczny
Miedź rodzima	Cu
Chalkopiryt	CuFeS_2
Bornit	Cu_5FeS_4
Kowelin	CuS
Chalkozyn	Cu_2S
Tetraedryt	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Enargit	Cu_3AsS_4
Kupryt	Cu_2O
Tenoryt	CuO
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Azuryt	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Chryzokola	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ROZMIESZCZENIE MINERAŁÓW METALONOŚNYCH W ZŁOŻU

Minerały miedzi i inne minerały metalonośne w skałach łupkowych rozproszone są bardzo nierównomiernie, a drobne ziarna często występują w zrostach z minerałami płonnymi (rys. 16).

Spośród minerałów siarczkowych, najbardziej rozpowszechnionym minerałem w łupkach jest bornit (Cu_5FeS_4). Minerał ten może występować w ilościach powyżej 11% (Kucha i Głuszek, 1985), nawet do 15% (Bakalarz, 2014). Bornit często występuje w postaci drobnych ziaren (poniżej 100μm). W matrycy ilasto-bitumicznej może tworzyć inkluzje o wielkości

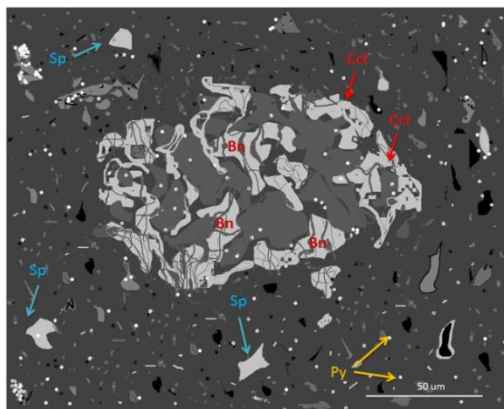
poniżej 2 μm (Kucha, 1976). Bornit niejednokrotnie występuje w zrostach z chalkopirytem, (rys. 16) (Kucha i Głuszek, 1985).

Chalkopiryt (CuFeS_2) w rudach łupkowych tworzy znaczące koncentracje. Rzadko występuje w postaci samodzielnych ziaren. Często pojawia się w aglomeracjach z innymi minerałami metalonośnymi, np. galeną (PbS), bornitem (Cu_5FeS_4) lub sfalerytem (ZnS) (rys. 16). W chalkopirycie, sporadycznie pojawiają się wrostki pirytu (Kucha i Głuszek, 1985).

Złoża rud miedzi są polimetaliczne (Kucha i Głuszek, 1985; Bakalarz 2014). Galena (PbS) tworzy samodzielne ziarna lub zrosty z innymi minerałami. Sfaleryt występuje w postaci pojedynczych ziaren (rys. 16) lub w zrostach z bornitem, galeną lub chalkopirytem. Podobne aglomeracje tworzy eugenit i stromeyerit, który w rudzie łupkowej występuje stosunkowo często (Kucha i Głuszek, 1985).

Piryt (FeS_2) na ogół nie tworzy większych koncentracji w rudzie łupkowej. Aglomeracje stanowią mniej niż 1% obecności tego minerału w danej próbce. Wszechobecne są natomiast pojedyncze ziarna pirytu (do 20 μm) (Kucha i Głuszek, 1985), odznaczające się połyskiem w litologii skały (rys. 16).

Chalkozyn (Cu_2S) rozmieszczony jest nieregularnie. Często tworzy zrosty i wrostki w bornicie. Kowelin (CuS) występuje powszechnie, ale w niewielkich ilościach. Duża część kowelinu jest uważana jako rezultat rozpadu bornitu (Kucha i Głuszek, 1985).



Rysunek 16.

Wyobrażenie skały łupkowej, drobne ziarna minerałów metalonośnych w zrostach z materiałem skały płonnej (Bn: bornit, cct: chalkozyn, Py: pirit, Sp: sfaleryt). Wyraźne są minerały bornitu w zrostach z chalkopirytem, otoczone materią organiczną (wg Brmenstein i in., 2014)

MINERAŁY METALONOŚNE I MATERIA ORGANICZNA

W porównaniu do węglanów i piaskowców, ruda łupkowa zawiera największą ilość materii organicznej. W skałach łupkowych zawierających minerały metalonośne, zawartość TOC może się wahać od mniej niż 2% wag do 11%, średnia zawartość węgla organicznego to ok. 5-8% (Kijewski i Leszczyński, 2010). Znane są też łupki o zawartości TOC ok. 14-15% (Bremenstein i in. 2015), a nawet powyżej. Dlatego też, w celu optymalizacji procesów technologicznych, rozpoznanie geologicznych aspektów obecności materii organicznej w rudach miedzi jest niezbędne (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i in., 2014).

Metale mają znacznie większą gęstość niż faza organiczna, natomiast często występują rozproszone w substancji organicznej i dlatego bardzo trudno je oddzielić. Materia organiczna jest hydrofobowa, a minerały często hydrofilowe (Mastalerz i in., 2000). Stąd też rozproszenie

substancji organicznej, a tym samym występujących w niej metali, może stanowić dodatkowe utrudnienie w procesie przeróbki. Nawet gdy zawartość miedzi, czy też innego metalu w skale, jest zbliżona, stopień jej uwolnienia może być różny, w zależności od składu mineralnego skały otaczającej (Leliński, 2013).

METODY ANALITYCZNE BADAŃ ŁUPKA. MODELOWANIE GEOLOGICZNE

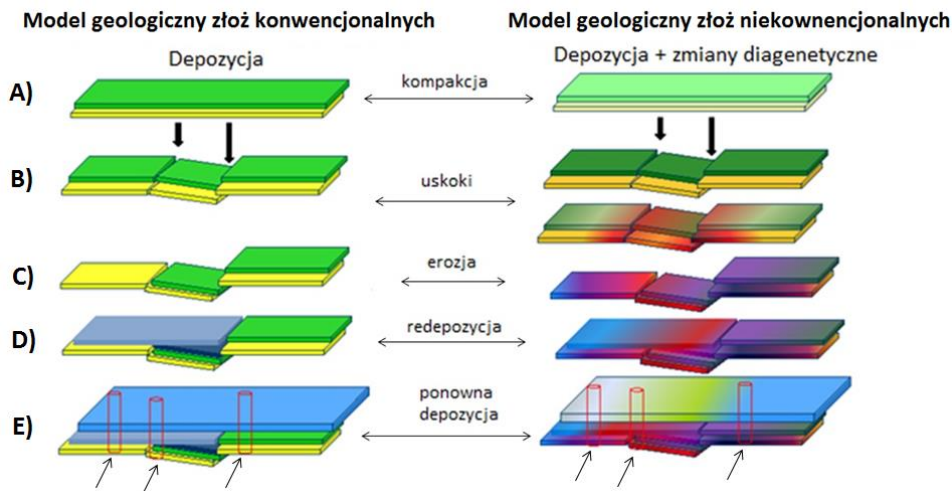
Modele wykorzystywane do oznaczania parametrów skał konwencjonalnych często polegają na identyfikacji aspektów geologicznych i towarzyszących im zmian właściwości skały. Ponadto, ważne są badania geofizyki otworowej, sejsmiki. W przypadku skał niekonwencjonalnych, modelowanie złóż jest wciąż w fazie rozwoju. Niejednorodność skał komplikuje wszystkie założenia pomiarów sprawdzających się w przypadku złóż konwencjonalnych.

W odniesieniu do złożoności łupków tworzone są modele, które jak najbardziej mogą ujednolodzić ich właściwości. Często opierają się one na niepełnych danych w odniesieniu do skały na powierzchni, w warunkach laboratoryjnych. Stąd też stosowanie ich nie zawsze będzie odzwierciedlać procesy zachodzące w rezerwarze.

Biorąc pod uwagę właściwości skał, w przypadku systemów konwencjonalnych, dużo łatwiej jest odnieść właściwości przebadane w laboratorium do skały rezerwaru, ponieważ nie zmieniają się one tak bardzo jak w przypadku niekonwencjonalnych.

Szczegółowe obserwacje petrograficzne wykonane na próbkach skał łupkowych ujawniają znaczące przemiany w odniesieniu do tekstury i składu skały (Gathogo, 2011 i 2012). Na rysunku 17. przedstawiono model przemiany postdepozycyjnej dla skały konwencjonalnej (lewa strona), wykorzystany dla skały niekonwencjonalnej (prawa strona).

Stosunkowo podobne formacje skalne na etapie depozycji osadu nabywają zupełnie innych właściwości w wyniku procesów postdepozycyjnych.



Rysunek 17.

Przykład wykorzystania modelu sekwencji stratygrafii zaprojektowanego dla skał konwencjonalnych do niekonwencjonalnych. Pokazuje on, że bardzo odmienne właściwości tych formacji powodują inne właściwości zbiornika. Strzałkami zaznaczono potencjalne miejsca pobierania rdzeni skalnych (ilustracja zmodyfikowana na podstawie: Gathogo, 2011)

Różnice pomiędzy wpływem procesów postdepozycyjnych na daną formację skalną są wyraźne już podczas fałdowania (rys. 17 B: uskoki). Wysoka różnorodność komponentów skały łupkowej, drobne ziarna, duża powierzchnia właściwa, sprzyja procesom wymiany masy przy zachodzeniu procesów fizyczno-chemicznych charakterystycznych dla diagenety.

W wyniku procesów postdepozycyjnych i transformacji geochemicznych właściwości rezerwuarów konwencjonalnych i niekonwencjonalnych są bardzo różne (rys. 17D i E). Dlatego zastosowanie konwencjonalnych modeli do analizy skał niekonwencjonalnych może prowadzić do błędnych wniosków.

Korzystnym rozwiązaniem mogłoby być modelowanie wyłącznie w odniesieniu do tekstury i składu skały łupkowej, a następnie integracja otrzymanych rezultatów z wynikami innych analiz, np. wytrzymałości mechanicznej, przewodnictwa (Gathogo, 2011 i 2013; Suarez-Rivera i in., 2013).

INNE METODY STOSOWANE W CELU OZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI ŁUPKÓW

Właściwości skały łupkowej ze względu na jej wysoką heterogeniczność są trudne do jednoznacznego określenia. Analiza różnorodnych parametrów skały, a następnie ocena jej przydatności do pozyskania węglowodorów, czy też metali, stanowi pewne wyzwanie. Już samo pobieranie próbek do badań wymaga profesjonalizmu, gdyż zróżnicowanie tekstury i składu skały jest wysokie i istnieje w każdej skali. Ponadto, trudno jest pobrać reprezentatywną próbkę skały o masie zaledwie kilku gramów do analizy w laboratorium.

Wiele badań polega na analizie heterogeniczności poprzez wyznaczenie logarytmu zależności pomiędzy poszczególnymi właściwościami złoża, badanymi poprzez analizę reakcji skały do pewnych pomiarów. Mogą to być np. przewodnictwo cieplne, wytrzymałość materiału na ścinanie, fluorescencyjna analiza pierwiastkowa (XRF) oraz wiele innych. Istotne jest aby zrozumieć heterogeniczność łupka zależną od skali, a następnie odnieść się do jego właściwości za pomocą określonych zależności.

Istnieją metody pozwalające na wyznaczenie niektórych podobieństw pomiędzy poszczególnymi parametrami warstw skalnych. Ważne jest, aby analizując np. aspekty mineralno-organiczne w skale nie ograniczać się do jednej metody ilościowej lub jakościowej, ale stosować obie i uzupełniać brakujące informacje. Ma to na celu jak najbardziej precyzyjne zdefiniowanie właściwości badanego materiału.

Istotnymi metodami w celu charakterystyki łupka są analiza geologiczna rdzenia, często wykorzystująca badania mikroskopowe, stratygrafia sekwencji połączona z paleontologią, a także rozmaite metody charakterystyki materii mineralnej i organicznej (m.in. XRD, micro-FTIR, SEM, mikroskopia ze światłem przechodzącym i odbitym, Rock Eval, a także ekstrakcja i izolacja materiału organicznego).

UWAGI KOŃCOWE

Definicja skały łupkowej nie jest jednoznaczna, gdyż jej skład i tekstura zależą od wielu czynników. Generalnie skały te zawierają przeważający udział minerałów ilastych, krzemionkę drobnoziarnistą, zróżnicowaną ilość węglanów, składników detrytycznych, a także cząstki rozproszone w matrycy skalnej materii organicznej.

Heterogeniczność łupka formuje się podczas deponowania materiału skalnego w zbiorniku, a także w czasie kolejnych przemian, w tym interakcji z organizmami żywymi, transformacji materii mineralnej i organicznej, a także w wyniku kontaktu z płynami złoża.

Zróźnicowanie składu i tekstury występuje zarówno w skali makro jak i mikro. Zmienność formacji łupkowych powodują przemiany chemiczne i transformacja materii mineralnej i organicznej, które mogą zachodzić w różny sposób, w zależności od umiejscowienia w złożu i warunków panujących na danej głębokości.

Heterogeniczność właściwości rezerwuarów niekonwencjonalnych ma kluczowe znaczenie przy analizie odzysku surowców mineralnych (miedzi i innych metali), a także na produkcję węglowodorów (ropy i gazu).

Przy analizie skał niekonwencjonalnych, ogromne znaczenie ma wykonanie analiz w zakresie wielu dziedzin nauki, gdyż integracja wiedzy i wyników badań różnych nauk takich jak sedimentologia, geochemia oraz petrologia organiczna, oraz innych, daje możliwość bardziej wnikliwej charakterystyki tych skał.

PODZIĘKOWANIA

Szczególne podziękowania kierujemy dla prof. Sidney Green i dra Roberto Suarez-Rivera za umożliwienie przeprowadzenia badań w Centrum Innowacji Schlumberger oraz za cenne dyskusje.

LITERATURA

- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013. *World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States*. EIA US Department of Energy.
- AITKEN J. F., HOWELL J. A., 1996. *High resolution sequence stratigraphy: innovations, applications and future prospects*. Geological Society, London, Special Publications 104(1): 1-9.
- AMBROSE J., 2014. *Failure of Anisotropic Shales under Triaxial Stress Conditions*. Doctoral Dissertation, Imperial College London, Department of Earth Science and Engineering: 9.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego okręgu miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PW, Wrocław: 13-18.
- BEREMENSTEIN I., SCHAEFER J., KAMRADT A., 2015. *Recent investigations on flotation of black shale-hosted copper ore from the Sangerhausen mining district, Central Germany*. Poster Presentation at Flotation '15 Conference, Cape Town, November 15-19, 2015.
- CHEN Y., FURMANN A., MASTALERZ M., SCHIMMELMANN A., 2014. *Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR*. Fuel 116: 538-549.
- CURIALE, J. A., 1986. *Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results*. Organic Geochemistry 10(1): 559-580.
- GEOSCIENCE NEWS AND INFORMATION, 2014. *Copper Uses, Supply, Demand and Production Information*. Report republished from USGS data released in June, 2009 and January 2014.
- DROBNIAK A., MASTALERZ M., 2003. *Classification of Organic Matter in Source Rocks according to TSOP and ICCP System 2003*. Instytut Badań Geologicznych, Uniwersytet Indiana, Bloomington.
- DYNI J. R., 2006. *Geology and resources of some world oil-shale deposits*. US Department of The Interior, US Geological Survey.
- ESPITALIÉ, J., SENGAKAKADI, K. AND TRICHET, J., 1984. *Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis*. Organic Geochemistry 6: 365-382.
- FUCHTBAUER H., MULLER G., 1970. *Sedimente und Sedimentgestein*. Sedimentpetrologie II, Stuttgart (E. Schweizerbart): 729.
- GREEN S., 2013. *The Role of Stresses Versus Rock Fabric on Hydraulic Fractures. Geomechanics and Reservoir Characterization of Shales and Carbonates*. AAPG Geosciences Technology Workshop, Baltimore, Maryland, July 16-17, 2013.

- GREEN S., 2014. *The Role of Rock Fabric on Fracture Complexity and Height Growth*. Dhahran Geoscience Society Invited Presentation, Dhahran, Saudi Arabia, October 21, 2014.
- GATHOGO P., 2011. *Diagenetic Transformation of Tight Shales*. First Shale Science Conference Evolution of the mental picture of tight shales, March 28-29, 2011, Warszawa.
- GATHOGO P., 2012. *Quantitative Geology for Better Reservoir Characterisation and Completion Design*. Second Shale Science Conference "Developing the Mental Picture of Reservoir Quality and Completion Quality for Tight Shales", Maj 16-17 2012, Warszawa.
- JARVIE D. M., HILL R. J., RUBLE T. E., POLLASTRO, R.M., 2007. *Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment*. AAPG Bulletin 91(4): 475-499.
- JARVIE D. M., 2008. *Unconventional shale resource plays: shale-gas and shale-oil opportunities*. Fort Worth Business Press meeting.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi-znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN: 131-146.
- KONIECZNY A., KRZEMIŃSKA M., PAWŁOS W., KSIEŻNIAK K., 2014. *Rola i znaczenie węgla organicznego w ciągu produkcyjnym realizowanym w KGHM Polska Miedź S.A.* Proceedings of the Mineral Engineering Conference MEC 2014, Lutyński M., Suponik T.(ed.), September 15-18, 2014, Istebna, Poland.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KSIEŻNIAK K., KRZEMIŃSKA M., KASIŃSKA-PILUT K., PIWOWAR, P., 2015. *Badania wpływu gęstości zawiesiny flotacyjnej oraz prędkości obrotowej wirnika na wzbogacalność urobku w KGHM Polska Miedź S.A.* Cuprum: Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud (2): 87-96.
- KUCHA H., 1976. *Materia organiczna, Au, Ni, Co w utworach cechsztynu monokliny przedsudeckiej*. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kraków, 46/3: 363-416.
- KUCHA H., GLUSZEK A., 1983. *Zmienność okruszczowania Cu, Zn, Pb i Ag w złożu kopalni Lubin*. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego 53/1-4:143-168.
- KUCHA H., MAYER W., 1966. *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wyd. CBPM Cuprum Sp. z o.o., Lubin., 237-241.
- LELIŃSKI D., 2013. *True Value Added in Flotation*. Keynote at the Flotation'13 Conference, Cape Town, November 18-21, 2013.
- LEWAN M., 1978. *Laboratory classification of very fine grained sedimentary rocks*. Geology 6 (12): 745-748.
- MASTALERZ M., GLIKSON M., STANKIEWICZ A.B., VOLKOVA I.B., BUSTIN R.M., 2000. *Organic and mineral matter in a Precambrian shungite deposit from Karelia, Russia*. Organic matter and mineralisation: thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis. Springer Science & Business Media. M. Glikson and M. Mastalerz (ed.), Kluwer Academic Publishers: 102-119.
- MASTALERZ M., HOWER J. C., DROBNIAN A., MARDON S. M., LIS G., 2004. *From in-situ coal to fly ash: a study of coal mines and power plants from Indiana*. International Journal of Coal Geology 59(3): 171-192.
- MASTALERZ M., DROBNIAN A., SCHIMMELMANN A., 2009. *Changes in optical properties, chemistry, and micropore and mesopore characteristics of bituminous coal at the contact with dikes in the Illinois Basin*. International Journal of Coal Geology 77(3): 310-319.
- MASTALERZ M., DROBNIAN A., SOWDER K.H., HILL B. T., DAY J.M., 2010. *Coal of Indiana*. Indiana Geological Survey.
- MASTALERZ M., HE L., MELNICHENKO Y.B., RUPP J.A., 2012. *Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques*. Energy & Fuels 26(8): 5109-5120.
- NABBEFELD, B., GRICE, K., SCHIMMELMANN, A., SUMMONS, R. E., TROITZSCH, U. AND TWITCHETT, R. J., 2010. *A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks*. Organic Geochemistry 41(2): 78-87.
- NICHOLS G., WILLIAMS E., PAOLOLA C., 2008. *Sedimentary Processes, Environments and Basins*. Wiley-Blackwell, Chichester.

- NITTROUER C.A., AUSTIN J.A., FIELD M.E., KRAVITZ J.H., SYVITSKI J.P. WIBERG P.L., 2009. *Continental margin sedimentation: From sediment transport to sequence stratigraphy* (special publication 37 of the IAS), John Wiley & Sons.
- PETTIJOHN F.J., 1975. *Sedimentary Rocks Harper and Row*. New York vol. 3: 526.
- PICARD M.D., 1971. *Classification of fine-grained sedimentary rocks*. Jour. Sed. Petrol. 41: 179-195.
- POTTER P. E., MAYNARD J. B., PRYOR W.A., 1980. *Sedimentology of shale*. Springer New York: 1: 3-38.
- POLESIAK K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Skład ziarnowy łupka miedzionośnego w wyniku rozdrabniania chemicznego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław: 33-38
- POLLASTRO R.M., JARVIE D.M., HILL R.J., ADAMS C.W., 2007. *Geologic framework of the Mississippian Barnett Shale, Barnett-Paleozoic total petroleum system, Bend archFort Worth Basin, Texas*. AAPG Bulletin 91(4): 405-436.
- PTASZYŃSKA A., 2015. *The role of organic and mineral constituents in kerogen transformation ratio*. Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Department of Chemical Technology, dane niepublikowalne.
- RIPPEN D., LITKE R., BRUNS B., MAHLSTEDT N., 2013. *Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from lacustrine oil shales to gas shales*. Organic Geochemistry 63: 18-36.
- ROSS D.J., BUSTIN R.M., 2008. *Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation*. AAPG Bulletin 92(1): 87-125.
- ROSS D.J., BUSTIN R.M., 2009. *The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs*. Marine and Petroleum Geology 26(6): 916-927.
- SCHIEBER J., 2014. *Sequence Stratigraphy of Vaca Muerta*. Schlumberger Innovation Center, Unpublished report.
- SCHIMMELMANN A., LEWAN M.D., WINTSCH, R.P., 1999. *D/H isotope ratios of kerogen, bitumin, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63(22): 3751-3766.
- STRAPOC D., MASTALERZ M., SCHIMMELMANN A., DROBNIK A., HASENMUELLER N. R., 2010. *Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian–Mississippian), eastern Illinois Basin*. AAPG Bulletin. 94: 1713-1740.
- STANKIEWICZ A., IONKINA N., MOTHERWELL B., BENNETT B., WINT O., MASTALERZ M., 2015. *Kerogen Density Revisited—Lessons From the Duvernay Shale*. Unconventional Resources Technology Conference (URTEC), San Antonio, Texas, 20-22 July 2015: pp. 864-874.
- STODULSKI M., DRZYMAŁA J., 2014. *Densymetria łupka miedziowego*. Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław: 23 - 17.
- SUAREZ-RIVERA R., BEHRMANN L.A., GREEN S., BURGHARDT J., STANCHITS S., EDELMAN E., SURDI A., 2013. *Defining Three Regions Of Hydraulic Fracture Connectivity, In Unconventional Reservoirs, Help Designing Completions With Improved Long-term Productivity* . SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- SUAREZ-RIVERA R., 2011. *Heterogeneity and Anisotropy in Tight Shales*. First Shale Science Conference on Evolution of the mental picture of tight shales , March 28-29, 2011, Warszawa.
- SUAREZ-RIVERA R., BURGHARDT J., EDELMAN E., STANCHITS S., SURDI A., 2013. *Geomechanics Considerations for Hydraulic Fracture Productivity*. 47th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, American Rock Mechanics Association.
- SUAREZ-RIVERA R., BURGHARDT J., STANCHITS S., EDELMAN E., SURDI A., 2013. *Understanding the effect of rock fabric on fracture complexity for improving completion design and well performance*. IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference.
- SUAREZ-RIVERA R., DEENADAYALU C., CHERTOV M., HARTANTO R. N., GATHOGO P., KUNJIR R., 2011. *Improving Horizontal Completions on Heterogeneous Tight-Shales*. Canadian Unconventional Resources Conference, Society of Petroleum Engineers.

- VANDENBROUCKE M., LARGEAU C., 2007. *Kerogen origin, evolution and structure*. Organic Geochemistry 38(5): 719-833.
- WILLBERG D., 2011. *Rock-Fluid Interactions in Unconventional Rocks*. Second Shale Science Conference on Developing the Mental Picture of Reservoir Quality and Completion Quality for Tight Shales, May 16 -17 2012, Warszawa.
- WILLIAMS R., WILLBERG D., HANDWERGER D., EKART D., PETRIELLO J., SUAREZ-RIVERA R., 2014. *Advanced Core Analysis Methodologies Quantify and Characterize Prolific Liquid Hydrocarbon Quantities in the Vaca Muerta Shale*. SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, Society of Petroleum Engineers.
- TOURTELOT H. A., 1960. *Origin and use of the word "shale"*. American Journal of Science 258: 335-343.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2015. Mineral Commodity Summaries, Copper Resources; Summary Report as of 2014.
- WAY D., 1973. *Terrain Analysis: A Guide to Site Selection Using Aerial Photographic Interpretation*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg.
- ZARUDZKA E., 2010. *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.

Analiza termiczna łupka miedzionośnego

Aleksandra Szwaja, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ temperatury na zmianę masy po spaleniu łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM-u. Na podstawie przeglądu literatury opracowano zestawienie możliwych reakcji zachodzących podczas spalania łupka miedzionośnego. Podjęto również próbę znalezienia zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy w łupku miedzionośnym. W wyniki przeprowadzonych badań nie wykazano wyraźnej zależności pomiędzy tymi parametrami.

WPROWADZENIE

Siarczkowe rudy miedzi występują w Polsce na terenie niecki północnosudeckiej oraz monokliny przedsudeckiej. Zasoby przemysłowe skupione są głównie w złożu lubińsko-głogowskim na obszarze monokliny przedsudeckiej. Osady te powstały w dolnym cechszynie i zalegają w formie stratoidalnej. Rudy te eksploatowane są przez KGHM Polska Miedź S.A, która znajduje się w czołówce światowej produkcji miedzi oraz srebra. W skład ciągu technologicznego wchodzi Zakłady Górnicze Lubin, Polkowice-Sieroszowice i Rudna, a także Oddział Zakłady Wzbogacania Rudy oraz Huty.

Do Zakładów Wzbogacania Rudy trafia nadawa, w której zawartość miedzi wynosi około 1% (Spalińska, 2007). W zakładach tych wzbogacanie opiera się na procesach flotacyjnych. W skład nadawy wchodzi utwory węglanowe, piaskowcowe, a także łupkowe. Ostatnie z nich charakteryzują się najwyższą zawartością miedzi. Jednocześnie są materiałem, który w stosunku do innych odmian litologicznych najgorzej ulega wzbogacaniu. Przyczyną tego zjawiska jest wysoka zawartość węgla organicznego. Ponadto składnik ten utrudnia procesy hutnicze.

W rudach łupkowych podstawowymi składnikami są minerały ilaste (zawartość do 45%), węglany (przeważnie dolomit, ~40%), substancje organiczne (~6,9%) oraz kwarc (~3,5%) (Bakalarz, 2014). Zmiany w proporcjach między głównymi składnikami w łupku zdeterminowały jego podział. Wyróżnia się łupki ilasto organiczne (tzw. smoliste), ilasto dolomityczne, dolomityczne oraz ilasto-dolomityczne z laminatami parzystymi.

Składnikami użytecznymi we wszystkich odmianach litologicznych omawianych złóż monokliny przedsudeckiej są miedź i srebro. Minerały kruszcowe w łupkach występują w postaci drobno rozproszonej, tworząc czasami cienkie żyłki, nieciągłe skupienia smugowe lub niewielkie skupienia gniazdkowe (Nieć, 1997). Okruszczowanie minerałami miedzi w złożach LGOM reprezentowane jest głównie przez chalkozyn, bornit, kowelin oraz chalkopiryt. Ruda łupkowa, w stosunku do pozostałych odmian, charakteryzuje się najwyższą zawartością miedzi oraz metali towarzyszących takich jak Zn, Pb, Ag, Ni, Co, V, Mo. Średnia zawartość miedzi sięga kilkunastu procent, jednak zazwyczaj wynosi około 8% (Kucha i Mayer, 2007).

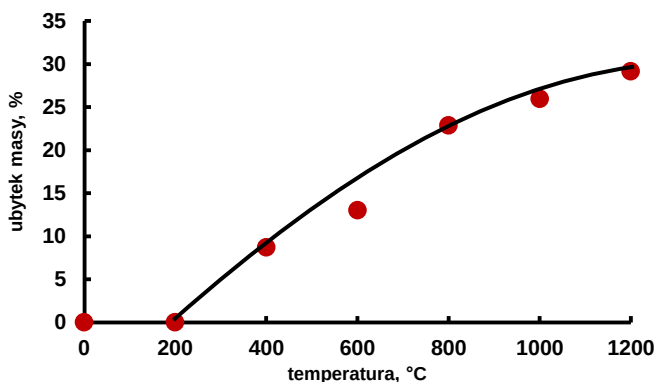
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badania wykorzystano łupkę miedzionośną o uziarnieniu od 0,1 do 0,2 mm. W celu analizy ubytku masy wcześniej wyprażone tygły (do tzw. stałej masy) ważono z dokładnością do 0,0001 g. Następnie w każdym z nich umieszczono około 1 g wcześniej rozdrobnionego łupka. Tygły wraz z naważkami wkładano do pieca muflowego nagrzanego do odpowiedniej temperatury. Proces spalania trwał 3 godziny. Po tym czasie próbki przekładano do eksykatora. Po ich całkowitym ostudzeniu tygły wraz z łupkiem ważono w celu określenia zawartości popiołu i substancji palnej. Proces spalania przeprowadzono w różnych temperaturach tj. 200, 400, 600, 800, 1 000 oraz 1 200 °C. Dla każdej temperatury badanie zostało przeprowadzone na trzech próbkach łupka, a ubytek masy przedstawiony został jako średnia wartość procentowa z każdego badania.

Zależność zawartości węgla organicznego i substancji palnej przeprowadzono dla próbek łupka A i M różniących się od siebie miejscem pobrania, zawartością węgla organicznego oraz rozmiarem ziarn. Skład chemiczny i mineralogiczny badanych próbek łupka A i M został opisany w pracy Bakalarz (2014). W wcześniej wyprażonych, do stałej masy, tygłach umieszczono około 1 g każdej badanej frakcji łupka miedzionośnego. Tygły wraz z naważkami wkładano do pieca muflowego nagrzanego do temperatury 300 °C. Po jego zamknięciu zwiększano temperaturę do 800 °C. W momencie jej osiągnięcia odmierzano czas 3 godzin, po których wyłączano piec, a próbki przekładano do eksykatora. Po ich całkowitym ostudzeniu tygły z naważkami łupka zważano. Badanie dla każdej z frakcji wykonywane było dla trzech próbek łupka, a ubytek jego masy przedstawiony został jako średnia wartość procentowa z każdego badania.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1. przedstawia wpływ wzrostu temperatury na masy w próbce łupka A. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta zmniejsza się ilość popiołu. W temperaturach 1 000 oraz 1 200 °C zaobserwowano zmiany wizualne pozostałości po spalaniu. Zmiany te spowodowane były końcowym przemianom siarczków do siarczanów (zielone zabarwienie pozostałości) oraz stopieniem miedzi w temperaturze 1 085 °C (pozostałości niemożliwe do usunięcia z tygielka).



Rysunek 1.
Ubytek masy łupka A w zależności od temperatury prażenia

W celu przeprowadzenia analizy termicznej łupka miedzionośnego wykorzystano informacje z badań czystych minerałów wchodzących w jego skład. W tabeli 2. przedstawiono możliwe reakcje zachodzące podczas przemian minerałów wchodzących w skład badanego łupka miedzionośnego. Rysunki od 2. do 5. przedstawiają możliwe reakcje zachodzące podczas spalania badanych próbek łupka miedzionośnego w danych grupach minerałów.

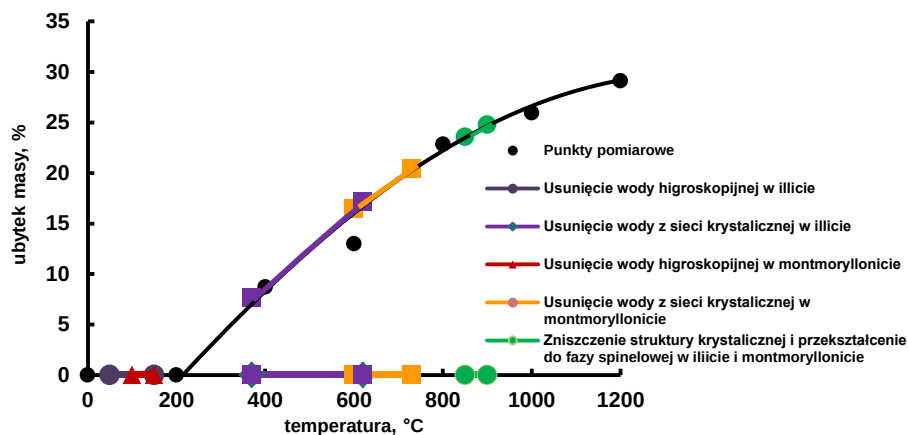
Tabela 2.
Analiza termiczna wybranych minerałów

Minerał	Autor i rok badań	Temperatura	Reakcje
Illit	O’Gorman i Walker Jr., 1973	50-150°C	Odparowanie higroskopijnej wilgoci
		370-620°C	Usunięcie wody z siatki krystalicznej
		850-900°C	Zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinelowej
Montmorylonit	O’Gorman i Walker Jr., 1973	100-150°C	Odparowanie higroskopijnej wilgoci
		600-730°C	Usunięcie wody z siatki krystalicznej
		850-900°C	Zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinelowej
Dolomit	Gunasekaran i Anbalagan, 2007	100-120°C	Utrata wody chemicznie związanej
		772°C	Przemiana w kalcyt
		834°C	Rozkład kalcytu do dwutlenku węgla
Kalcyt	Földvári, 2011	>900°C	Dysocjacja do CaO i CO ₂
Kwarc	Kowalski, 2004	573°C	Przemiana polimorficzna β-kwarcu do α-kwarcu
Chalkozyn	Živković i in. 2005	300-460°C	Utlenianie Cu ₂ S do CuSO ₄
Kowelin	Živković i in. 2005	280-475°C	Utlenianie CuS do Cu ₂ O
Chalkopiryt	Aneesuddin i in., 1983	360°C	Utlenianie
Bituminy	Huston i Studie, 1981	300°C	Całkowite utlenienie węgla
		350-600°C	Spalenie węgla do dwutlenku węgla

Głównym składnikiem łupka miedzionośnego są skały ilaste. Wśród nich dominuje illit, a obok niego występuje także montmorylonit oraz chloryt (Rydzewski i Śliwiński, 2007). Badania nad illitem wykazują, że w trakcie jego ogrzewania w temperaturze od 50-150 °C zachodzi pierwsza przemiana endotermiczna, podczas której zostaje całkowicie odparowana jego higroskopijna wilgoć. Kolejne gwałtowne spadki masy następują w temperaturach 370-620 i 850-900 °C. Pierwszy z nich związany jest z usunięciem wody z siatki krystalicznej, natomiast drugi z całkowitym zniszczeniem struktury minerału. W ostatnim z wspomnianych przedziałów temperatury zachodzi także przemiana egzotermiczna, w której dochodzi do transformacji fazy minerału do fazy spinelowej (O’Gorman i Walker Jr., 1973).

Drugim ważnym minerałem wchodzącym w skład minerałów ilastych w łupkach miedzionośnych jest montmorylonit. Odparowanie wody higroskopijnej następuje w temperaturze 100-150 °C, natomiast w 600-730 °C następuje całkowite usunięcie wody z sieci krystalicznej. Zniszczenie sieci krystalicznej zachodzi w temperaturach od 850 do 900 °C wraz z transformacją fazy na spinową (O’Gorman i Walker Jr., 1973).

Na rysunku 2. przedstawiono reakcje, do których mogło dojść podczas spalania minerałów ilastych w łupku miedzionośnym. Wykres pokazuje, że przebieg reakcji pod wpływem wzrastającej temperatury w illicie jest podobny do przemian zachodzących w montmorylonicie. Początkowe zmiany następują jednak w niższych przedziałach temperaturowych, natomiast całkowite zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinowej w obu przypadkach zachodzi w temperaturach od 850-900 °C.



Rysunek 2.
Charakterystyczne przedziały temperaturowe podczas prażenia dla skał ilastych

Grupa minerałów węglanowych w łupkach miedzionośnych reprezentowana jest w największej mierze przez dolomity. Analiza termiczna wykonana przez Gunasekara i Anbalagana (2007) pokazała, że minerał ten charakteryzują dwa piki w temperaturach 772,6 oraz 834°C. Pierwszy z nich związany jest z rozkładem struktury dolomitu wskazujący na uwalnianie dwutlenku węgla od jonu węglanowego związanego z magnezem. W wyniku tego procesu tworzy się kalcyt oraz tlenek magnezu. Pik w temperaturze 834 °C związany jest z rozkładem kalcytu do dwutlenku węgla. Obserwuje się spadki masy próbki w temperaturach poniżej 600 °C oraz między 600 a 850 °C. Utrata masy w temperaturze 100-120 °C może być przypisana do utraty wody chemicznie związanej (Gunasekaran i Anbalagan, 2007).

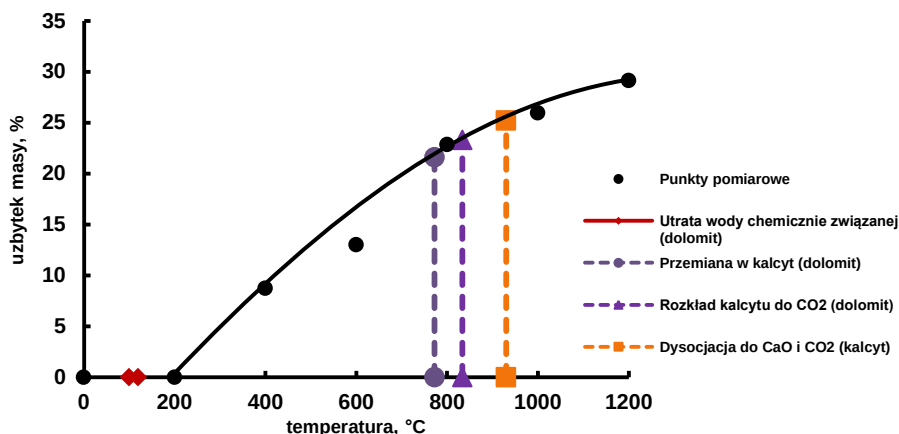
W wyniku analiz literatury na temat kalcytu (CaCO_3) można wywnioskować, że główną reakcją zachodzącą podczas jego ogrzewania jest jego dysocjacja do CaO i CO_2 w temperaturze powyżej 900 °C (Földvári, 2011).

Rysunek 3. przedstawia wykres zależności zawartości substancji palnej w zależności od temperatury z uwzględnieniem reakcji zachodzących w skałach węglanowych. Wynika z niego, że w analizach termicznych dla dolomitu powinny wystąpić dwa charakterystyczne piki związane z jego przemianą w kalcyt, a następnie jego rozkładu do dwutlenku węgla. Próbkę kalcytową powinien charakteryzować jeden wyraźny pik w temperaturach powyżej 900°C związany z rozpadem do tlenku wapnia oraz dwutlenku węgla.

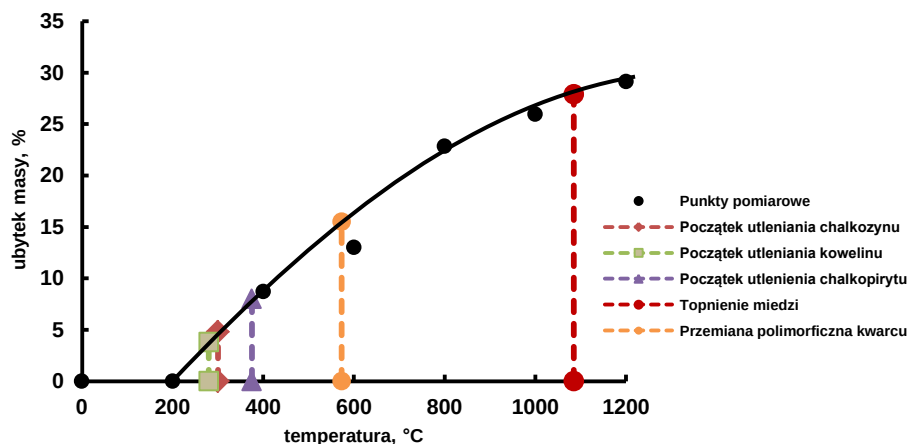
Minerały krzemionki w łupku miedzionośnym reprezentowane są przez kwarc. Charakterystyczną cechą kwarcu jest zachodzenie przemian polimorficznych w wyniku podwyższania temperatury próbki. W wyniku reakcji endotermicznej w temperaturze 573°C kwarc przechodzi z postaci heksagonalnej (β -kwarc) do postaci o układzie trygonalnym (α -kwarc). Jest to przemiana izomorficzna zachodząca z dużą łatwością i szybkością. Taka przemiana polimorficzna prowadzi do zmian położenia części atomów lub jonów względem siebie, bez zrywania silnych wiązań. Proces ten jest odwracalny (Kowalski, 2004). Przemiana polimorficzna zachodząca w kwarcu nie wpływa znacząco na spadki masy w badanej próbce.

Badania termoanalityczne minerałów siarczkowych miedzi skupiają się głównie na procesach utleniania, do którego w przypadku siarczków dochodzi już w stosunkowo niskich temperaturach. Rysunek 4. przedstawia charakterystyczne punkty podczas utleniania siarczków miedzi i żelaza, miedzi oraz kwarcu w badanym łupku miedzionośnym. Siarczki miedzi ulegną

szybciej utlenianiu niż siarczki miedzi i żelaza. Kowelin zaczyna się utleniać w temperaturze 280 °C, chalkozyn w 300 °C, a jako ostatni w temperaturze 330°C chalkopiryt. Miedź zawarta w tych siarczках zostanie stopiona w temperaturze 1085°C.

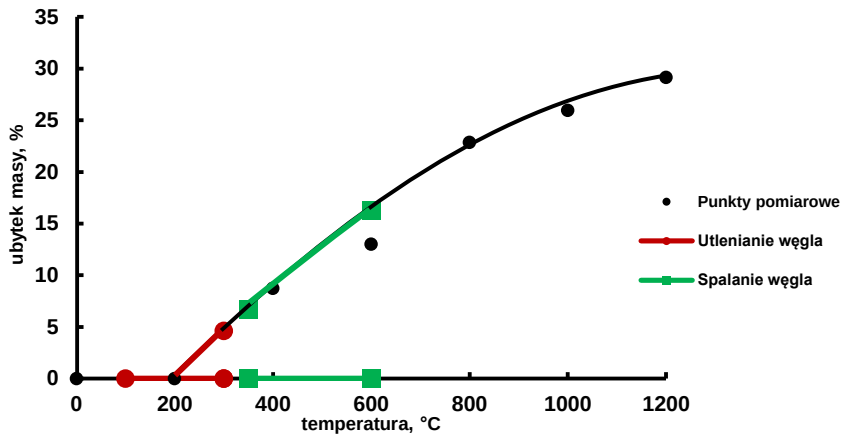


Rysunek 3.
Charakterystyczne punkty podczas prażenia dla skał węglanowych



Rysunek 4.
Charakterystyczne punkty podczas prażenia dla siarczków, miedzi oraz kwarcu

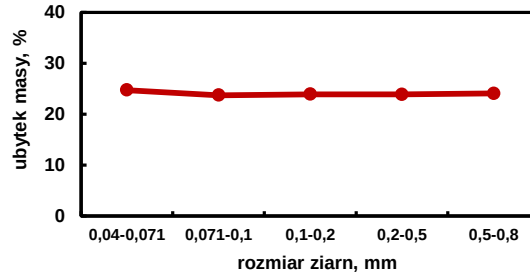
Istotnym składnikiem w łupkach miedzionośnych jest węgiel organiczny. Występuje on w postaci bituminów i kerogentów, których głównym macerałem jest liptynit. Wyniki analiz termicznych dla bituminów wykazują dwa charakterystyczne piki temperaturowe. Pierwszy z nich występuje w temperaturze około 300 °C, a drugi, zdecydowanie wyraźniejszy pik, pojawia się w przedziale od 350 do 600 °C. Odpowiada on spalaniu węgla do dwutlenku węgla. Reakcji tej towarzyszy gwałtowny spadek masy (Huston, Studier, 1981). Na rysunku 5. przedstawiono charakterystyczne przedziały temperaturowe spalania węgla organicznego zawartego w łupku miedzionośnym.



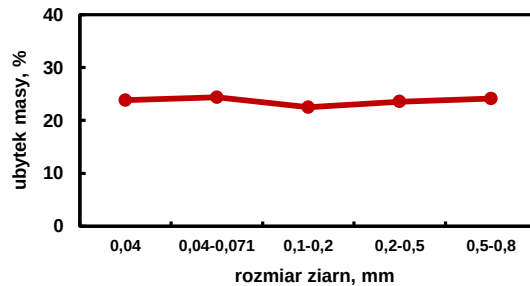
Rysunek 5.

Charakterystyczne przedziały temperaturowe podczas prażenia dla węgla organicznego na przykładzie bituminów

W pracy podjęto również próbę wyznaczenia zależności pomiędzy rozmiarem ziarn, zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy podczas prażenia łupka miedzionośnego. Na podstawie otrzymanych danych można jednoznacznie stwierdzić, że niezależnie od typu łupka, nie istnieje zależność pomiędzy rozmiarem ziarn a ubytkiem masy podczas spalania (rys. 6a i 6b)



(a)



(b)

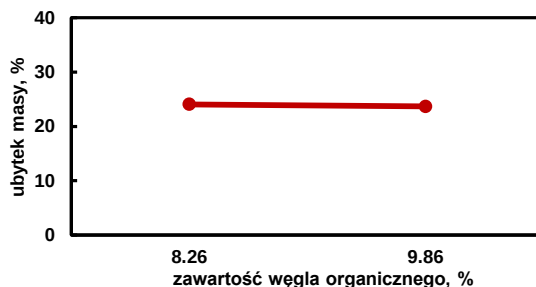
Rysunek 6.

Zawartość substancji palnej po prażeniu łupka w temp. 800 °C łupka A (a) i M (b) w zależności od rozmiaru ziarn

Łupek A oraz łupek M różniły się od siebie miejscem pobrania, a także nieznacznie zawartością węgla organicznego oraz miedzi. Przedstawiono to w tabeli 2. Badania na łupkach wykazują, że zawartość miedzi Cu nie jest skorelowana z całkowitą zawartością węgla organicznego C_{org} (Kucha i Mayer, 2007). Rysunek 7. przedstawia wyniki badania zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy. Niewielkie różnice prowadzą do wniosku, że dla łupków miedzionośnych nie występuje zależność pomiędzy tymi parametrami. Prażenie łupka miedzionośnego mogłoby być badaniem wykorzystywanym do oznaczenia substancji organicznej. Powinno być jednak przeprowadzanie w temperaturach poniżej przemian węglanowych. Dla łupków temperatura ta równa jest 600 °C, w której spalaniu ulega węgiel organiczny.

Tabela 2.
Parametry badanych próbek.

Łupek	Miejsce pobrania	Cu, %	C_{org} , %	Zawartość substancji palnej, %
A	ZG Rudna	6,28	9,86	24,07
M	ZG Polkowice-Sieroszowice	7,11	8,26	23,66



Rysunek 7.
Zawartość popiołu w łupku A i M

WNIOSKI

W pracy dokonano analizy termicznej dwóch różnych próbek łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupki A i M różniły się miejscem pobrania, a także nieznacznie zawartością miedzi i węgla organicznego. Analiza termiczna wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury masa próbki maleje w wyniku spalania oraz rozkładu węglanów.

Dodatkowo podjęto próbę wyznaczenia zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy w wyniku prażenia. Badania wykazały, że niezależnie od miejsca pobrania, stopnia rozdrobnienia, a także zawartością C_{org} w łupku jak również straty masy w wyniku prażenia nie zmieniają się o znacznym stopniu. Oznaczenie zawartości węgla organicznego poprzez prażenie łupka będzie metodą obciążoną dużym błędem, co prowadzi do błędnego opracowania bilansu wzbogacania.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej A. Szwaji pt. „Analiza termiczna łupka miedzionośnego”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia Narodowego Centrum Nauki 2012/07/D/ST8/02622.

LITERATURA

- ANESUDDIN M., CHAR P.N., RAZA HUSSAIN M., SAXENA E.R., 1983. *Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India*. Journal of Thermal Analysis, Vol. 26, 205-216.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny red. Dzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), 13-18.
- FÖLDVÁRI M., 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Volume 213, Budapest.
- GUNASEKARAN D., ANBALAGAN G., 2007. *Thermal decomposition of natural dolomite*. Bullerin of Materials Science, Vol. 30, Issue 4, 339-344.
- HUSTON J. L., STUDIER M. H., 1981. *Aromaticities of variousncoals coals measured by reaction with fluorine and TGA-DTA studies of the reaction products*, Fuel, Vol. 60, Issue 12, 1149-1152.
- KOWALSKI J. S., 2004. *Przemiany temperaturowe kwarcu zjawiskiem wpływającym na powstawanie powierzchniowych wad odlewów*. Archiwum Odlewnictwa, R. 4, nr 13, 133-138.
- KUCHA H., MAYER W., 2007. *Geochemia*. w: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Piestrzyński A. i in. (red.), Lubin, 237-251.
- NIEĆ M., 1997. *Złoża rud miedzi i srebra*. W: Surowce mineralne Polski, Ney, R., (red.), Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 11-43.
- O'GORMAN J.V., WALKER JR. P. L., 1973. *Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals*. Fuel 52(1), 71-79.
- RYDZEWSKI A., ŚLIWIŃSKI W., 2007. *Litologia skał złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Piestrzyński A. i in. (red.), Lubin.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.*, w: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Lubin.
- ŽIVKOVIĆ Ž., ŠTRBAC N., ŽIVKOVIĆ D., VELINOVSKI V., MIHAJLOVIĆ I., 2005, *Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process*. w: Journal of Thermal Analyses and Calorimetry, Vol. 79, 715-720.

Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego przy różnym pH. Doświadczenia dla rozcieńczonej zawiesiny ciała stałego prowadzono z wykorzystaniem aparatu umożliwiającego skanowanie próbki i rejestrację światła przechodzącego oraz światła wstecznie rozproszonego na całej wysokości naczynia. Dedykowane oprogramowanie umożliwiło wyliczenie współczynnika niestabilności (TSI). Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny dla wartości pH poniżej naturalnego, tj. pH ok. 8,5. Badania potencjału dzeta łupka miedzionośnego potwierdzają zmniejszenie wartości potencjału wraz z obniżaniem pH roztworu, co powoduje koagulację oraz destabilizację zawiesiny. Wyższa wartość TSI przy pH powyżej 12 jest następstwem wytrącania wodorotlenków. Wykazano, że wzrost siły jonowej roztworu regulowanej NaCl powodował również zmniejszenie stabilności zawiesiny.

WPROWADZENIE

W szczególnym przypadku układu dyspersyjnego, jakim jest zawiesina mineralna, na cząstkę ciała stałego zawieszoną w wodzie działają siły grawitacji, wyporu i oporu ośrodka. Im mniejsza jest średnica cząstek, tym bardziej znaczące stają się oddziaływania międzycząstkowe (koloidalne), a ich wielkość i jakość zależą w dużej mierze od właściwości powierzchniowych ciała stałego. Bardzo drobne cząstki nie podlegają już siłom grawitacji, ale ruchom Browna. W zawiesinach ziaren rozmiaru kilkunastu mikrometrów na cząstki działają zarówno siły grawitacji, jak i dyfuzyjne ruchy Browna. Zachowanie zawiesiny zależy również od właściwości roztworu wodnego, pH czy też stężenia obecnych jonów (Drzymała, 2009).

Oddziaływania międzycząstkowe można podzielić na trzy główne rodzaje: elektrostatyczne (podwójnej warstwy elektrycznej), dyspersyjne (Londona-van der Waalsa) i steryczne (wynikające z obecności np. polimeru czy surfaktantu). Według teorii DLVO o koagulacji decyduje bilans tych oddziaływań między cząstkami podczas ich zbliżenia. Na krzywej sumarycznych oddziaływań (zależność energii od odległości między cząstkami), będącą wynikiem obliczeń procesu koagulacji zgodnie z teorią DLVO, pojawia się bariera energetyczna oraz pierwsze i drugie minimum (Drzymała, 2009). Koagulacja może być procesem odwracalnym, jeśli zachodzi w drugim minimum, lub nieodwracalnym, jeśli zachodzi w pierwszym minimum energetycznym (Derjaguin, 1989).

Stabilność zawiesin można regulować przez zmianę pH roztworu i dodanie elektrolitu. Również obecność innych molekuł, takich jak hydrolizujące kationy, surfaktanty czy polimery a także precipitaty mogą wpływać na stabilność układu (Drzymała, 2009).

Można w pewnym stopniu przewidywać stabilność cząstek ciała stałego w wodzie, znając tak zwany potencjał dzeta, który jest pewnym przybliżeniem potencjału powierzchniowego wynikającego z obecności ładunku na powierzchni i tworzącej się podwójnej warstwy

elektrycznej. Zależy on silnie od pH oraz stężenia elektrolitu. Wartość potencjału dzeta (powyżej ± 50 mV) gwarantuje stabilność zawiesiny. Częstki z małym potencjałem dzeta (± 10 mV) tworzą niestabilne zawiesiny. Wartość pH, przy której potencjał dzeta jest równy zero nazywa się punktem izoelektrycznym, w okolicach tej wartości pH zawiesina jest niestabilna (Kosmulski, 2001).

Jest wiele technik badań stabilności zawiesin. Mogą to być metody wizualne lub analityczne z wykorzystaniem urządzeń, które są bardziej dokładne i wiarygodne. Jedną z tych technik jest wykorzystanie światła i oświetlanie nim próbek. Właśnie ta metoda z pomiarem światła wielokrotnie rozproszonego na cząstkach oraz przechodzącego przez próbkę jest wykorzystana w aparacie TurbiscanLAB (Formulation).

Celem pracy było zbadanie stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od pH zawiesiny oraz stężenia elektrolitu. W pracy wyznaczono również tak zwany współczynnik stabilności TSI oraz zmierzono potencjał dzeta cząstek łupka w różnym zakresie pH.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto oddzielonej na mokro, a następnie wysuszonej frakcji $-40\ \mu\text{m}$ łupka miedzionośnego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła $16,5\ \mu\text{m}$, a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio $3,2$ i $45,5\ \mu\text{m}$. Analiza mineralogiczna wykazała w składzie łupka przeważający udział glinokrzemianów, dolomitu i kwarcu, a także minerały siarczkowe, głównie bornit (Bakalarz, 2012).

Działanie aparatu TurbiscanLAB opiera się na zasadzie wielokrotnego rozproszenia światła (MLS). Dioda emitująca wiązkę światła o długości fali $\lambda=880\ \text{nm}$, przechodzi przez celkę pomiarową na całej wysokości próbki. Podczas ustalonego na 15 minut programu, skanowanie próbki wykonywane były co 30 sekund. Program Turbisoft 2.0.0.33 tworzy wykresy procentowego udziału światła wstecznie odbitego BS (Backscattering) i przechodzącego T (Transmission) w funkcji wysokości fiolki (Bongono, 2010). Na podstawie danych zarejestrowanych w trakcie pomiaru, oprogramowanie również może wyświetlić kinetykę destabilizacji pomiarów zawartych w bieżącym pliku. Jest to najszybszy sposób porównania szeregu próbek między sobą. Kinetyki te otrzymuje się w oparciu o poniższe równanie porównujące wszystkie skany danego pomiaru do pierwszego na wybranej wysokości h dzieląc je przez całkowitą wysokość H , co daje tzw. współczynnik niestabilności TSI (ang. *Turbiscan Stability Index*) (Instrukcja TurbiscanLAB, 2013):

$$\text{TSI} = \sum_i \frac{\sum_h |\text{scan}_i(h) - \text{scan}_{i-1}(h)|}{H}. \quad (1)$$

W celu pozbycia się szumu pomiaru, oprogramowanie automatycznie wybiera najbardziej znaczące zmiany (do 12) i dopasowuje wielomianową krzywą do trajektorii zmiany stabilności próbki. Dla TSI globalnego nie trzeba nic definiować w programie. Obliczenie jest wykonane bezpośrednio w strefie pomiędzy dnem celki i meniskiem, czyli w obszarze całej próbki. Menisk jest wykrywany automatycznie, można też zmienić jego położenie ręcznie. TSI może przyjmować wartości od 0 do 100 (Wiśniewska i in., 2013). Im większy jest TSI tym większe zmiany zachodzą w próbce, a co za tym idzie większa niestabilność układu. Tak więc TSI czasami nazywany jest współczynnikiem niestabilności (Polowczyk, 2015).

W specjalnych szklanych celkach z zakrętką przygotowano kilka zawiesin łupka miedzionośnego ($0,4\ \text{g}$ w $20\ \text{cm}^3$ wody dejonizowanej), następnie wyregulowano pH

w zakresie 4-12 przy użyciu roztworu NaOH lub HCl. Po zamieszaniu przez kilkakrotne obrócenie celki każdą z nich wstawiano do aparatu TurbiscanLAB i skanowano przez 15 minut. W kolejnej serii przygotowano zawiesiny łupka w 10^{-3} do 10^{-1} M roztworach NaCl i również skanowano je w aparacie TurbiscanLAB przez 15 minut.

Potencjał dzeta cząstek zawiesiny łupka zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Zasada działania urządzenia opiera się na obserwacji ruchu naładowanych cząstek w przyłożonym polu elektrycznym. W układzie tzw. mikroelektroforezy celka pomiarowa zaopatrzona jest na końcach w elektrody, do których przykładają się napięcie, a cząstki podążają w kierunku elektrod o przeciwnym znaku. Prędkość cząstek zależy od natężenia pola elektrycznego lub różnicy potencjałów oraz stałej dielektrycznej, lepkości cieczy i potencjału dzeta. Prędkość cząstek w jednorodnym polu elektrycznym zwana jest ruchliwością elektroforetyczną i powiązana jest z potencjałem dzeta równaniem Smoluchowskiego. W technologii tej używa się lasera i przetworników sygnału. Wiązka lasera przechodzi przez celkę i oświetla cząstki, na których się rozprasza, a sygnał z fotopowielacza trafia do korelatora. Wyznaczona funkcja korelacji pozwala na wyliczenie intensywności, z której następnie wyliczana jest ruchliwość i dalej potencjał dzeta (Instrukcja Zetasizer, 2000).

Około 2 cm³ rozcieńczonej zawiesiny łupka o zadanym pH i sile jonowej wstrzykiwano do kapilarnej celki pomiarowej aparatu i w specjalnie dedykowanym programie PCS version 1.5 włączano pomiar. Wartość potencjału dzeta określano na podstawie pięciu pomiarów i wyliczano również odchylenie.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Kinetykę niestabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od pH pokazano na rys. 1. Zmianę wyraża współczynnik destabilizacji TSI liczony na podstawie sygnału światła przechodzącego i wstecznie rozproszonego na całej wysokości próbki. Z kolei na rys. 2. przedstawiono wartości TSI dla zawiesin po 15 minutach od rozpoczęcia pomiaru. Warto wspomnieć, że pH naturalne zawiesiny, tj. zaraz po dodaniu wysuszonego wcześniej łupka do wody dejonizowanej, wynosiło ok. 8,6. Zwiększenie pH realizowano przez dodanie niewielkiej ilości roztworu NaOH, a obniżenie pH przez dodanie HCl. Z uwagi na skład łupka, który jest mieszaniną poliminerálną, obniżenie pH poniżej neutralnego było dość trudne z uwagi na roztwarzanie węglanów. Poza tym, pH zawiesin zmierzone na drugi dzień różniło się od zadanego, tj. wzrosło albo zmalało w kierunku pH naturalnego.

Obniżenie pH zawiesiny w stosunku do pH naturalnego (ok. 8.6) powodowało destabilizację zawiesiny (zwiększenie TSI). Zwiększenie pH nieznacznie zwiększało niestabilność, aż do pH 12.

Kinetykę destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od siły jonowej roztworu pokazano na rys. 3. Z kolei na rys. 4. przedstawiono wartości TSI dla zawiesin łupka w zależności od rosnącej siły jonowej po 15 minutach od rozpoczęcia pomiaru.

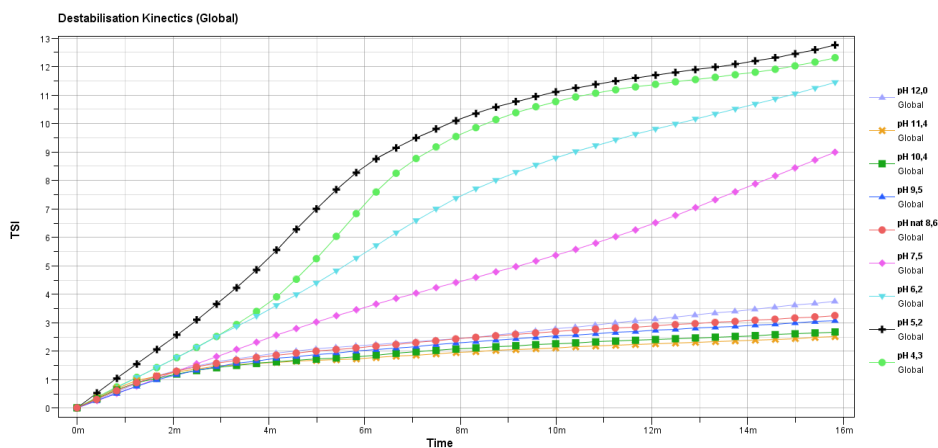
Przy sile jonowej 10^{-3} M NaCl stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego praktycznie nie zmieniła się i TSI pozostało na poziomie ok. 3,5. Zwiększenie siły jonowej spowodowało zwiększenie TSI po 15 minutach do 8,5 i 10,5 odpowiednio dla 10^{-2} i 10^{-2} M NaCl, a co za tym idzie niestabilność zawiesiny.

Kruszak i Drzymała (2014) również badali koagulację drobnej frakcji łupka miedzionośnego. Otrzymali oni największe szybkości opadania granicy mętności w niskich oraz wysokich pH zawiesin. Tłumaczyli to położeniem punktu izoelektrycznego w niskim pH, w okolicy którego następuje najszybsza koagulacja zawiesin, oraz obniżeniem ładunku na granicy między powierzchnią łupka i wodą w wyniku wytrącania wodorotlenków przy

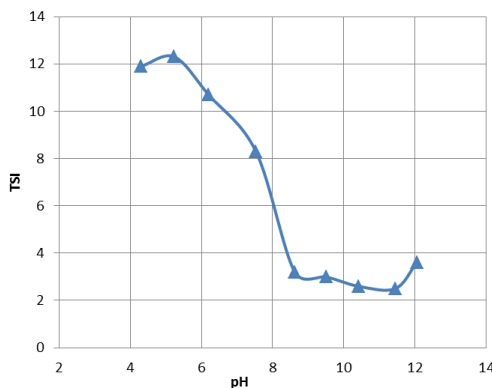
wysokich pH. Podobną zależność prędkości opadania granicy mętności od pH, ale w wodzie technologicznej, opisał Michalski (2016).

Warto zauważyć, że przebieg kinetyki destabilizacji zawiesiny łupka w zależności od pH i siły jonowej roztworu wskazuje na koagulację, która jest odwracalna, jeśli np. zawiesina zostanie intensywnie wymieszana, jak to miało miejsce przed pomiarem w aparacie Turbiscan. Przez pierwsze minuty wszystkie krzywe kinetyki destabilizacji praktycznie pokrywają się. Dopiero po pewnym czasie, kiedy cząstki ulegną ponownemu połączeniu w wyniku koagulacji (w niskim pH lub wysokiej sile jonowej) obserwowany jest wzrost TSI, czyli niestabilności zawiesiny. Porównując krzywe kinetyki destabilizacji wynikającej z koagulacji oraz jako następstwo efektywnej flokulacji opisanej w pracy Polowczyk (2016b) widać różnicę przebiegów właśnie w pierwszych minutach pomiaru. Również koagulacja hydrofobowa, jako skutek agregacji wywołanej adsorpcją surfaktantów przebiega inaczej (Polowczyk, 2016c).

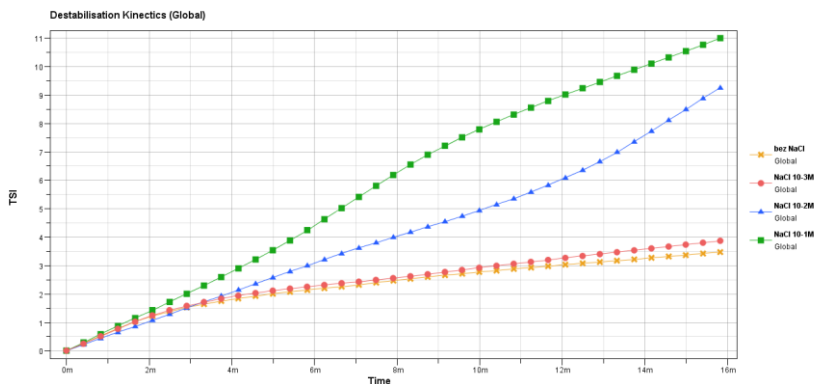
Potencjał dzeta łupka miedzionośnego zmierzono w zależności od pH zawiesiny w wodzie dejonizowanej. Wyniki pokazano na rys. 5.



Rysunek 1.
Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od pH

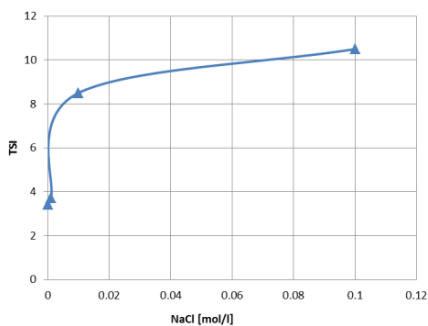


Rysunek 2.
Współczynnik destabilizacji zawiesiny (TSI) łupka miedzionośnego w zależności od pH



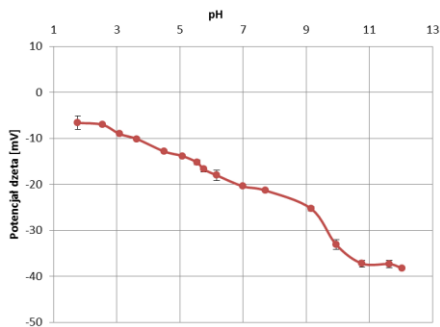
Rysunek 3.

Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od siły jonowej



Rysunek 4.

Współczynnik destabilizacji zawiesiny (TSI) łupka miedzionośnego w zależności od siły jonowej



Rysunek 5.

Potencjał dzeta łupka miedzionośnego w zależności od pH

Łupek jest mieszaniną polimineralną. Jego główny składnik to glinokrzemiany, węglany (głównie dolomit) i krzemionka, ale również minerały siarczkowe i pewna ilość skaleni i kalcytu. Tak więc zmierzony potencjał jest w pewnym stopniu wartością wypadkową. Przebieg zmian potencjału dzeta łupka ze zmianą pH pokrywa się mniej więcej co do wartości z wynikami otrzymanymi przez Penga i Drzymałę (2014) do pH ok. 5. Jednak dla niższych

wartości pH nie otrzymano wartości dodatnich potencjału i nie zlokalizowano punktu izoelektrycznego, który autorzy wyznaczyli na pH iep 3.5. Może być to związane ze sposobem przygotowania zawiesiny. Autorzy używali łupka niesuszonego. W niniejszych badaniach użyto wysuszonego łupka i następnie zdyspergowanego w wodzie.

WNIOSKI

Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny łupka miedzionośnego dla wartości pH poniżej naturalnego. Badania potencjału dzeta łupka miedzionośnego potwierdzają zmniejszenie wartości potencjału wraz z obniżaniem pH roztworu, co powoduje koagulację oraz destabilizację zawiesiny. Wyższa wartość TSI w środowisku silnie alkalicznym jest następstwem wytrącania wodorotlenków w pH powyżej 12. Wzrost siły jonowej roztworu (NaCl) powodował również zmniejszenie stabilności zawiesiny. Jest to wynikiem kompresji podwójnej warstwy elektrycznej.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2012. *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji minerałów siarczkowych*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- BONGONO J., AZEMA N., JOHANNET A., GAUDON P., 2011. *Determination of the characteristics of agglomerates in aqueous suspensions using nonlinear optimization*. Powder Technol. 208, 271-274.
- DERJAGUIN B.V., 1989. *Theory of stability of colloids and thin films*. Consultants Bureau, New York.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 392-444.
- INSTRUKCJA TURBISCANLAB, 2013. *Instrukcja użytkowania urządzenia oraz programu TurbiSoft 2.0.0.33*, grudzień 2013, Formulacion SA, L'Union, Francja.
- INSTRUKCJA ZETASIZER, 2000. *Instrukcja użytkowania urządzenia Zetasizer 2000/3000 oraz programu PCS v.1.5*, maj 2000, Malvern Instruments Ltd., Malvern, Wielka Brytania.
- KOSMULSKI M., 2001. *Chemical properties of material surfaces*. Marcel Dekker, New York, 65-82.
- KRUSZAKIN K.B., DRZYMAŁA J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. w Łupki miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-32.
- MICHAŁSKI M., 2016. *Stabilność zawiesiny wodnej łupka miedzionośnego w obecności wody kopalnianej*. Praca dyplomowa, opiekun J. Drzymała, WGGG, PWr., Wrocław.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. w Łupki miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60.
- POŁOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2015. *Stability of three-phase water-particle-oil systems*. Chem. Eng. Technol. 38 (4), 715-720.
- POŁOWCZYK I., 2016a. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. w Łupki miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- POŁOWCZYK I., 2016b. *Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego*. w Łupki miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 50-57.
- WIŚNIEWSKA M., TERPIŁOWSKI K., CHIBOWSKI S., URBAN T., ZARKO V.I., GUN'KO C., 2013. *Effect of polyacrylic acid (PAA) adsorption on stability of mixed alumina - silica oxide suspension*. Powder Technol. 233, 190-200.

Flokulacja łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Flokulację zawiesiny łupka miedzionośnego realizowano z użyciem komercyjnych flokulantów. Z uwagi na fakt, że łupek miedzionośny jest skałą polimineralną, zastosowano flokulant niejonowy, kationowy oraz anionowy. W badaniach wykorzystano aparat umożliwiający skanowanie próbki światłem diody na całej wysokości celki pomiarowej i rejestrację światła przechodzącego i wstecznie rozproszonego. Następnie wyznaczono współczynnik niestabilności TSI. Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny wraz ze wzrostem ilości użytego flokulantu kationowego i anionowego. Najwyższą wartość TSI uzyskano dla stężenia 2 ppm niejonowego flokulantu. Rozkład wielkości cząstek zawiesiny przed i po zastosowaniu flokulantów mierzono z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej. Pozwoliło to na obliczenie średniego wymiaru fraktalnego flokuł. Zdjęcia mikroskopowe w świetle przechodzącym potwierdziły stopień zagregowania zawiesiny i strukturę powstałych flokuł.

WPROWADZENIE

W procesie flokulacji zawiesin na skutek adsorpcji flokulantu powstają agregaty cząstek ciała stałego rozproszonych w wodzie. Czynnikiem wiążącym są cząsteczki flokulantu, który zwykle jest rozpuszczalnym w wodzie związkiem polimerowym o budowie łańcuchowej. Stosuje się najczęściej związki o masie cząsteczkowej około miliona. Flokulant stosuje się w niewielkim stężeniu, aby zapewnić dobre rozwinięcie łańcucha i adsorpcję jednocześnie na kilku cząstkach ciała stałego i powstanie tzw. mostków polimerowych. Powstałe w ten sposób agregaty zwane są flokułami i łatwo opadają na dno. Flokulanty stosuje się głównie do zawiesin bardzo drobnych cząstek, które trudno sedymentują. Jednak zbyt duża ilość polimeru może przywrócić stabilność zawiesinie, gdyż warstwa polimeru całkowicie pokrywająca powierzchnię cząstek powoduje ich odpychanie zgodnie z mechanizmem entropowym (konfiguracyjnym) i entalpowym (osmotycznym) (Napper, 1984).

Struktura agregatów cząstek w zawiesinach jest bardzo często skomplikowana i można ją wyrazić przez tzw. wymiar fraktalny DF . W geometrii fraktalnej jest to najważniejszy parametr, który jednak nie odnosi się do kształtu, ale do nieregularności obwodu utworzonego przez agregaty cząstek zawiesiny (Burszta-Adamiak i in., 2009). Można powiedzieć, że wymiar fraktalny jest miarą gęstości agregatu (wypełnienia przez nie przestrzeni) lub stopnia powiązania cząstek w agregacie (Drzymała, 2009). Bryły euklidesowe, jak np. kula, mają wymiar fraktalny 3, a w aglomeratach cząstki nie zajmują całej przestrzeni więc osiągają wymiar fraktalny mniejszy od 3; w praktyce to wartości w zakresie 1,6 do 2,2 (Błazejewski, 2015). Mocno upakowane aglomeraty mają więc duży wymiar fraktalny DF , natomiast mały DF oznacza dość luźną strukturę.

Wymiar fraktalny można wyznaczyć różnymi metodami, głównie analizą obrazową lub dyfrakcją światła. Jedną z metod pomiaru wielkości cząstek i agregatów, a co za tym idzie również wymiarów fraktalnych, jest metoda oparta na dyfrakcji światła lasera na cząstkach stałych. Zakłada ona, że rozproszenie światła zależy od układu przestrzennego cząstek, ich wielkości oraz właściwości optycznych (współczynnik refrakcji i współczynnik absorpcji). Podczas pomiarów małokątowego rozpraszania światła SALLS (ang. *small angle laser light scattering*) wiązka światła lasera przechodząc przez próbkę zawiesiny ugina się proporcjonalnie do wielkości cząstek ciała stałego. Zależność pomiędzy intensywnością rozproszenia światła I oraz tzw. liczbą falową Q jest następująca (Biggs i in., 2000):

$$I \propto Q^{-DF} \quad (1)$$

gdzie liczba falowa wyrażona jest wzorem:

$$Q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (2)$$

gdzie:

n – współczynnik załamania światła ośrodka,

θ – kąt rozproszenia światła lasera (kąt detektora),

λ – długość fali światła lasera.

Równanie to pozwala graficznie przedstawić zależność jako wykres w układzie podwójnie logarytmicznym $\log(I)=f(\log(Q))$, gdzie wymiar fraktalny DF to nachylenie prostej w odcinku prostoliniowym krzywej.

Zależność ta jest prawdziwa tylko wtedy, gdy $1/r \ll Q \ll 1/r_a$, czyli liczba falowa jest dużo większa od odwrotności promienia cząstki niezagregowanej oraz dużo mniejsza od odwrotności promienia agregatu (Bushell i in., 2002; Bushell, 2005).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto domielonego i przesianego przez sito -40 μm łupka miedzionośnego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Ponieważ łupek jest skałą poliminerálną, zdecydowano się jako flokulantów użyć niejonowego (351), kationowego (1440) i anionowego (358) magnaflow[®], które są pochodnymi poliakryloamidów (Allied Colloids). Poliakryloamid jest polimerem rozpuszczalnym w wodzie i jest stosowany w wielu gałęziach przemysłu, m.in. jako efektywny flokulant w oczyszczaniu wody, w górnictwie i mineralurgii, czy w przemyśle włókienniczym.

Zawiesinę 0,4 g wysuszonego łupka w 20 cm^3 wodnego roztworu flokulantu przygotowywano bezpośrednio w szklanych celkach pomiarowych z zakrętką, w których następnie można było określić stabilność zawiesin z wykorzystaniem aparatu TurbiscanLAB (Formulaction). Działanie aparatu oraz sposób obliczania współczynnika stabilności TSI i kinetyki destabilizacji omówiono w Polowczyk (2016).

Rozkład wielkości cząstek zawiesiny bez flokulantu i po zastosowaniu poliakryloamidu wyznaczono z wykorzystaniem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern), którego zasada działania opiera się na dyfrakcji laserowej. Do zlewki z wodą, w której zanurzona jest głowica mieszadła aparatu z pompą, dodaje się niewielką ilość zawiesiny lub proszku, tak aby zmętnienie próbki nie przekroczyło zadanych 10%. Tak rozcieńczona zawiesina pompowana jest i przepływa przez celkę pomiarową aparatu. Wiązka lasera odbija się od cząstek i pada na szereg detektorów ułożonych pod odpowiednimi kątami. Intensywność światła na danym detektorze jest następnie przeliczana na objętościowy udział poszczególnych frakcji cząstek i w ten

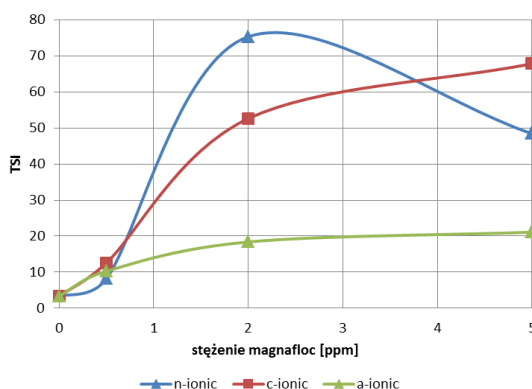
sposób otrzymujemy rozkład wielkości cząstek (Jarvis, 2005). Program wylicza również szereg średnic, z których najczęściej wykorzystywana jest do scharakteryzowania populacji cząstek tzw. mediana rozmiaru d_{50} oraz pierwszy d_{10} i dziewiąty decyl d_{90} . Wielkości te odpowiadają średnicy, której nie przekracza odpowiednio 50, 10 i 90% populacji. Eksport danych intensywności światła (I) na detektorze, o znanym kącie nachylenia, pozwala na wyznaczenie wymiaru fraktalnego DF , który jest nachyleniem prostej dopasowanej do odcinka prostoliniowego zależności $\log(I)=f(\log(Q))$. Producent urządzenia udostępnia arkusz kalkulacyjny z procedurą obliczeniową, do którego można bezpośrednio wstawić surowe dane intensywności światła i wyznaczyć DF .

Zdjęcia próbek wykonano w świetle przechodzącym pod mikroskopem optycznym Axiolmager.M1 (Zeiss). Ostrość aparatu ustawiona jest na pewnej wysokości, a agregaty łupka miedzionośnego miały dość rozbudowaną strukturę przestrzenną, co skutkuje tym, że obraz jest częściowo nieostry. Tak więc zdjęcia agregatów wykonano z użyciem modułu Z-stack, który umożliwia automatyczne wykonanie, a następnie złożenie w jedno szeregu zdjęć zrobionych na różnych wysokościach, co pozwala otrzymać ostry obraz całej próbki.

WYNIKI BADAŃ

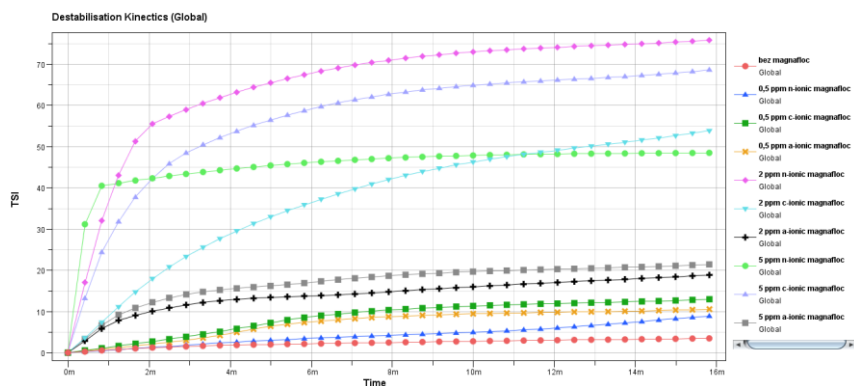
Na rysunkach 1. i 2. przedstawiono wyniki analizy stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w obecności flokulantów magnafloc®. Na podstawie zmiany intensywności światła przechodzącego (T) oraz rozproszonego na cząstkach (BS) w analizowanej próbce na całej wysokości fiolki program wylicza tzw. współczynnik niestabilności TSI, który w rzeczywistości odzwierciedla zmiany zachodzące w transmisji i wstecznym rozproszeniu światła w czasie. Im wyższy TSI, tym większe zmiany zachodzą w próbce, a co za tym idzie, mniejsza jest stabilność zawiesiny (Polowczyk, 2016).

Wyznaczone z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej średnice oraz policzony wymiar fraktalny agregatów łupka miedzionośnego powstałych po użyciu flokulantów typu magnafloc® zamieszczono w tabeli 1. Z kolei pełne rozkłady wielkości cząstek łupka dla różnych stężeń flokulantów pokazano na rys. 3. Na rysunku 4. pokazano przykładowe zdjęcia agregatów łupka z flokulantami magnafloc® wykonane z użyciem mikroskopu optycznego.



Rysunek 1.

Zmiana stabilności (TSI) zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od stężenia flokulantów magnafloc® przy pH 8.6. Wartość TSI była wyliczona po 15 minutach pomiaru



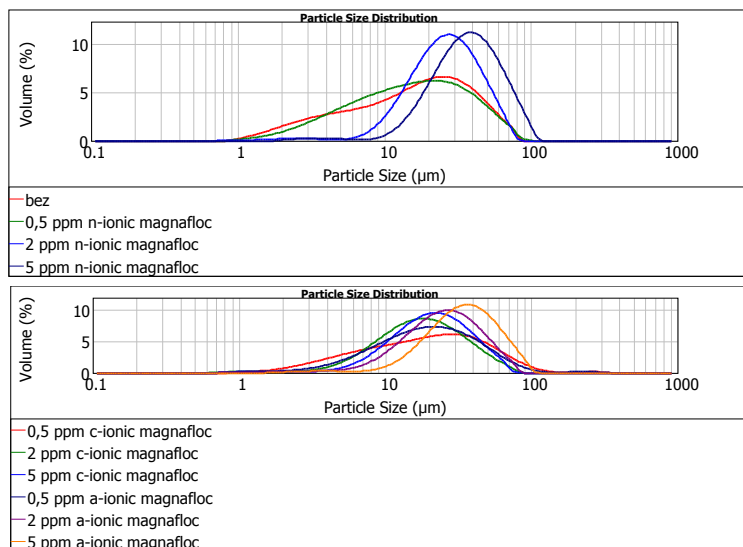
Rysunek 2.

Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od stężenia flokulantów magnafloc®

Tabela 1.

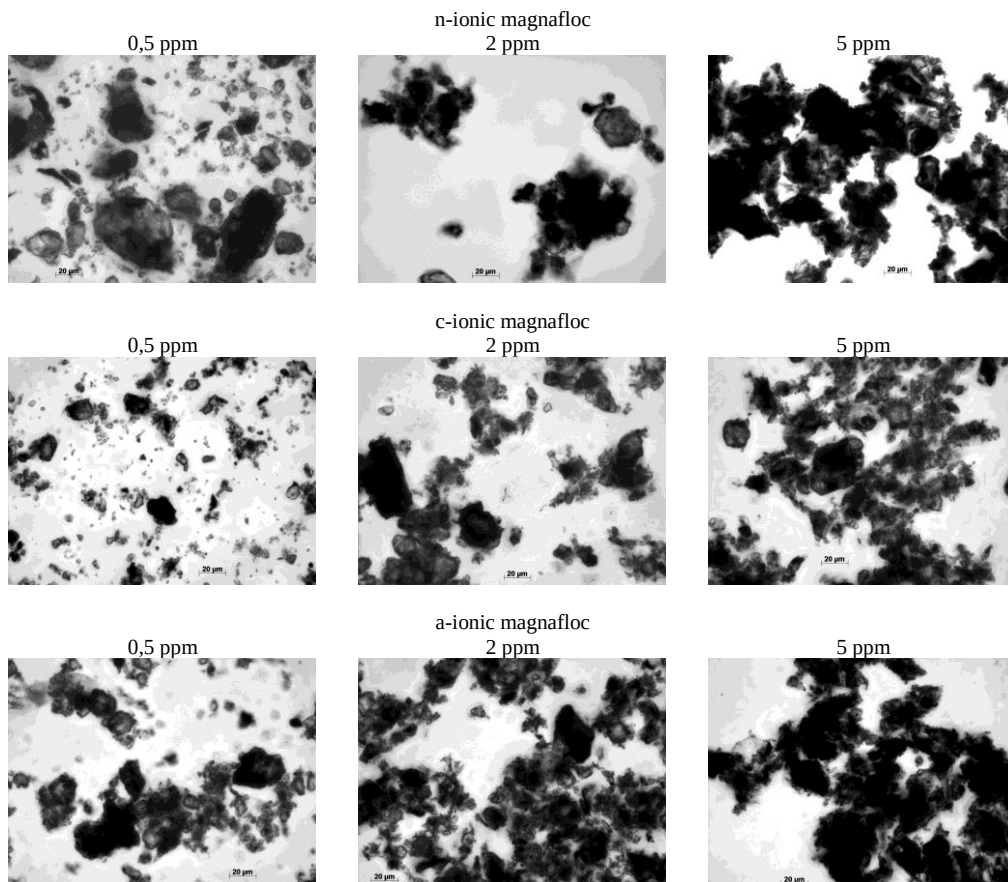
Średnice (mediana oraz pierwszy i dziewiąty decyl) i wymiar fraktalny D_F agregatów łupka miedzionośnego powstałych w wyniku działania flokulantów magnafloc®

Stężenie surfaktantu	$d_{10}[\mu\text{m}]$	$d_{50}[\mu\text{m}]$	$d_{90}[\mu\text{m}]$	D_F
0,5 ppm n-ionic	4.0	15.5	44.9	1.67
2 ppm n-ionic	12.3	26.1	49.9	2.50
5 ppm n-ionic	17.6	36.8	69.6	2.51
0,5 ppm c-ionic	4.5	19.3	57.7	1.72
2 ppm c-ionic	6.7	17.5	41.0	2.15
5 ppm c-ionic	8.6	20.7	43.8	2.30
0,5 ppm a-ionic	6.2	19.4	51.5	2.04
2 ppm a-ionic	10.4	24.7	50.4	2.37
5 ppm a-ionic	15.6	34.1	65.3	2.44



Rysunek 3.

Rozkłady wielkości cząstek i agregatów łupka miedzionośnego po zastosowaniu flokulantów magnafloc®



Rysunek 4.
Zdjęcia mikroskopowe zawiesiny łupka po flokulacji flokulantami magnafloc®

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Sedymentacja sflokulowanej zawiesiny łupka miedzionośnego z udziałem niejonowego, kationowego i anionowego poliakrylamidu zachodziła najszybciej z flokulantem niejonowym oraz kationowym. Wydaje się to logiczne, z uwagi na potencjał dzeta cząstek łupka, które w badanym zakresie pH mają ujemny potencjał (Polowczyk, 2016). Analizując współczynnik niestabilności zawiesiny TSI, obserwowano rosnącą, wraz ze stężeniem flokulantu, niestabilność zawiesiny łupka. Jednak współczynnik stabilności dla niejonowego i kationowego polimeru jest zdecydowanie większy niż dla anionowego poliakrylamidu. Również dla największego stężenia niejonowego flokulantu zaobserwowano zmniejszenie TSI, co może oznaczać początek efektu stabilizacji sterycznej (Napper, 1984). Sugeruje to również przebieg krzywej kinetyki destabilizacji, gdzie w pierwszej minucie zmiany w tej próbce są największe, tzn. największe agregaty szybko opadają, następnie TSI wzrasta już tylko nieznacznie. Niższe wartości TSI dla flokulantu anionowego można tłumaczyć brakiem adsorpcji anionowego polimeru na ujemnie naładowanej powierzchni łupka.

Z wyników pomiaru rozkładu wielkości cząstek wyłania się jednak trochę inny obraz procesu flokulacji łupka polimerami magnafloc®. Obserwowano wzrost d_{10} wraz ze wzrostem stężenia flokulantu, jednak w przypadku kationowego polimeru wzrost ten był nieznaczny, co może świadczyć o niepełnej flokulacji cząstek najdrobniejszych. Dopiero stężenie 2 i 5 ppm niejonowego i anionowego polimeru pozwoliło na przesunięcie średnicy 10% populacji powyżej 10 μm . Dla tych flokulantów obserwowano również wzrost d_{90} powyżej 65 μm przy stężeniu 5 ppm. Tak więc dużo niższe wartości TSI dla flokulantu anionowego (w zakresie 2-5 ppm) mogą sugerować pewną stabilizację układu, wynikającą ze zwiększenia ładunku ujemnego, a nie braku agregacji cząstek. Struktura powstających w wyniku flokulacji klastrów jest dość skomplikowana przez obecność zamkniętej wody i niekoniecznie szybkość sedimentacji odpowiada wielkości powstających flokuł, ale zależy również od ich kształtu i gęstości (Gregory, 1998).

Zdjęcia mikroskopowe potwierdzają powstanie większych flokuł i praktycznie zanik pojedynczych najmniejszych ziaren dla większego stężenia flokulantów magnafloc®. Otrzymane z niejonowym i anionowym flokulantem agregaty są bardziej rozbudowane, co uzasadnia większe obliczone wartości wymiaru fraktalnego (Glover, 2000; Biggs, 2000). Obliczony wymiar fraktalny zwiększa się ze wzrostem stężenia flokulantu, co sugeruje rozrost agregatów, a także wzrost stopnia ich upakowania

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- BIGGS S., HABGOOD M., JAMESON G.J., YAO-DE YAN, 2000. *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*. Chem. Eng. J. 80, 13-22.
- BŁĄŻEJSKI R., 2015. *Sedymentacja cząstek ciała stałego. Podstawy teorii z przykładami zastosowań*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 54-59.
- BURSZTA-ADAMIAK E., ŁOMOTOWSKI J., KĘSZYCKA M., 2009. *Analiza budowy przestrzennej zawiesin występujących w wodach naturalnych*. Ochrona Środowiska, 31(3), 65-68.
- BUSHELL G.C., YAN Y.D., WOODFIELD D., RAPER J., AMAL R., 2002. *On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates*. Adv. Colloid Interface Sci. 95, 1-50.
- BUSHELL G.C., 2005. *Forward light scattering to characterize structure of flocs composed of large particles*. Chem. Eng. J. 111, 145-149.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 439-444.
- GLOVER S.M., YAO-DE YAN, JAMESON G.J., BIGGS S., 2000. *Bridging flocculation studied by light scattering and settling*. Chem. Eng. J. 80, 3-12.
- GREGORY J., 1998. *The role of floc density in solid-liquid separation*. Filtration Separation 35(4), 367-371.
- JARVIS P., JEFFERSON B., PARSONS S.A., 2005. *Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs*. Environ. Sci. Technol. 39, 2307-2314.
- NAPPER H.D., 1984. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Academic Press, London, 1984.
- POŁOWCZYK I., 2016. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. w Łupek miedzionośny II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWt, Wrocław, 38-43.

Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Wyznaczono izotermy adsorpcji surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA) oraz anionowego (dodecylsulfian sodu, SDS) na powierzchni ziaren łupka miedzionośnego. Zmierzono potencjał dzeta cząstek łupka po adsorpcji surfaktantu. Zawiesiny łupka badano w aparacie skanującym próbki światłem diody na całej wysokości fiolki i z jego wykorzystaniem wyznaczono współczynnik niestabilności zawiesiny (TSI). Zaobserwowano zwiększenie niestabilności wraz ze wzrostem stężenia użytego surfaktantu kationowego DDA. W przypadku surfaktantu anionowego SDS rejestrowana zmiana TSI była niewielka. Rozmiar powstałych agregatów mierzono z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej. Użyte dane pozwoliły na obliczenie średniego wymiaru fraktalnego koagul. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego potwierdziły stopień zagregowania zawiesiny i strukturę powstałych agregatów.

WPROWADZENIE

Mianem koagulacji określa się proces łączenia pojedynczych cząstek ciała stałego w zawiesinie. Koagulantem jest najczęściej substancja nieorganiczna, która obniża potencjał dzeta cząstek. Jeśli jako koagulatu użyjemy związku powierzchniowo czynnego, również możemy doprowadzić do destabilizacji układu poprzez redukcję potencjału dzeta cząstek i osłabienie odpychających oddziaływań hydratacyjnych lub też dodatkowe hydrofobowe oddziaływania strukturalne, będące efektem adsorpcji surfaktantu na powierzchni ciała stałego (Drzymała, 2009; Hu i in., 2013). O tym, który surfaktant będzie adsorbował się na powierzchni cząstek decyduje głównie wartość potencjału dzeta powierzchni w danym pH. Adsorpcja jonowego surfaktantu na hydrofilowej powierzchni ciała stałego jest możliwa dzięki różnego rodzaju oddziaływaniom tej powierzchni z głową surfaktantu (Dobiaś, 1993). W ten sposób cząsteczki związku powierzchniowo czynnego adsorbują się z ogonami skierowanymi ku roztworowi oraz, jeśli stężenie surfaktantu jest dostatecznie duże, tworzą monowarstwę czyniąc powierzchnię cząstki hydrofobową. Tak zmodyfikowane cząstki łączą się w agregaty dzięki oddziaływaniom hydrofobowym. Nie należy jednak dalej zwiększać ilości surfaktantu, gdyż to może doprowadzić do restabilizacji układu (Drzymała, 2009).

W wyniku adsorpcji jonowego surfaktantu na powierzchni mineralnej mogą tworzyć się tzw. hemimicelle oraz admicelle (Atkin i in., 2000). W hemimicellach cząsteczki surfaktantu adsorbują się głowami na powierzchni cząstek, a ich ogony skierowane są w kierunku roztworu. Z kolei admicelle tworzą się na skutek hydrofobowych oddziaływań powstałej monowarstwy surfaktantu z ogonami cząsteczek z roztworu. W ten sposób zewnętrzna powierzchnia admicel jest jonowa (Garcia-Prieto i in., 2006). Co ciekawe z praktycznego punktu widzenia, hemimicelle zmieniają charakter powierzchni cząstek na hydrofobowy ale admicelle nie zmieniają jej na hydrofilową. Jeśli dodatkowe cząsteczki adsorbują się na

hemicelach powstałych na powierzchni cząstki, cząsteczki surfaktantu zaczęły tworzyć drugą warstwę. Zmienia to znak potencjału dzeta przez zmianę ładunku powierzchniowego (Ji, 2007). Hemimicele mogą powstawać już przy stężeniu surfaktantu około 10 razy mniejszym niż CMC (Fuerstenau i in., 1985). Z kolei amicele mogą się formować przy stężeniu około 60% CMC (Garcia-Prieto i in., 2006).

Celem pracy było zbadanie wpływu adsorpcji jonowych surfaktantów na zachowanie drobnych cząstek łupka miedzionośnego w zawieszynie wodnej. Aby zrealizować zamierzony cel, wykonano badania stabilności zawiesiny łupka z użyciem aparatu analizującego światło przechodzące i wstecznie odbite od cząstek i wyznaczono współczynnik stabilności TSI. Następnie zmierzono rozkład wielkości cząstek w aparacie dyfrakcji laserowej i policzono wymiar fraktalny agregatów w zawieszynie. Wyznaczono również izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy DDA i dodecylosiarczanu sodu SDS na powierzchni łupka i zmierzono potencjał dzeta cząstek po adsorpcji surfaktantów. Pod mikroskopem optycznym zrobiono zdjęcia agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji surfaktantów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto oddzielonej na mokro, a następnie wysuszonej frakcji $-40\mu\text{m}$ łupka miedzionośnego z rejonu LGOM. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła $16,5\mu\text{m}$, a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio $3,2$ i $45,5\mu\text{m}$. Do badań użyto surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA, Alfa Aesar) oraz anionowego (dodecylosiarczan sodu, SDS, Alfa Aesar), charakteryzujących się taką samą długością łańcucha węglowodorowego (C12).

W pierwszej kolejności wyznaczono izotermę adsorpcji DDA i SDS na powierzchni łupka miedzionośnego. Izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy wyznaczono metodą miareczkowania kationowego związku powierzchniowo czynnego w środowisku składającym się z dwu faz: wodnej i chloroformowej. Miareczkowanie prowadzono dwufazowo roztworem SDS w obecności wskaźnika mieszanego, składającego się z mieszaniny wskaźnika kationowego (bromek dimidiowy) oraz wskaźnika anionowego (błękit disulfonowy). Substancja kationowo czynna tworzy ze wskaźnikiem kationowym rozpuszczalną w chloroformie sól, która nadaje tej fazie niebieskie zabarwienie. W czasie miareczkowania anion, znajdujący się w roztworze miareczkującym wypiera z soli bromek dimidiowy, w związku z czym w miarę przechodzenia wskaźnika do fazy wodnej, z warstwy chloroformowej ustępuje niebieskie zabarwienie. Nadmiar roztworu miareczkującego tworzy ze wskaźnikiem kationowym rozpuszczalną w warstwie chloroformowej sól, która barwi ją na różowo. Procedura jest zgodna z polską normą PN-C-04818:1987. Z kolei izotermę adsorpcji dodecylosiarczanu sodu wyznaczono poprzez pomiar stężenia surfaktantu w roztworze po adsorpcji zgodnie z normą PN-C-04821:1987. W tej metodzie również używa się wskaźnika mieszanego, a dwufazowe miareczkowanie anionowego związku powierzchniowo czynnego prowadzono mianowanym roztworem Hyaminy 1662 (związek kationowoczynny). Tym razem obserwowano zmianę barwy fazy chloroformowej z różowej na niebieską.

Bezpośrednio w szklanych celkach pomiarowych z zakrętką, w których następnie można było określić stabilność zawiesin z wykorzystaniem aparatu TurbiscanLAB (Formulation), przygotowano zawiesiny $0,4\text{ g}$ wysuszonego łupka w 20 cm^3 wodnego roztworu surfaktantu (DDA lub SDS). Zasadę działania aparatu oraz sposób obliczania współczynnika stabilności TSI i kinetyki destabilizacji omówiono w pracy Polowczyk (2016a).

Rozkład wielkości cząstek wcześniej przygotowanych zawiesin z surfaktantami wyznaczono z wykorzystaniem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern), którego zasadę działania

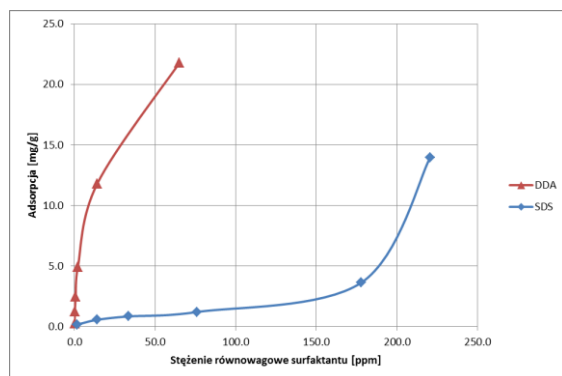
oraz sposób wykonania pomiaru przedstawiono w pracy Polowczyk (2016b). W pracy tej opisano również sposób wyznaczania wymiaru fraktalnego.

Potencjał dzeta cząstek zawiesiny łupka zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Niewielką ilość zawiesiny rozcieńczano wodą dejonizowaną, aby był możliwy pomiar potencjału dzeta. Zasada działania urządzenia i sposób wykonania pomiaru opisano w pracy Polowczyk (2016a)

Zdjęcia próbek zawiesin łupka wykonano w świetle przechodzącym pod mikroskopem optycznym AxioImager.M1 (Zeiss), a sposób wykonania zdjęć opisano w pracy Polowczyk (2016b).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1. przedstawiono izotermę adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy oraz dodecylosiarczanu sodu na powierzchni łupka miedzionośnego ($-40\ \mu\text{m}$). Izotermę adsorpcji wskazują, że surfaktant kationowy adsorbuje się w zdecydowanie większej ilości niż surfaktant anionowy. Jest to uzasadnione, ze względu na fakt, że w badanym zakresie pH cząstki łupka wykazują ujemny wypadkowy potencjał dzeta (Peng i Drzymała, 2014; Polowczyk, 2016a).



Rysunek 1.
Izotermę adsorpcji DDA i SDS na powierzchni łupka miedzionośnego

Warto podkreślić, że łupkę miedzionośną jest skałą polimineralną i w swoim składzie ma głównie glinokrzemiany, węglany i krzemionkę oraz minerały miedzi (Bakalarz, 2012). Adsorpcja jonowego surfaktantu na powierzchni mineralnej może następować w wyniku oddziaływań elektrycznych i specyficznych, wśród których można wymienić wymianę jonową, tworzenie par jonowych, adsorpcja przez pomosty, wiązania kowalencyjne, kompleks powierzchniowy, wytrącanie osadu na powierzchni, wiązania wodorowe czy oddziaływania van der Waalsa (Dobiaś, 1993). Wymienione mechanizmy nie wykluczają się nawzajem i najczęściej mamy do czynienia z ich kombinacją.

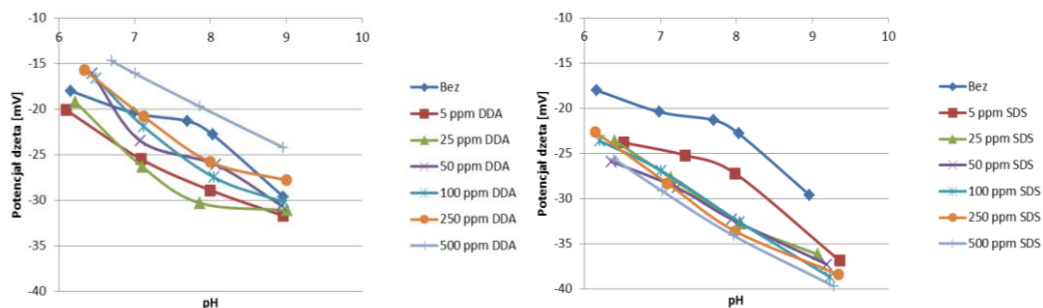
Adsorpcja dodecyloaminy na powierzchni węglanu może odbywać się przez wiązanie azotu z jonami dwuwartościowymi w niejonowych formach RNH_2 , oraz wiązania wodorowe pomiędzy wodorami w grupach $-\text{NH}_2$, oraz tlenem z powierzchni. Dodatkowo, kationowe formy RNH_3^+ adsorbują się na powierzchniowych grupach CO_3^{2-} przez elektrostatyczne przyciąganie i wiązania wodorowe. W innym proponowanym mechanizmie w adsorpcji uczestniczą grupy anionowe (HCO_3^- i CO_3^{2-}) uwalniane przez powierzchnię mineralną. Kationowe formy RNH_3^+ mogą reagować więc z tymi grupami wytrącając się i adsorbując na

powierzchni dzięki oddziaływaniom fizycznym, zwiększając hydrofobowość powierzchni (Gao i in., 2015).

Nie jest wykluczone, że zmniejszenie ilości SDS przy największym stężeniu początkowym w roztworze po adsorpcji jest związane z wytrącaniem się jego nierozpuszczalnych soli jonów dwuwartościowych, które to jony pojawiają się w następstwie rozpuszczania węglanów w środowisku wodnym. Zjawisko to obserwowano między innymi dla oleinianu sodu oraz dodecylosiarczanu sodu w zawieszinie kalcytu i barytu (Sadowski, 1993, 1994).

Izotermy adsorpcji DDA i SDS wykazują dwa obszary, które mogą odpowiadać adsorpcji pojedynczych cząsteczek surfaktantu oraz hemimicelom. Skutkiem powstania hemimicel jest hydrofobizacja powierzchni cząstek łupka i ich agregacja (Ji i in., 2007).

Zmianę potencjału dzeta w zależności od pH badanego łupka po adsorpcji surfaktantu kationowego i anionowego pokazano na rys. 2. Ilość zaadsorbowanej DDA przeważająca nad ilością SDS ma swoje odbicie w wartości potencjału dzeta. Przy mniejszych stężeniach DDA obserwowany jest wzrost wartości potencjału dzeta. Zmniejszenie ujemnej wartości potencjału łupka następuje dopiero powyżej pewnego stężenia DDA. W przypadku SDS nawet niewielka ilość zaadsorbowanego surfaktantu powoduje wzrost ujemnej wartości dzeta potencjału.

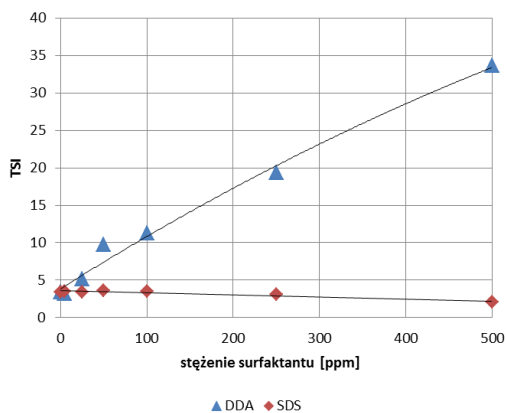


Rysunek 2.
Zmiana potencjału dzeta łupka miedzionośnego po adsorpcji surfaktantów

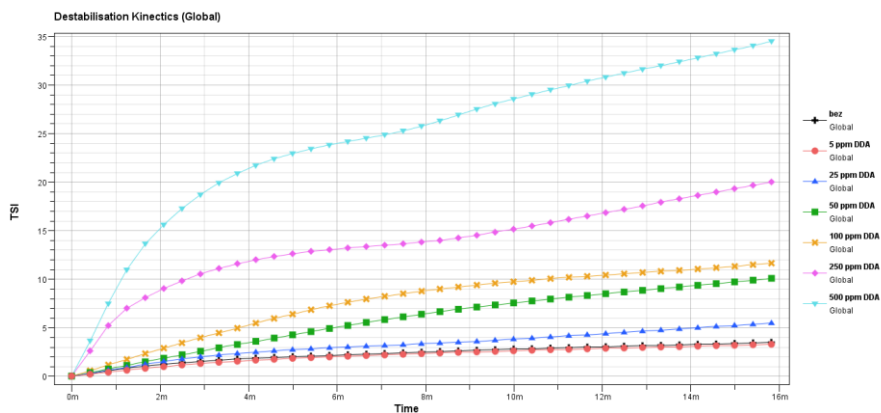
Po adsorpcji surfaktantów na powierzchni łupka zbadano stabilność tak zmodyfikowanych zawiesin. Na rysunku 3. pokazano wyniki analizy stabilności zawiesin łupka miedzionośnego po adsorpcji chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu. Na rysunku 4. pokazano dodatkowo kinetykę destabilizacji zawiesiny łupka w obecności chlorowodoru dodecyloaminy.

Wzrost wartości TSI, a więc niestabilności zawiesiny, obserwowano jedynie w przypadku użycia surfaktantu kationowego. Dodanie SDS nie zmieniało praktycznie stabilności układu, a wręcz obserwowano nieznaczne zmniejszenie TSI, czyli wzrost stabilności. Może być to związane z dużo mniejszą adsorpcją surfaktantu anionowego na powierzchni. Analizując zmiany wartości potencjału dzeta łupka po adsorpcji SDS, można zauważyć wzrost ujemnej wartości potencjału, a więc i wzrost stabilności zawiesiny. Niewielka zmiana TSI sugeruje również brak agregacji cząstek w zawieszynie w efekcie obecności surfaktantu anionowego.

Aby potwierdzić wpływ adsorpcji surfaktantów na agregację cząstek łupka miedzionośnego, wykonano pomiary rozkładu wielkości cząstek w aparacie dyfrakcji laserowej. W tabeli 1. zebrano wartości średnic oraz wymiaru fraktalnego agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS.



Rysunek 3.
Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS

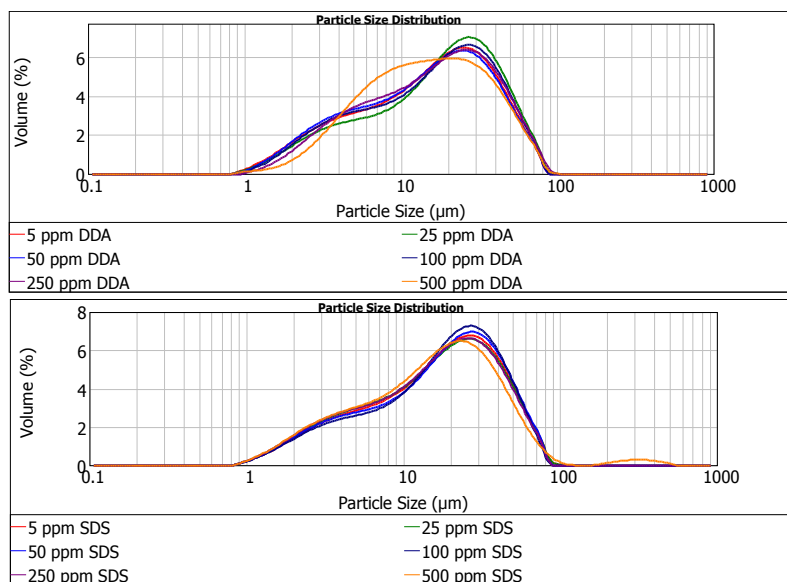


Rysunek 4.
Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego od czasu w zależności od stężenia DDA

Tabela 1.
Średnice i wymiar fraktalny DF agregatów łupka miedzionośnego po adsorpcji DDA i SDS

Stężenie surfaktantu	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$	DF
5 ppm DDA	3.1	16.0	44.6	1.45
25 ppm DDA	3.4	18.4	47.5	1.49
50 ppm DDA	3.1	15.5	44.3	1.45
100 ppm DDA	3.3	16.9	46.0	1.44
250 ppm DDA	3.7	16.5	46.6	2.05
500 ppm DDA	4.2	14.6	43.9	2.13
5 ppm SDS	3.4	17.6	47.0	1.50
25 ppm SDS	3.3	17.1	46.7	1.48
50 ppm SDS	3.3	18.2	47.2	1.49
100 ppm SDS	3.4	18.6	46.3	1.52
250 ppm SDS	3.2	16.8	45.7	1.47
500 ppm SDS	3.2	16.0	45.5	1.47

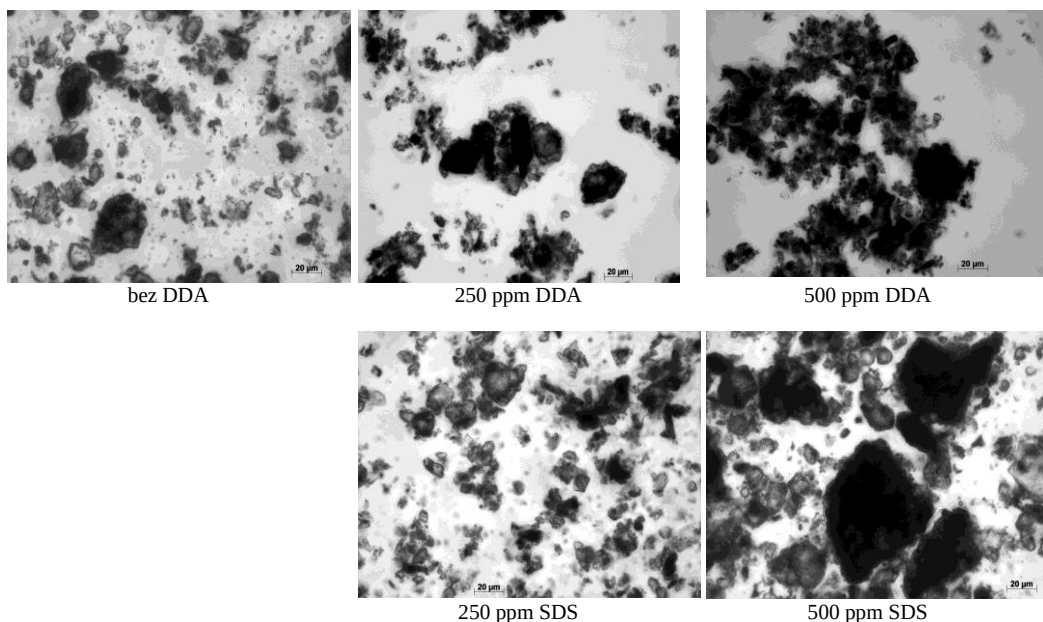
Na rysunku 5. przedstawiono rozkłady wielkości cząstek łupka miedzionośnego w obecności DDA i SDS. Otrzymane rozkłady wielkości cząstek pokazują wyraźne zwiększenie udziału frakcji średniej (w zakresie 5-20 μm) kosztem cząstek drobnych dla stężeń DDA 250 i 500 ppm, oraz niewielki udział dużych agregatów dla 500 ppm SDS. Duży wymiar fraktalny DF agregatów łupka potwierdzający ich bardziej złożoną strukturę i większą zwartość, otrzymano dla dużych stężeń DDA. Zmienione rozkłady wielkości cząstek w obecności DDA tylko w pewnym stopniu potwierdzają zmiany stabilności zawiesiny łupka. Prawdopodobnie pewien udział w destabilizacji zawiesiny ma również odwracalna agregacja cząstek na skutek adsorpcji surfaktantu, która nie została zaobserwowana w badaniach rozkładu wielkości na skutek nietrwałości powstających agregatów oraz faktu, że pomiar w aparacie dyfrakcji laserowej odbywa się w rozcieńczeniu oraz w przepływie. Jedynie średniej wielkości agregaty okazały się trwałe w przypadku DDA, lecz dla SDS również większe agregaty zostały zaobserwowane.



Rysunek 5.

Rozkłady wielkości cząstek i agregatów łupka miedzionośnego po zastosowaniu DDA i SDS

Przykładowe zdjęcia mikroskopowe łupka miedzionośnego bez modyfikacji i po adsorpcji DDA oraz SDS pokazano na rys. 6. Zdjęcia potwierdzają powstanie dużych agregatów łupka w obecności większego stężenia DDA na skutek koagulacji hydrofobowej. Otrzymane agregaty są bardziej rozbudowane niż te powstałe z SDS, co potwierdzają otrzymane większe wartości wymiaru fraktalnego. Warto zauważyć, że na zdjęciach agregaty są większe niż wskazywałyby na to rozkłady wielkości cząstek. Prawdopodobnie agregacja wynikająca z obecności surfaktantu jest częściowo odwracalna i tylko pewne fragmenty agregatów, bardziej trwale łączące pierwotne cząstki łupka, oparły się rozcieńczeniu i siłom ścinającym w aparacie Mastersizer 2000, pomimo że obroty mieszadła i pompy wynosiły tylko 1500 rpm. Bardziej trwałe agregaty łupka otrzymano w procesie flokulacji z flokulantami magnafloc® (Polowczyk, 2016b).



Rysunek 6.
Zdjęcia mikroskopowe zawiesiny łupka przed i po adsorpcji DDA i SDS

WNIOSKI

Surfaktant kationowy (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA) adsorbował się na powierzchni łupka miedzionośnego w dużo większej ilości, niż surfaktant anionowy (dodecylsiarczan sodu, SDS).

Wyniki badania stabilności zawiesiny wykazały, że adsorpcja DDA wywołała niestabilność zawiesiny łupka miedzionośnego, a w największym stężeniu była to duża zmiana. Obecność SDS praktycznie nie zmieniła stanu zawiesiny, a przy dużym stężeniu surfaktantu zwiększyła się stabilność zawiesiny. Zauważalny wzrost ujemnej wartości potencjału dzeta łupka po adsorpcji SDS może tłumaczyć wzrost stabilności zawiesiny.

Otrzymane rozkłady wielkości cząstek wskazują na zwiększenie udziału frakcji średniej wielkości (w zakresie 5-20 µm) oraz zmniejszenie udziału cząstek drobnych dla stężenia DDA 250 i 500 ppm. Dla tych próbek otrzymano duży wymiar fraktalny potwierdzający ich bardziej rozbudowaną strukturę i większą zwartość agregatów.

Zmiany w rozkładach wielkości cząstek łupka w obecności DDA tylko w pewnym stopniu potwierdzają zmiany stabilności zawiesiny łupka. Destabilizacja zawiesiny odbywa się również w wyniku odwracalnej agregacji cząstek będącej następstwem adsorpcji surfaktantu. Agregacja odwracalna nie została oczywiście zaobserwowana w badaniach rozkładu wielkości na skutek nietrwałości powstających agregatów oraz faktu, że pomiar w aparacie dyfrakcji laserowej odbywa się w rozcieńczonym zawiesinie i w przepływie.

Zdjęcia mikroskopowe potwierdzają powstanie agregatów łupka w obecności dużego stężenia DDA na skutek koagulacji hydrofobowej. Otrzymane agregaty są bardziej rozbudowane i zbite niż te powstałe z SDS, co potwierdza otrzymane większe wartości wymiaru fraktalnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- ATKIN R., CRAIG V. S. J., BIGGS S., 2000. *Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces*. Langmuir 16, 9374-9380.
- BAKALARZ A., 2012. *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji minerałów siarczkowych*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- DOBIAŚ B., 1993. *Coagulation and flocculation*. Marcel Dekker, New York, 1993, 552-621.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 434-437.
- FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D., KUHN, M.C., 1985. *Chemistry of flotation*. Society of Mining Engineers, New York.
- GAO Z., SUN W., HU Y., 2015. *New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model*. Miner. Eng. 79, 54-61.
- GARCIA-PRIETO A., LUNAR L., RUBIO S., PEREZ-BENDITO D., 2006. *Hemimicelle-based solid-phase extraction of estrogens from environmental water samples*. Analyst 131, 407-414.
- JI Y.-Q., BLACK L., KÖSTER R., JANEK M., 2007. *Hydrophobic coagulation and aggregation of hematite particles with sodium dodecylsulfate*. Colloid Surface A 298, 235-244.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. W Łupek miedzionośny, Drzymała, J., Kowalczyk, P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60.
- POŁOWCZYK I., 2016a. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.
- POŁOWCZYK I., 2016b. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- PN-C-04818:1987. *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie zawartości substancji kationowo czynnej metodą miareczkowania dwufazowego*, PKN.
- PN-C-04821:1987. *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie zawartości związków anionowo czynnych zawierających grupę sulfonową i siarczanową*, PKN.
- SADOWSKI Z., 1993. *The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant*. Colloid Surf. A 80, 147-152.
- SADOWSKI Z., 1994. *A study of hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspensions*. Powder Technol. 80, 93-98.
- YANG H., LINGYUN L., FANFEI M., MINGXU Z., SHAOXIAN S., 2013. *Hydrophobic agglomeration of colloidal kaolinite in aqueous suspensions with dodecylamine*. Colloid Surf. A 434, 281-286.

Prędkość opadania ziarn łupka w roztworach surfaktantów i flokulantów przy różnym pH

Dawid Niedźwiecki, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ typu i stężenia flokulantów i surfaktantów na proces flokulacji i koagulacji łupka miedzionośnego przy różnym pH. Zaobserwowano niekorzystny wpływ surfaktantów na proces koagulacji niezależnie od pH roztworu. Natomiast przy użyciu flokulantów, we wszystkich przypadkach zaobserwowano przyspieszenie prędkości opadania ziarn. Największe prędkości dla flokulantu anionowego i kationowego zostały osiągnięte przy kwaśnym pH. Dla flokulantu niejonowego największe prędkości opadania ziarn otrzymano przy pH silnie zasadowym.

WPROWADZENIE

Koagulacja to proces zachodzący w roztworze mieszaniny niejednorodnej, polegający na łączeniu się drobnych ziarn w zespoły zwane koagulatami oraz opadaniu ich na dno naczynia (Drzymała, 2009). Koagulacja wpływa na dynamikę procesu swobodnej sedymentacji cząstek ciała stałego w zawieszynie (Bratny, 1980). Proces ten znalazł zastosowanie w dziedzinach wymagających odseparowania ciała stałego od zawiesziny, między innymi do klarowania wód czy odszlamiania nadaw do flotacji (Łuszczkiewicz, 2015). Proces koagulacji zależy od temperatury, pH oraz rozmiaru i masy cząstek stałych (Drzymała, 2009). Koagulacja jest złożonym procesem, na którego przebieg ma wpływ zarówno prawdopodobieństwo zderzenia ziaren, jak i możliwość utworzenia i stabilność powstałych koagul (Drzymała, 2009). Zastosowanie w procesie koagulacji regulatorów pH wpływających na potencjał elektryczny ziarn mineralnych pozwala zmienić stabilność zawiesziny, która objawia się między innymi wysokością granicy mętności zmieniającej się w czasie (Bodman i in., 1972). Spadek stabilności zawiesziny koreluje z niskim potencjałem elektrycznym dzeta ziarn mineralnych. Poprzez regulację pH potencjał dzeta zmienia wartość, co przekłada się na zmianę prędkości procesu koagulacji (Drzymała, 2009; Yotsumoto i Yoon, 1993). Do procesu koagulacji zawiesin można również stosować odczynniki powierzchniowo-czynne zwane surfaktantami. Największą efektywność wykazują te surfaktanty, które ulegają silnej adsorpcji na powierzchni ziarn mineralnych, przez co również, podobnie jak regulatory pH, wpływają na zmianę potencjału dzeta.

Flokulacja to proces polegający na łączeniu zdyspergowanych ziarn mineralnych w grupy zwane agregatami i opadaniu ich na dno naczynia pod wpływem siły ciężkości (Drzymała, 2009). Powstałe agregaty drobnych ziaren nazywane są flokulami i charakteryzują się znacznie większymi rozmiarami niż cząstki wyjściowe (Bratny, 1980; Drzymała, 2009.) W wyniku łączenia ziarn w grupy następuje także zwiększenie masy agregatu, co przekłada się na szybkość przebiegu procesu. Flokulacja zachodzi na skutek umieszczenia w układzie związków zwanego flokulantem (Drzymała, 2009). Cząsteczka flokulantu musi być długa i elastyczna,

aby po adsorpcji różnych części jego łańcucha na wielu ziarnach jednocześnie mogło nastąpić wiązanie ziaren w agregaty. Flokulant powinien ponadto być rozpuszczalny w wodzie, może występować w postaci płynnej lub stałej jako drobne kryształki. Czas trwania procesu flokulacji zależy głównie od wielkości powstałych w ten sposób agregatów (Drzymała, 2009). Flokulanty znalazły swoje zastosowanie w dziedzinach, w których ważne jest przyspieszenie opadania ziaren, polepszenie filtracji, sedymentacji ścieków komunalnych oraz w procesach wzbogacania rud i surowców. W procesie flokulacji istotne znaczenie na przebieg łączenia się ziarn w agregaty ma charakter ładunku gromadzącego się na powierzchni ziarn mineralnych oraz charakter samego flokulantu (Drzymała, 2009).

Łupek miedzionośny jest minerałem naładowanym ujemnie niemal w całym zakresie pH ponieważ jego punkt izoelektryczny w wodzie jest równy $pH_{iep}=3,5$ (Peng i Drzymała, 2014), natomiast według Trochanowskiej i Kowalczyka (2014) punkt zerowego ładunku powierzchni łupka jest przy pH około 8. W zależności od zdolności adsorpcji flokulanta na powierzchni ziarn mineralnych, jego ilość potrzebna do procesu jest różna. Jeśli zdolność sorpcji jest bardzo duża ilość flokulantu potrzebna do procesu flokulacji wynosi zaledwie kilka ppm (Drzymała, 2009).

W pracy zbadano wpływ surfaktantów oraz flokulantów na szybkość opadania ziarn łupka miedzionośnego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

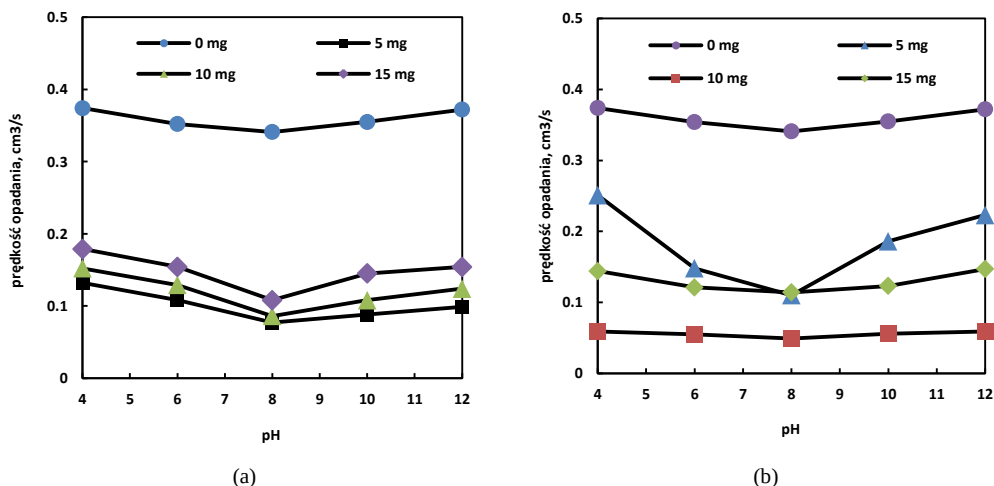
W badaniu wykorzystano łupek pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (kopalnia Rudna). Skład chemiczny i mineralogiczny łupków miedzionośnych z LGOM został opisany w pierwszej części monografii Łupek miedzionośny (Bakalarz, 2014). Łupek skruszono w laboratoryjnej kruszarce szczękowej LAB-01-65, a następnie przesiewano na mokro na sitach o wielkości oczek 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 oraz 0,1 mm. Ostatnia frakcja, która została przesiana na sicie o średnicy oczka 100 μm , została wykorzystana do dalszych badań. Zatem proces koagulacji i flokulacji prowadzono dla ziarn o rozmiarze mniejszym niż 100 μm .

Wszystkie badania przeprowadzono w wodzie destylowanej oraz w wodnych roztworach odczynników. W procesie flokulacji wykorzystano flokulanty: anionowy A; kationowy C i obojętny N firmy Superfloc. Do badań flokulacji wykorzystano flokulanty o stężeniach 2, 5, 10 i 15 mg/dm^3 . Regulację odczynu pH badanych roztworów przeprowadzano przy użyciu kwas solnego oraz wodorotlenku sodu. W procesach koagulacji wykorzystano surfaktant kationowy (heksyloamina) oraz anionowy (siarczan dodecyloowo-sodowy) o stężeniach 5, 10, 15 mg/dm^3 .

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

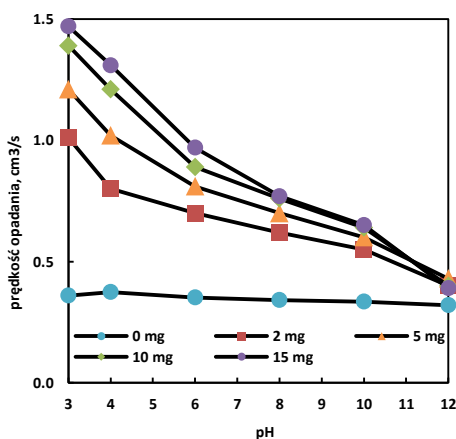
Na rysunkach 1. i 2. przedstawiono wpływ pH na prędkość opadania ziarn w roztworze surfaktantu kationowego (heksyloaminy) i anionowego (siarczanu dodecyloowo sodowego). Można zauważyć, że w procesach koagulacji w obecności surfaktantu prędkość koagulacji pogorszyła się. W przypadku użycia heksyloaminy (rys. 1) można zaobserwować, że stężenie na niewielki wpływ na prędkość opadanie zawiesiny. W przypadku siarczanu dodecyloowo-sodowego (rys. 2) w zależności od stężenia prędkość opadania jest większa niż w przypadku tych samych stężeń przy użyciu heksyloaminy, jednak użycie surfaktantu nie wpływa na poprawę czasu klarowania się zawiesiny. Zarówno na rys. 1. dla heksyloaminy, jak i na rys. 2. dla siarczanu dodecylo-sodowego można zaobserwować że niezależnie od użytego stężenia prędkość opadania ziarn przy pH 8 jest najniższa. Otrzymane wyniki potwierdzają

wcześniejsze badania Kruszakin, i Drzymała (2014) oraz Swobodzińskiej i Kowalczuka (2015), którzy wykazali, że najwyższe prędkości opadania ziarn w wodzie obserwuje się przy niskich i wysokich pH.



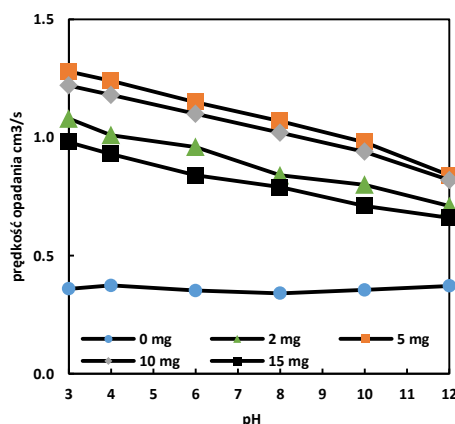
Rysunek 1.
Prędkości opadania ziarn od pH roztworu w danym stężeniu (mg/dm^3)
(a) heksyloaminy i (b) siarczanu dodecylowo-sodowego

Na rysunku 2. przedstawiono zależność prędkości opadania ziaren w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu anionowego Superfloc A-130. Można zaobserwować że w odniesieniu do procesu z wodą destylowaną (stężenie $0 \text{ mg}/\text{dm}^3$), obecność flokulantu anionowego wpływa korzystnie na przyśpieszenie procesu flokulacji. Najwyższe prędkości flokulacji są otrzymywane przy pH silnie kwaśnym przy stężeniu $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$, natomiast najniższe przy stężeniu $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rysunek 2.
Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu (mg/dm^3) flokulantu anionowego Superfloc A-130

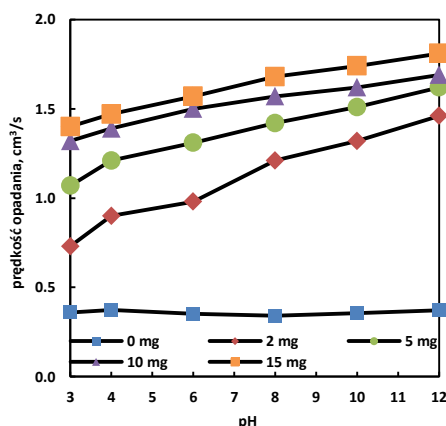
Na rysunku 3. przedstawiono zależność prędkości opadania ziarn w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu kationowego Superfloc C-521. Można zaobserwować, że w odniesieniu do procesu z wodą destylowaną, obecność flokulantu kationowego przy pH silnie kwaśnym wpływa na przyspieszenie procesu flokulacji. Najwyższe prędkości opadania ziarn otrzymuje się przy stężeniu 5 mg/dm^3 , natomiast najniższe przy stężeniu 15 mg/dm^3 .



Rysunek 3.

Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu flokulantu kationowego Superfloc C-521 (mg/dm^3)

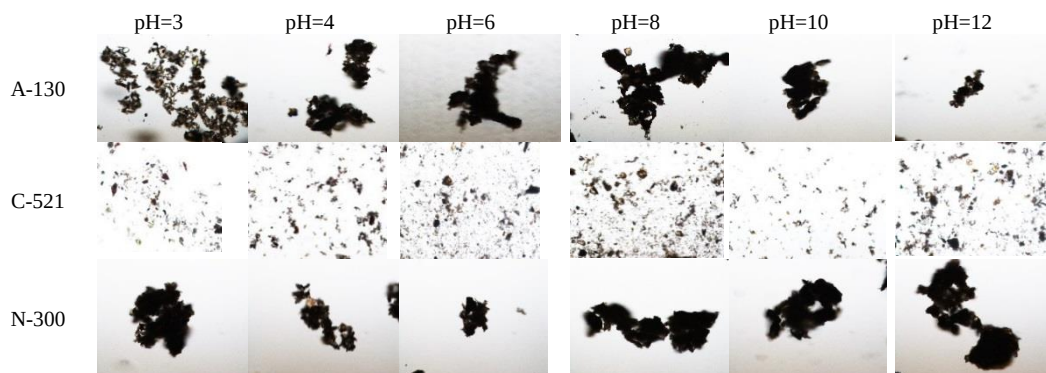
Na rysunku 4. przedstawiono zależność prędkości opadania ziarn w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu niejonowego Superfloc N-300. Można zaobserwować, że w podobnie jak w przypadku flokulantów anionowych i kationowych, obecność flokulantu niejonowego wpływa na przyspieszenie procesu flokulacji. Niezależnie od pH najwyższe prędkości opadania ziarn są otrzymywane przy stężeniu 15 mg/dm^3 , a najniższe przy stężeniu 2 mg/dm^3 . (rys. 4). Największe prędkości opadania ziarn obserwuje się w pH silnie zasadowym, dla każdego badanego stężenia roztworu. Powstałe flokuły w procesach flokulacji umieszczono w tabeli 1.



Rysunek 4.

Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu flokulantu niejonowego Superfloc N-300 (mg/dm^3)

Tabela 1.
Zdjęcia mikroskopowe flokuł powstałych przy użyciu surfaktantów Superfloc A-130, C-521, N-300



WNIOSKI

W pracy pokazano, że niezależnie od typu i stężenia surfaktantu, proces koagulacji wodnej zawiesiny łupka miedzionośnego uległ pogorszeniu. Dodanie do roztworu siarczuanu dodecyloowo-sodowego lub heksyloaniny wpływa niekorzystnie na proces koagulacji zawiesiny.

Zastosowanie flokulantu niezależnie od jego charakteru, wpływa na przyspieszenie procesu flokulacji. W przypadku flokulantu anionowego proces przebiega najefektywniej w środowisku kwaśnym przy dużym stężeniu odczynnika (15 mg/dm^3). Gdy zastosujemy flokulant kationowy największe prędkości sedymentacji występują przy stężeniu odczynnika 5 mg/dm^3 w środowisku kwaśnym do wartości pH 6, a powyżej tej granicznej wartości efektywność procesu maleje. Uniwersalnym rozwiązaniem jest zastosowanie flokulantu niejonowego, ponieważ w całym zakresie pH i stężenia, flokulant ten wpływa korzystnie na prędkość sedymentacji zawiesiny. Flokulant niejonowy działa najefektywniej przy maksymalnym stężeniu wynoszącym 15 mg/dm^3 oraz w środowisku silnie zasadowym.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej D. Niedźwieckiego pt. „Flokulacja łupka miedzionośnego”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

- Bakalarz A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13-18,
- Bodman S., Shah Y.T., Skriba M., 1972. *Settling of flocculated suspension of titanium dioxide and alum mud in water*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(1), 46-52.
- Bratny J., 1980. *Coagulation and flocculation with an emphasis on water and wastewater treatment*. Uplands Press, Croydon, England.
- Drzymała J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

- Kruszakin K.B., Drzymała J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-32.
- Łuszczkiewicz A., 2015. *Flokulacja zawiesin mineralnych*. Instrukcja do ćwiczeń WGGG PWr, Wrocław.
- Swebodzińska A., Kowalczyk P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: Co nowego w geologii. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53–60.
- Trochanowska J., Kowalczyk P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61-64,
- Yotsumoto H., Yoon R-H., 1993. *Application of extended DLVO theory, I. Stability of rutile suspensions*. J. Colloid Interface Sci., 157, 426-433.

Wstępne badania aglomeracji olejowej łupka miedzionośnego

Yücel Katmer, Engin Tünbel, Oktay Sahbaz, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Badano aglomerację olejową łupka cesztyńskiego pochodzącego z monokliny przedsudeckiej za pomocą heksanu, heptanu, dodecylofenolu, a także ich mieszanin z metyloizobutylokarbinolem będącym spieniaczem flotacyjnym. Użyty do badań łupek był rozdrabniany na sucho do uziarnienia $-100\ \mu\text{m}$. Nie obserwowano zachodzącej aglomeracji olejowej i odzysku łupka na sicie, gdy rozmiar oczek sita wynosił $0,5\ \text{mm}$. Jednakże, gdy do wydzielenia łupka z wody po aglomeracji użyto sita o rozmiarze oczek $0,1\ \text{mm}$, przy delikatnej dekantacji, na sicie odzyskiwano pewną ilość łupka. Największy odzysk aglomerowanego łupka na sicie o rozmiarze oczek wynoszących $0,1\ \text{mm}$ osiągnięto przy dużej dawce dodecylofenolu.

WPROWADZENIE

Cechsztyński łupek miedzionośny to niezmiernie interesująca substancja (Konopacka i Zagożdżon, 2014). Dzięki zawartości miedzi, węgla organicznego, węglanów, kwarcu i minerałów ilastych (Bakalarz, 2014), posiada on wyjątkowe właściwości. Ich poznanie zmusza do prowadzenia szerszych niż zwykle badań. Wiadomo już, że łupek miedzionośny jest naturalnie hydrofobowy, a jego kąt zwilżania wynosi około 45° (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Peng i Drzymala, 2014). Nie ulega on naturalnej flotacji w czystej wodzie (Drzymala, 2014). Natomiast łatwo poddaje się flotacji w obecności tylko spieniaczy (Kowalczuk et al., 2014; Szyszka et al., 2014). Typowe zbieracze flotacyjne, jak ksantogeniany czy oleje, wpływają niewiele na wzrost jego flotacji w obecności spieniaczy (Hammoudeh i Drzymala, 2016).

Łupek jako substancja naturalnie hydrofobowa powinna łatwo ulegać także aglomeracji olejowej, jak to się dzieje w przypadku węgla (Drzymala, 2007). Sam proces aglomeracji olejowej jest bardzo prosty, gdyż nie wymaga on specjalnych urządzeń i jest, jeżeli nie liczy się ceny oleju, tani w przeprowadzaniu, gdyż otrzymywane aglomeraty olejowe oddziela się od roztworu przez przesiewanie na sicie. Dlatego celem tej pracy było sprawdzenie czy aglomeracja olejowa badanego łupka jest możliwa.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

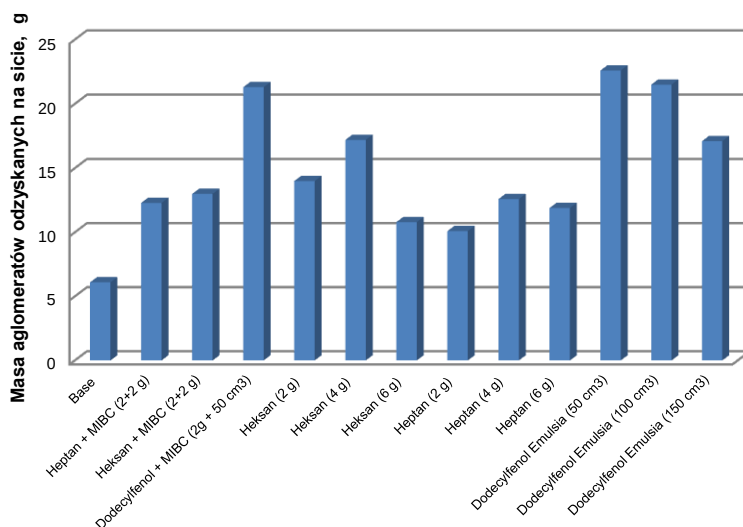
Do pojemnika z małymi przegrodami i objętości $200\ \text{cm}^3$ dodawano $25\ \text{g}$ łupka o uziarnieniu $-0,1\ \text{mm}$ i wypełniano go wodą destylowaną. Zawiesinę poddawano intensywnemu mieszaniu za pomocą mieszadła mechanicznego przez $15\ \text{min}$. Następnie dodawano odczynniki i zawiesina wypełniająca całkowicie pojemnik była mieszana przez dalsze przez $60\ \text{min}$. Po tym czasie zawiesinę była przelewana przez sito o rozmiarze oczek $500\ \text{lub}\ 100\ \mu\text{m}$. Otrzymany produkt był suszony w suszarce w temp 110°C . Badany łupek pochodził z KGHM Polska Miedź SA. Użyte oleje to heksan, heptan oraz dodecylofenol

(DDF). Ten ostatni stosowano w postaci emulsji. Do badań użyto także roztworu wodnego metyloizobutylokarbinolu (MIBC). Stężenie wodnego roztworu MIBC było 0,075%, a emulsji DDF 0,42 g/200 cm³ roztworu wodnego.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Łupek miedzionośny, ze względu na swoją naturalną hydrofobowość ulega łatwo flotacji spieniaczami (Konieczny et al., 2013). Należało spodziewać się, że także łatwo można dokonać jego aglomeracji olejowej, to jest utworzenia agregatów olejowo-łupkowych o znacznej wytrzymałości, tak jak to się obserwuje się dla węgla (Drzymała, 2007). Jednakże nie otrzymano takich agregatów. Otrzymane agregaty były wysoce delikatne i nie można ich było oddzielić od wody przez przesiewanie przez sito o rozmiarze oczek 0,5 mm. Dopiero użycie bardzo drobnego sita o rozmiarze oczek zbliżonych do rozmiaru najgrubszych ziaren łupka, czyli 0,1 mm, pozwoliło na oddzielenie części aglomeratów olej-łupek od wody. Obrazuje to rys. 1. Wynika z niego, że największy odzysk agregatów na użytym drobnym sicie otrzymuje się stosując dodecylfenol (DDF), który jest wysokocząsteczkowym, lepkim i nierozpuszczalnym w wodzie alkoholem. Podwyższanie ilości dodanego dodecylfenolu nie podnosi uzysku łupka. Także użycie metyloizobutylokarbinolu (MIBC), spieniacza flotacyjnego, który bardzo usprawnia proces flotacji, nie wpływa na wyniki aglomeracji olejowej łupka. Według Laskowskiego i Yu (2000) dopiero użycie oleju i długołańcuchowego zbieracza, to jest dodocylosulfonianu czy też dodecyloaminy powoduje dobra aglomerację substancji węglowych o niskiej hydrofobowości.

Zatem z przeprowadzonych badań wynika, że zagadnienie aglomeracji olejowej łupka jest zagadnieniem trudnym, nierozwiązanym i wymaga ono niestandardowego innowacyjnego podejścia.



Rysunek 1.

Wyniki aglomeracji olejowej łupka cesztyńskiego pochodzącego z monokliny przedsudeckiej.

Do badań użyto 25 gramów łupka o rozmiarze ziarn -0,1 mm.

Aglomeraty łupkowe odzyskiwano przez przelewanie przez sito o rozmiarze oczek -0.1 mm

PODSUMOWANIE

W wyniku badań stwierdzono, że mimo że stosowane oleje wiążą się z łupkiem, to jednak jego aglomeracja jest bardzo słaba, przez co nie można odzyskać aglomeratów z roztworu wodnego przez przesiewanie ich przez sito o oczkach 0,5 mm. Dopiero zastosowanie bardzo drobnego sita (0,1 mm) pozwala częściowo odseparować aglomeraty łupkowo-olejowe. Najlepszą separację osiągnięto dla dużej ilości dodecylofenolu (50 cm^3 emulsji), czyli 0,42% wagowych oleju do łupka. Zaobserwowano, że MIBC nie ma znaczącego wpływu na aglomerację olejową łupka.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S50167.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BEDNAREK P., KOWALCZUK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014, 51-55.
- DRZYMAŁA J., 2007. *Mineral Processing: Foundations of Theory and Practice of Minerallurgy*, Ofic. Wyd. PWr., Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- HAMMOUDEH E.J., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego spieniaczem i ksantogenianami*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 166–169.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by preflotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(1), 2013, 189–201
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDZON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny LGOM*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12
- KOWALCZUK P. B., BULUC, B. SAHBAZ, O. DRZYMAŁA, J. , 2014. *In search of an efficient frother for preflotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50(2), 835-840.
- LASKOWSKI J.S., YU Z., 2000. *Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank oxidized coals*. Int. J. Miner. Process. , 58, 237–252
- PENG, M., DRZYMAŁA, J., 2014. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75.

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego i próba jego aglomeracji sferycznej w obecności kwasu oleinowego zmieszanego z heptanem

Jakub Andrzej Kuriata, Jan Drzymała

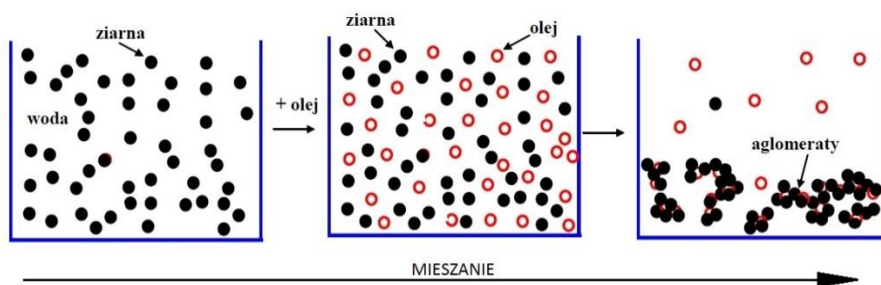
Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego występującego w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym jest procesem trudnym. Aglomeracja zachodzi tylko w znikomym zakresie w obecności węglowodorów. Lepsza aglomeracja zachodzi wtedy, gdy proces prowadzi się w zmodyfikowany sposób, polegający na początkowym zwilżaniu łupka nie wodą lecz olejem. Natomiast mieszanie łupka miedzionośnego z kwasem oleinowym i heptanem, zanim otrzymaną pastę umieści się w wodzie, prowadzi do aglomeracji sferycznej.

WPROWADZENIE

Łupek miedzionośny, znany w literaturze światowej jako Kupferschiefer (Der Grosse Brockhaus Handbuch, 1931; Vaughan i inni, 1989), jest naturalnie hydrofobowy (Drzymała, 2014) i łatwo ulega flotacji w obecności tylko spieniaczy (Konieczny i inni, 2013; Witecki i inni, 2014). Na tej podstawie można założyć, że łupek miedzionośny będzie także ulegać aglomeracji olejowej (rys.1), w której hydrofobowe pęcherzyki powietrza są zastąpione hydrofobowymi kropelkami oleju. Dokładniej, aglomeracja olejowa jest to proces polegający na łączeniu się ziarn mineralnych z kroplami oleju i opadaniu ich na dno zbiornika, w którym zachodzi proces. Oleje, to substancje które nie mieszają się z wodą. Mogą to być węglowodory, alkohole, kwasy karboksylowe i inne ciecze.



Rysunek 1.
Schemat aglomeracji olejowej (Drzymała, 2009)

Agglomerację olejową można prowadzić na różne sposoby. Najczęściej do zawiesiny składającej się z ziarn mineralnych i wody wprowadza się sam olej lub olej w postaci emulsji wodnej. Intensywne mieszanie mieszaniny prowadzi do przyłączenia się oleju do ziarn wykazujących się tak zwaną akwaolejofilnością (Yang i Drzymała, 1986), co w efekcie może

wytworzyć aglomeraty olejowe (Drzymała, 2009). Akwaolejofilność to zdolność do przylączania się kropelek oleju do powierzchni ciała stałego zanurzonego w wodzie. Akwaolejofilność można wyrazić za pomocą kąta zwilżania, który zwyczajowo mierzy się przez fazę olejową (Yang i Drzymała, 1986).

Przez analogię do różnych odmian flotacji, innym sposobem przeprowadzenia aglomeracji olejowej może być metoda polegająca na bezpośrednim kontakcie ziarn i oleju, bez udziału wody. W pierwszej kolejności materiał mineralny jest mieszany z olejem, a następnie mieszanina ta jest łączona z wodą i intensywnie mieszana. Sposób ten nazywany jest metodą bezpośredniego kontaktu (Ahmed i Drzymała, 2004). Podobnie do rozwiązania stosowanego we flotacji, metoda ta może przynieść lepsze rezultaty niż zwykła aglomeracja, ze względu na większe prawdopodobieństwo kontaktu trójfazowego oleju z ziarnami akwaolejofilnymi i jego rozprzestrzeniania się (Ahmed i inni, 2013). Wytworzone aglomeraty olejowe można potem wydzielić za pomocą przesiewania, dekantacji, czy także syfonowania.

Odmianą aglomeracji olejowej jest aglomeracja sferyczna (Puddington i inni, 1966; Drzymała, 2009). Zachodzi ona wtedy, gdy ziarna i olej w wyniku intensywnego mieszania zawiesiny tworzą kulki lub kuleczki, których średnica zależy w największym stopniu od ilości oleju. Warunkiem zajścia aglomeracji sferycznej jest wysoka aquaolejofilność aglomerowanych ziarn, której kąt zwilżania musi być około 90° (Drzymała, 1966).

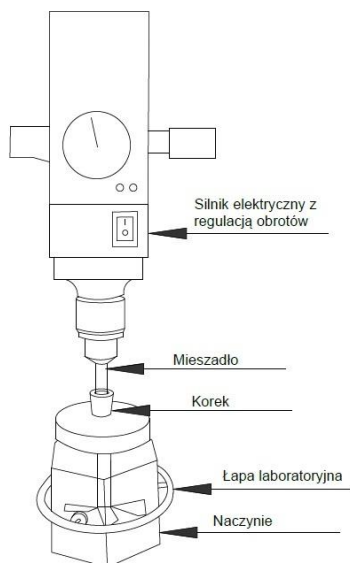
Aglomeracji olejowej ulega wiele węgli. Jednakże łupki miedzionośny, którego hydrofobowość jest zbliżona do niektórych węgli (Drzymała, 2009), nie ulega aglomeracji olejowej w czystej wodzie. Powstałe aglomeraty są drobne, mało wytrzymałe mechanicznie i nie można je łatwo odseparować od pozostałych składników zawiesiny. Niewielką poprawę aglomeracji olejowej uzyskuje się poprzez dodawanie do układu aglomeracyjnego olejów o dużej lepkości, jak dodecylfenol wraz ze spieniaczami flotacyjnymi (Katmer i inni, 2015).

Z zaprezentowanego ogólnego przeglądu literatury na temat aglomeracji olejowej, zwłaszcza łupka miedzionośnego, wynika że zagadnienie to jest bardzo złożone, dlatego celem tej pracy było uzyskanie więcej informacji o zdolności łupka miedzionośnego do aglomeracji olejowej.

Ze względu na istnienie kilku sposobów prowadzenia aglomeracji olejowej, dobrze jest wstępnie wykonać różnorodne eksperymenty aglomeracyjne. Dlatego w tej pracy przeprowadzono cztery serie pomiarowe. W pierwszej prowadzono klasyczną aglomerację olejową polegającą na sporządzaniu zawiesiny wodnej łupka i dodawanie do niej emulsji węglowodoru w wodzie. W drugiej serii pomiarowej wykorzystywano wspomnianą już metodę bezpośredniego kontaktu oleju z ziarnami mineralnymi. W trzeciej serii pomiarowej badano selektywną aglomerację olejową łupka z mieszaniny z kwarcem stosując metodę bezpośredniego kontaktu oleju z łupkiem. W czwartej serii pomiarowej podjęto próbę aglomeracji sferycznej łupka.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badania aglomeracji olejowej przeprowadzono na łupku miedzionośnym, pochodzącym z jednego z Zakładów Górniczych KGHM Polska Miedź S.A., o uziarnieniu $0-40\ \mu\text{m}$. Do badań użyto też kwarcu o uziarnieniu $0-54\ \mu\text{m}$. Do badań wykorzystano wodę destylowaną, heptan oraz kwas oleinowy. Cały proces mieszania przeprowadzano bez dostępu powietrza. W tym celu zbudowano specjalne naczynie z uszczelnieniem, przez które dla usunięcia powietrza wlewano wodę (rys. 2.). Aglomeraty były odzyskiwane przez przesiewanie na sicie o wielkości oczek $0,63\ \text{mm}$. Sam reaktor, w którym prowadzono aglomeracje olejową, był szklany, a jego przekrój heksagonalny. Objętość pojemnika szklanego wynosiła $200\ \text{cm}^3$.



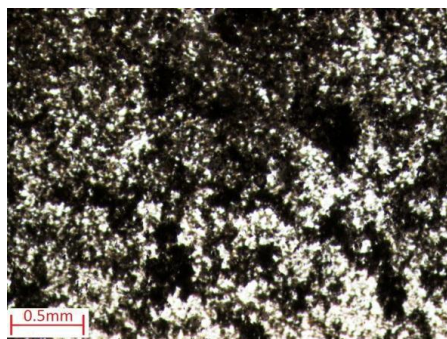
Rysunek 2.
Mieszalnik wykorzystany do aglomeracji olejowej

Przeprowadzono cztery serie pomiarowe. W pierwszej prowadzono klasyczną aglomerację olejową polegającą na sporządzaniu zawiesiny wodnej łupka i dodawanie do niej emulsji węglowodoru w wodzie. W drugiej serii pomiarowej wykorzystywano tak zwaną metodę bezpośredniego kontaktu oleju z ziarnami mineralnymi. W tych eksperymentach 2 g łupka zwilżano 1 cm³ heptanu tworząc mieszaninę, którą następnie umieszczano w wodzie destylowanej i mieszano. W tej serii pomiarowej badano wpływ różnych parametrów na proces, w tym czas i intensywność mieszania, pH, dawki heptanu oraz sposób jego dozowania. W ramach tej serii testowano wpływ dodatku spieniacza C₄E₃ o stężeniu 5,01 g/dm³ na proces. W trzeciej serii pomiarowej, na podstawie wcześniejszych doświadczeń, badano selektywną aglomerację olejową łupka z mieszaniny z kwarcem stosując metodę bezpośredniego kontaktu oleju z łupkiem. W czwartej serii pomiarowej podjęto próbę aglomeracji sferycznej łupka. W tym celu wykorzystano kwas oleinowy w ilości 1 cm³ na 2 g łupka oraz mieszaninę kwasu oleinowego i heptanu w stosunku 1:1 przy 2 g łupka. Zdjęcia aglomeratów wykonano za pomocą kamery przy udziale programu Motic Images Plus 2,0.

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

KLASYCZNA AGLOMERACJA OLEJOWA ŁUPKA HEPTANEM

W tej serii pomiarowej prowadzono aglomerację olejową w typowy sposób, polegający na dodawaniu do zawiesiny wodnej łupka heptanu w postaci ciekłej. Aglomeraty (rys. 3.) próbowano odzyskiwać na sicie o wymiarze okrągłych oczek wynoszącym 0.63 mm. Wychody aglomeratów w tych pomiarach były nieznaczne, co zgodne jest z obserwacjami Katmera i współpracowników (2015). Zatem należy stwierdzić, że łupek miedziowy nie ulega aglomeracji olejowej, jeżeli proces ten prowadzi się w sposób przyjęty w literaturze jako standardowy.



Rysunek 3.

Fotografia aglomeratów otrzymanych standardową metodą aglomeracji. Aglomeraty są małe i słabe

AGLOMERACJA OLEJOWA ŁUPKA W WYNIKU ZASTOSOWANIA BEZPOŚREDNIEGO KONTAKTU ŁUPKA Z OLEJEM

W tej serii pomiarowej prowadzono aglomeracje olejową w nietypowy sposób, polegający na kontaktowaniu ziarn łupka z olejem w postaci ciekłej bez udziału wody. Następnie mieszaninę łupka z olejem umieszczano w wodzie i poddawano agitacji. Otrzymywane aglomeraty odzyskiwano na sicie o wymiarze okrągłych oczek wynoszącym 0,63 mm. Wyniki tych badań zamieszczono w tabeli 1, z której wynika, że największy wychód łupka, wynoszący około 38%, osiąga się obrotach mieszadła wynoszących 1000 obrotów/min. Zatem odzysk łupka nie jest zbyt duży, ale czas agitacji nie był długi (2 min).

Tabela 1.

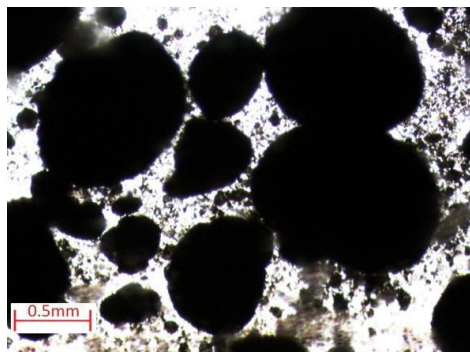
Wychody aglomeratów odzyskanych na sicie 0,63 mm w zależności od prędkości obrotowych

Ilość łupka [g]	Ilość heptanu [cm ³]	pH	Obroty mieszania [1/min]	Koncentrat [g]	Odpad [g]	% aglomeratów [%]	Strata [%]
2,000	1,0	7,610	500	0,600	1,200	33,33	10,00
1,992	1,0	7,940	1000	0,000	1,900	0,00	4,62
2,002	1,0	7,740	1000	0,700	1,100	38,89	10,09
2,002	1,0	7,820	1500	0,400	1,500	21,05	5,09
2,002	1,0	7,500	2000	0,200	1,800	10,00	0,10

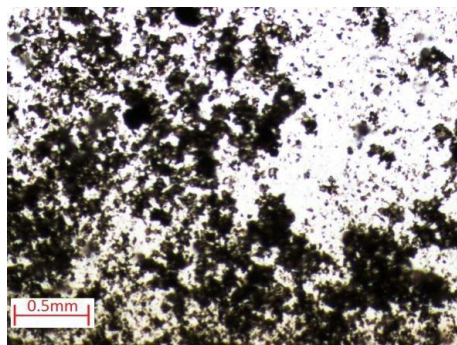
Kształt i wielkość aglomeratów otrzymanych metodą bezpośredniego kontaktu łupka z olejem pokazano na rys. 4. Z rysunku 4 wynika, że teraz mamy do czynienia z aglomeracją olejową. Należy jednak dodać, że otrzymywane aglomeraty miały specyficzną budowę, gdyż zwykle ziarna łupka otaczały kroplę oleju. Zwiększanie obrotów mieszadła zmniejszały rozmiar agregatów (rys. 4).

W dalszych badaniach, stosowano obroty wynoszące 1000 obrotów na minutę, ale pH zawiesiny obniżano do ~2,71 stosując HCl do jego regulacji. Dzięki temu odzysk zaglomerowanych ziarn na sicie o oczkach 0,63 mm zwiększył się do 50%. Można przypuszczać, że wzrost wychodu powodowany jest zbliżeniem się pH roztworu do iep łupka, które występuje przy pH 3,0-3,5 (Peng i Drzymała, 2014). W środowisku kwaśnym obserwuje się także zwiększoną koagulację łupka (Kruszakin i Drzymała, 2014, Michalski, 2015). Jednakże badania Swebodzińskiej i Kowalczyka (2015) wskazują, że hydrofobowość łupka nie zmienia się z pH.

Przedłużony czas mieszanie do 120 minut powoduje powstanie małych aglomeratów, ale część z nich była sferyczna (rys. 5). Aglomeratów powstałych w tym teście również nie udało się odzyskać na sicie 0,63 mm. Odzysk aglomeratów nie udało się poprawić przez dodawanie do układu aglomeracyjnego spieniacza C_4E_3 . Nie powiodła się również próba rozdziału łupka od kwarcu metodą aglomeracji olejowej z użyciem bezpośredniego kontaktu oleju i ziarn łupka.



(a)



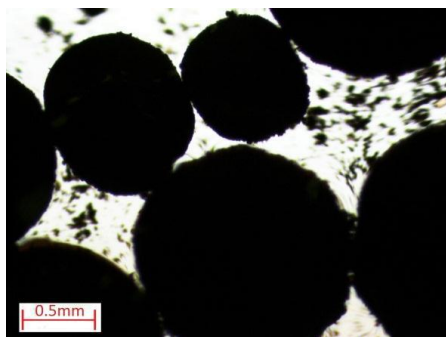
(b)

Rysunek 4.

Agglomeraty olejowe powstałe stosując różne prędkości mieszania a) 1500 obr /min, b) 2000 obr/min. Aglomeracja metodą bezpośredniego kontaktu

AGLOMERACJA SFERYCZNA ŁUPKA W WYNIKU ZASTOSOWANIA BEZPOŚREDNIEGO KONTAKTU ŁUPKA Z OLEJEM BĘDĄCYM MIESZANINĄ HEPTANU I KWASU OLEINOWEGO

Na podstawie badań Drzymały (1994), który wzbogacał mieszaninę Fe_3O_4 i SiO_2 stosując heptan i kwas oleinowy (HOL) jako substancję hydrofobizującą postanowiono sprawdzić jak te odczynniki zadziałają w przypadku aglomeracji łupka miedzionośnego. W tej serii testy prowadzono metodą bezpośredniego kontaktu ziarn z mieszaniną heptanu i kwasu oleinowego, a następnie całość umieszczano w wodzie i poddawano mieszaniu. Testy te wykazały, że otrzymuje się aglomeraty sferyczne (rys. 5), a ich odzysk na sicie 0,63 mm jest prawie całkowity.



Rysunek 5.

Agglomeraty sferyczne powstałe w wyniku zastosowania kwasu oleinowego i heptanu (2g łupka miedzionośnego, 0,5 cm³ heptanu + 0,5 cm³ kwasu oleinowego, metoda bezpośredniego kontaktu)

WNIOSKI

Aglomeracja łupka miedzionośnego zachodzi tylko w znikomym zakresie w obecności węglowodorów. Lepsza aglomeracja zachodzi wtedy, gdy proces prowadzi się w zmodyfikowany sposób, polegający na początkowym zwilżaniu łupka nie wodą, lecz olejem. Natomiast mieszanie łupka miedzionośnego z kwasem oleinowym i heptanem zanim otrzymaną pastę umieści się w wodzie, prowadzi do aglomeracji sferycznej i wysokiego odzysku aglomeratów.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (J.K. Kuriata) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- AHMED H. A.M., ALJUHAN M. S., DRZYMAŁA J., 2013. *Flotation after direct contact of flotation reagents with carbonate particles part 1. model investigations*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49(2), 2013, 713–723.
- AHMED A.M.H., DRZYMAŁA J., 2004. *Effect of flotation procedure and composition of reagents on yield of a difficult-to-float coal*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 53–63.
- DER GROSSE BROCKHAUS HANDBUCH DES WISSENS, 1931, t.10 (kat-kz), Brockhaus, Leipzig.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- DRZYMAŁA J., 1994. *Separation of magnetite from synthetic mixture with quartz by oil agglomeration*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 76, Studia i Materiały, nr 24, 1994, 63–72.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- DRZYMAŁA J., 1996. *The Importance of Contact Angle Equal to 90 Degrees in Interfacial Processes*. Proc. International Conference on Analysis and Utilization of Oily Wastes, AUZO'96, Gdansk, Poland, 393-396.
- KATMER Y., TÜNBEK E., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2016. *Wstępne badania aglomeracji olejowej łupka cesztyńskiego pochodzącego z monokliny przedsudeckiej*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 64-66.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.
- KRUSZAKIN K.B., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KRUSZAKIN K.B., DRZYMAŁA J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 29-32.
- KURIATA J.K., 2015. *Agglomeracja olejowa łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- MICHAŁSKI M., 2015. *Stabilność zawiesiny wodnej łupka miedzionośnego w obecności wody kopalnianej*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- POŁOWCZYK I., BASTRYK A., KOŹLECKI T., SAWIŃSKI W., WRÓBEL I., SADOWSKI Z., 2008. *Oil agglomeration of mineral tailings in mixed-surfactant system*. Czasopismo Techniczne. Chemia, 2008 R. 105, z. 2-Ch, 219-228, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- PUDDINGTON I.E., SMITH H.M., FARNARD J.R., 1966. *Process for the separation of solids by agglomeration*. U.S. Patent No. 3,268,071.

- SIRIANNI, A. F., CAPES, C. E., PUDDINGTON, I. E., 1969. *Recent Experience with the Spherical Agglomeration Process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 47, April, 1969, Division of Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa, Ontario.
- SWEBODZIŃSKA, A., KOWALCZUK, P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: *Co nowego w geologii*. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53–60.
- VAUGHAN, D.J., SWEENEY, M., FRIEDRICH, G., RIEDEL, R., HARANCZYK, C., 1989. *The Kupferschiefer: An Overview with an Appraisal of the Different Types of Mineralization*. Economic Geology. Bd. 84, Nr. 5, 1003–1027.
- WITECKI, K., DUCHNOWSKA, M., KOWALCZUK, P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWiR, Wrocław, 2014, 83-90.
- YANG, G.C.C., DRZYMAŁA, J., 1986. *Aqua-oleophilicity and aqua-oleophobicity of solid surfaces*. Colloids and Surfaces, 17, 313-315.

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego w obecności nafty i surfaktantów

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wyrbrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Aglomerację zawiesiny łupka miedzionośnego wykonano z użyciem chlorowodorku dodecyloaminy jako emulgatora oraz nafty jako cieczy wiążącej. Z uwagi na ujemną wartość potencjału dzeta, jaką przyjmują cząstki łupka w wodzie w badanym zakresie pH, użyto surfaktantu kationowego jako emulgatora nafty. Z kolei surfaktant anionowy (dodecylosiarczan sodu) dodawano wcześniej do zawiesiny. Zbadano również odwrotną kombinację surfaktantów, tzn. DDA był dodawany do zawiesiny a SDS do emulsji nafty. Zbadano wpływ stężenia surfaktantu i kolejności jego dodania na średni rozmiar aglomeratów. W doświadczeniach aglomeracyjnych wykorzystano mieszkadło mechaniczne z końcówką turbinową. Aglomeraty, powstałe w wyniku łączenia cząstek ciała stałego przez mostki olejowe, były separowane na sicie. Po ich wysuszeniu wykonano analizę sitową, aby określić średni rozmiar aglomeratów. Zdjęcia pozwoliły na analizę kształtu otrzymanych aglomeratów. Otrzymano sferyczne aglomeraty różnej wielkości, ale również o nieregularnej strukturze i będące konglomeratami.

WPROWADZENIE

Proces aglomeracji olejowej może być wykorzystywany do odzysku oraz wydzielania drobnych cząstek ciała stałego z zawiesin wodnych poprzez dodanie oleju i mieszanie. Ze względu na kształt otrzymanych aglomeratów mówimy również o aglomeracji sferycznej (Rossetti i Simons, 2003; Drzymała, 2009). Do tej pory wykazano użyteczność tego procesu do oczyszczania węgla z siarki i popiołu, odzysku cennych minerałów z rud, usuwania metali ciężkich ze ścieków, remediacji gruntów, odbarwiania papieru czy formowania adsorbentów z materiałów odpadowych (Szymocha, 1989; House i Veal, 1992; Pietsch, 2005).

Wynik procesu aglomeracji oraz struktura utworzonych aglomeratów zależy od wielu czynników, takich jak zwilżalność cząstek ciała stałego, rozkład wielkości cząstek, rodzaj i ilość użytego oleju, sposób i intensywność mieszania, czy pH zawiesiny (Drzymała, 2009). Natomiast wytrzymałość aglomeratów zależy od napięcia międzyfazowego woda-olej, kąta zwilżania cząstki ciała stałego przez olej mierzony poprzez fazę wodną oraz stosunku ilości ciała stałego i oleju (Binks i Horozov, 2006).

Aglomeracja olejowa cząstek mineralnych zawieszonych w wodzie jest możliwa tylko wtedy, gdy ich powierzchnia jest chociaż częściowo zwilżana przez ciecz mostkującą (olej). Dla substancji hydrofilowych jest to możliwe jeśli wcześniej ich powierzchnia zostanie zmodyfikowana np. poprzez adsorpcję surfaktantu (Huang i Berg, 2003; Duzyol i Ozkan, 2010).

Surfaktanty użyte do modyfikacji powierzchni cząstek adsorbują się również na powierzchni międzyfazowej woda-olej obniżając napięcie międzyfazowe, co może prowadzić

do osłabienia mostków cieczy wiążącej i rozbicia aglomeratów w trakcie mieszania lub wręcz uniemożliwić zajście procesu aglomeracji (Laskowski, 1992; Cebeci i Sönmez, 2004).

W niektórych aplikacjach stosuje się mieszaniny surfaktantów, jak np. we flotacji (Hosseini i Forssberg, 2007) czy aglomeracji (Bastrzyk i in., 2011). Mieszanina surfaktantów może nie tylko tworzyć mieszane filmy na granicach faz, jest również możliwe, że powstają nierozpuszczalne kompleksy (Helbig i in., 1998).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto przesianej na mokro a następnie wysuszonej frakcji $-40\ \mu\text{m}$ łupka miedzionośnego z rejonu LGOM. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła $16,5\ \mu\text{m}$ a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio $3,2$ i $45,5\ \mu\text{m}$ (Polowczyk, 2016b). Użyto surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA, Alfa Aesar) oraz anionowego (dodecylsiarczan sodu, SDS, Alfa Aesar), charakteryzujących się taką samą długością łańcucha węglowodorowego (C_{12}). Jako cieczy wiążącej użyto nafty oświetleniowej (Synpeco).

Proces aglomeracji prowadzono z użyciem mieszadła mechanicznego IKA Yellow line OST basic (IKA) z końcówką 3-łopatkową turbinową o średnicy $50\ \text{mm}$, generującą przepływ osiowy (rys. 1).



Rysunek 1.

Zdjęcie końcówki mieszającej wykorzystanej w badaniach

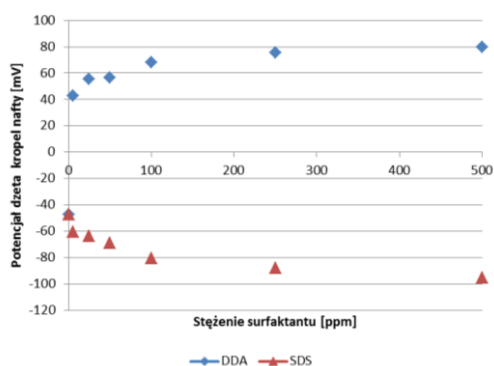
Zawiesiny łupka do aglomeracji przygotowywano w następujący sposób: odważano do szklanego pojemnika $2\ \text{g}$ łupka i zalewano go $100\ \text{cm}^3$ wody dejonizowanej lub roztworu surfaktantu anionowego bądź kationowego (w zakresie stężeń surfaktantu $5\text{--}500\ \text{ppm}$). Mieszano przez chwilę a następnie odstawiano do następnego dnia, w celu zaadsorbowania surfaktantu. Emulsję nafty w wodzie dejonizowanej lub roztworze surfaktantu ($25\ \text{cm}^3$) przygotowywano na homogenizatorze ultradźwiękowym Sonopuls HD 2070 (Bandelin) z mikrokończówką MS73 na 60% mocy przez $1\ \text{minutę}$. Do mieszającej się zawiesiny wlewano wcześniej przygotowywaną emulsję nafty z surfaktantem i kontynuowano proces mieszania. Otrzymane aglomeraty odsączano na sicie, suszono w temp. 40% a następnie przez $48\ \text{h}$ trzymano w eksykatorze w oparach nafty, aby zapobiec rozpadowi aglomeratów podczas analizy sitowej. Na podstawie wyników analizy sitowej wyznaczono następnie średni rozmiar aglomeratów. Wstępne badania aglomeracyjne pozwoliły na określenie czasu ($10\ \text{minut}$), intensywności mieszania ($1000\ \text{rpm}$) oraz optymalnej ilości nafty ($0,8\ \text{cm}^3$). Również ilość $1000\ \text{ppm}$ roztworu DDA/SDS została ustalona na $25\ \text{cm}^3$.

Potencjał dzeta kropeł nafty w roztworze surfaktantu kationowego lub anionowego zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Niewielką ilość nafty dodawano do $10\ \text{ml}$ roztworu DDA lub SDS w zakresie stężeń surfaktantu ($5\text{--}500\ \text{ppm}$) aby uzyskać mętność emulsji na poziomie pozwalającym pomiar potencjału dzeta. Zasada działania urządzenia i sposób wykonania pomiaru opisano wcześniej (Polowczyk, 2016a).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aglomeracja olejowa zawiesiny łupka miedzionośnego okazała się być możliwa z wykorzystaniem chlorowodoru dodecyloaminy oraz nafty. Ten kationowy surfaktant często wykorzystywany jest w procesach przeróbki, np. jako kolektor flotacyjny a także jako modyfikator w procesie aglomeracji. Jednocześnie zastosowano anionowy odpowiednik, czyli dodecylosiarczan sodu, który to surfaktant, wydawać by się mogło, nie adsorbuje się na powierzchni łupka, z uwagi na jego ujemny potencjał. Wyznaczone izotermy adsorpcji obu surfaktantów wskazują, że molekuł obu surfaktantów ubywa z roztworu po kontakcie z powierzchnią łupka, jednak surfaktant kationowy adsorbuje się w zdecydowanie większej ilości (Polowczyk, 2016c).

W następnej kolejności zmierzono potencjał dzeta kropeł emulsji nafty zemulgowanej w roztworze surfaktantu kationowego DDA oraz anionowego SDS (rys. 2). Potencjał dzeta nafty w wodzie dejonizowanej jest ujemny i wynosi ok. -47 mV. Rosnące stężenie surfaktantu anionowego zwiększa ujemną wartość potencjału aż do ok. -100 mV przy stężeniu 500 ppm SDS. Niewielka ilość surfaktantu kationowego zmienia znak potencjału dzeta kropeł na dodatni i doprowadza go do wartości ok. +80 mV dla 500 ppm DDA. Są to wyniki jak najbardziej logiczne, ponieważ wiadomo, że surfaktanty lokują się na granicach olej-woda w ten sposób, że ich ogony skierowane są w stronę kropli oleju zaś części hydrofilowe zwrócone są w kierunku roztworu wodnego. Tak więc kropla przyjmuje ładunek głowy surfaktantu, a im większe jest jego stężenie, tym potencjał jest większy. Jeśli emulsja zostanie dodana do zawiesiny cząstek ciała stałego, wprowadzone krople oleju będą w trakcie mieszania zderzać się z cząstkami i łączyć się z nimi jeśli, po pierwsze powierzchnia cząstek będzie odpowiednio hydrofobowa, a po drugie na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych, jeśli ładunek kropeł będzie przeciwny do ładunku na cząstkach (Polowczyk i in., 2014; 2015). Jednak użycie surfaktantów w procesie aglomeracji olejowej niesie ze sobą ryzyko zbytniego obniżenia napięcia międzyfazowego, poniżej wartości krytycznej, co skutkuje osłabieniem siły mostków olejowych i w efekcie brakiem aglomeracji (Cebeci i Sönmez, 2004; Ozkan i in., 2005). Zderzenia cząstek stają się nieefektywne a krople oleju są mocno zemulgowane w wodzie (Laskowski, 1992).



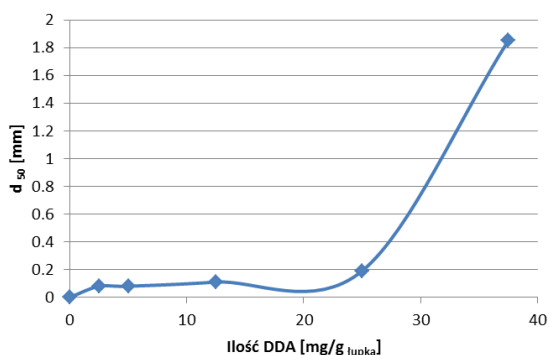
Rysunek 2.

Zmiana potencjału dzeta kropeł nafty w roztworze surfaktantów o zmiennym stężeniu

Wyniki pomiarów potencjału dzeta kropeł emulsji oraz ziaren łupka (Polowczyk, 2016c) wskazują, że w badanym zakresie stężeń chlorowodorek dodecyloaminy nie zmienia jednak znaku ładunku potencjału dzeta łupka. Tak więc, jeśli potencjał dzeta cząstek ciała stałego

pozostaje ujemny to potencjał dzeta kropeł oleju powinien być dodatni, żeby proces aglomeracji mógł zajść na drodze elektrostatycznego oddziaływania. Zdecydowano się więc na wcześniejszą modyfikację powierzchni łupka surfaktantem anionowym (SDS) a naftę podawano jako emulsję z surfaktantem kationowym (DDA). Zauważono, że w przypadku adsorpcji DDA następowała koagulacja zawiesiny łupka. Jeśli dodawany był SDS, nie obserwowano takiego efektu. Potwierdzają ten fakt również badania opisane wcześniej (Polowczyk, 2016c). Wszystko więc przemawia za tym, że to właśnie surfaktant kationowy powinien być użyty jako modyfikator powierzchni łupka w procesie aglomeracji. Sprawdzone więc również odwrotny wariant użycia surfaktantów – DDA do zawiesiny łupka a SDS jako emulgator.

Najpierw jednak wykonano badania aglomeracji olejowej łupka z użyciem jedynie DDA w emulsji. Wpływ ilości chlorowodoru dodecyloaminy w emulsji na średni rozmiar aglomeratów łupka miedzionego pokazano na rys. 3. Można zauważyć niewielki wzrost średnicy aglomeratów z wzrastającym stężeniem DDA. Dopiero dla dużego stężenia 37,5 mg/g łupka średni wymiar przekroczył 1 mm.



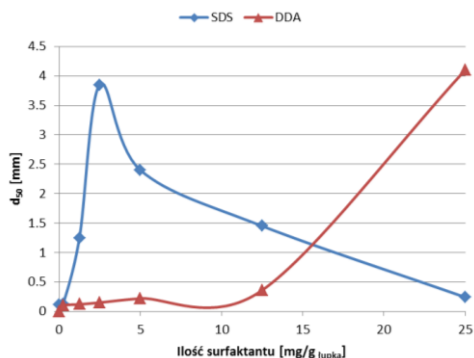
Rysunek 3.

Zależność średniego wymiaru aglomeratów od ilości DDA. Ilość nafty 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut

Wyniki aglomeracji z wykorzystaniem obu surfaktantów pokazano na rys. 4. Dość ciekawy jest fakt, że w przypadku zastosowania SDS jako modyfikatora powierzchni łupka (dodany do zawiesiny), rozmiar aglomeratów najpierw rósł ze wzrastającym stężeniem surfaktantu, do wartości ok. 4 mm dla ilości SDS 2,5 mg/g łupka, a następnie malał. Ilość DDA w emulsji pozostała na tym samym poziomie we wszystkich próbkach, tj. 12,5 mg/g łupka. Z kolei dla DDA użytego do modyfikacji zawiesiny, wielkość aglomeratów rosła z ilością dodanego surfaktantu aż do wartości ok. 4 mm dla ilości DDA 25 mg/g łupka. W tych próbkach w emulsji użyto SDS w ilości 12,5 mg/g łupka. Jak widać, lepszy efekt aglomeracyjny osiąga się jeśli jest on wsparty elektrostatycznym przyciąganiem kropeł oleju i cząstek ciała stałego. To znaczy, mniejsza ilość surfaktantu wystarczy do osiągnięcia rozmiaru aglomeratów powyżej 1 mm. Należy jednak sprawdzić, czy wyznaczone stężenie jest stężeniem optymalnym, ponieważ przekraczając go osiągamy zmniejszenie rozmiaru aglomeratów. W odwrotnej kolejności dodania surfaktantów, tj. kationowy zastosowany w zawieszynie a anionowy jako emulgator, prawdopodobnie efekt aglomeracji wywołany jest hydrofobową aglomeracją związaną z pokryciem powierzchni ciała stałego warstwą surfaktantu, która wykazuje powinowactwo do fazy organicznej, czyli kropeł emulsji.

Podobną zależność zmiany średnicy wynikającą z kolejności dodania surfaktantu zaobserwowali Polowczyk i in. (2008). W tym przypadku użyta była kombinacja chlorowodoru dodecyloaminy oraz oleinianu sodu a aglomeracji naftą poddano odpady po flotacji rudy niklu.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia wykonane aparatem cyfrowym przykładowych aglomeratów łupka miedzionośnego otrzymane z naftą z użyciem chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu.



Rysunek 4.

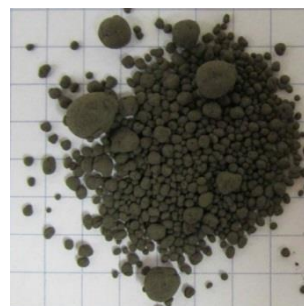
Zależność średniego wymiaru aglomeratów od ilości surfaktantu dodanego do zawiesiny. Ilość surfaktantu użytego do przygotowania emulsji nafty odpowiadała 12,5 mg/g łupka. Ilość nafty 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut



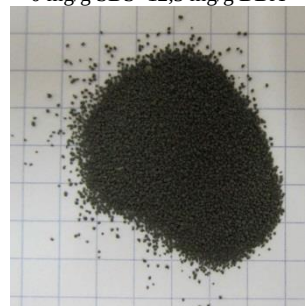
0 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



2,5 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



12,5 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



12,5 mg/g DDA+12,5 mg/g SDS



25 mg/g DDA+12,5 mg/g SDS



0 mg/g SDS+37,5 mg/g DDA

Rysunek 5.

Zdjęcia aglomeratów łupka miedzionośnego utworzone z naftą oraz DDA i SDS.
Ilość nafty: 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut

WNIOSKI

Otrzymane średnie średnice aglomeratów powstałych w wyniku aglomeracji zawiesiny łupka miedzionośnego naftą różniły się znacznie w zależności od ilości dodanych surfaktantów ale również od kolejności ich zastosowania.

Zastosowanie jednocześnie surfaktantu anionowego i kationowego dało efekt synergiczny i pozwoliło na otrzymanie aglomeratów o większej średnicy. Jednak kolejność dodanych surfaktantów, czyli który dodawany był najpierw do zawiesiny, a który później w emulsji z naftą, miało decydujący wpływ na efekt aglomeracji. Jak wykazały badania, surfaktant kationowy powinien być zastosowany jako emulgator i modyfikator potencjału kropel nafty, które w wodzie dejonizowanej mają ujemny ładunek. Z kolei jej anionowy odpowiednik, może zmieniać warunki aglomeracji olejowej poprzez zwiększenie ujemnego potencjału powierzchni ziaren łupka oraz neutralizację cząsteczek chlorowodoru dodecyloaminy, które nie zaadsorbowały się na kropkach nafty i zbyt obniżają napięcie międzyfazowe.

Zdjęcia pozwoliły na analizę kształtu otrzymanych aglomeratów. Otrzymano aglomeraty różnej wielkości o kształcie sferycznym, ale również o nieregularnej strukturze i będące konglomeratami.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- BASTRZYK A., POŁOWCZYK I., SADOWSKI Z., SIKORA A., 2011. *Relationship between properties of oil/water emulsion and agglomeration of carbonate minerals*. Sep. Pur. Technol. 77, 325-330.
- BINKS B.P., HOROZOV T.S., 2006. *Colloidal particles at interfaces: an introduction*. in: Colloidal particles at liquid interfaces, Binks B.P., Horozov T.S. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 1-76.
- CEBECI Y. SÖNMEZ I., 2004. *A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite*. J. Colloid Interface Sci. 273, 300-305.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, Ofic. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- DUZYOL S., OZKAN A., 2010. *Role of hydrophobicity and surface tension on shear flocculation and oil agglomeration of magnesite*. Sep. Pur. Technol. 72, 7-12.
- HELBIG C., BALDAUF H., MAHNKE J., STÖCKELHUBER K.W., SCHULZE H.J., 1998. *Investigation and flotation experiments with anionic/cationic collector*. Int. J. Miner. Process. 53, 135-144.
- HOUSE C.I., VEAL C.J., 1992. *Spherical agglomeration in minerals processing*. In: Colloid and surface engineering: application in the process industries, Williams R.A. (ed.), Butterworth-Heinemann, 188-212.
- HUANG A.Y.; BERG J.C., 200. *Gelation of liquid bridges in spherical agglomeration*, Colloids Surf. A 215, 241-252.
- LASKOWSKI J.S., 1992. *Oil assisted fine particle processing*. In: Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds.), Elsevier, New York, 361-394.
- OZKAN A., AYDOGAN S., YEKELER M., 2005. *Critical surface tension for oil agglomeration*. Int. J. Miner. Process. 76, 83-91.
- PIETSCH W. 2002. *Agglomeration processes. Phenomena, technologies, equipment*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- POŁOWCZYK I., BASTRYK A., KOŹLECKI T., SAWIŃSKI W., WRÓBEL I., SADOWSKI Z., 2008. *Oil agglomeration of mineral tailings in mixed-surfactant systems*. Czasopismo Techniczne – Chemia z. 2-Ch, 219-228.

- POLOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2014. *Characterization of glass beads surface modified with ionic surfactants*. Sep. Sci. Technol. 49 (11), 1768-1774.
- POLOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2015. *Stability of three-phase water-particle-oil systems*. Chem. Eng. Technol. 38 (4), 715-720.
- POLOWCZYK I., 2016a. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.
- POLOWCZYK I., 2016b. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- POLOWCZYK I., 2016c. *Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 50-57.
- ROSSETTI D., SIMONS S.J.R., 2003. *A microscale investigation of liquid bridges in the spherical agglomeration process*. Powder Technol. 130, 49-55.
- SZYMOCHA K. 1989. *Aglomeracja sferyczna węgla*. Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów PWr., Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności speniaczy

Kamil Piszczalka, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy wyznaczono punkt zerowego ładunku (pzc) łupka miedzionośnego w obecności trzech speniaczy (MIBC, heksyloamina, C_4E_3) i jednego zbieracza (O-etylo-ksantogenian potasu). Pomiary wykonano przy użyciu metody miareczkowania potencjometrycznego. Wykazano, że użyte w pracy speniacze flotacyjne nie wpływają na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego. Wartość pzc łupka, zarówno w wodzie jak i w obecności speniaczy wynosi 8, natomiast w obecności zbieracza 9. Otrzymane wyniki wskazują, że użyte speniacze nie zmieniają właściwości powierzchniowych badanego łupka miedzionośnego.

WSTĘP

Praca poświęcona jest tematyce dotyczącej wyznaczenia punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Eksploatowana przez KGHM Polska Miedź S.A. ruda z LGOM-u charakteryzuje się różnorodnym składem litologicznym oraz dużą zawartością miedzi i innych metali, dzięki temu ma duże znaczenie w przemyśle górnictwym. Łupek miedzionośny jako jedna z trzech, obok piaskowcowej i dolomitycznej, frakcji litologicznych wpływa na wiele procesów przerobczych, w tym flotacji. Aby proces flotacji mógł zaistnieć, muszą być spełnione pewne warunki, w tym: ziarno mineralne musi być hydrofobowe, pęcherzyk gazowy i ciało stałe muszą mieć przeciwny ładunek elektryczny oraz musi zostać zlikwidowana cienka warstewka wody, która tworzy się na powierzchni ciała stałego i pęcherzyka przed ich połączeniem. Każde z tych uwarunkowań ma związek z właściwościami powierzchniowymi flotowanej substancji, w tym mechanizm formowania się elektrycznej warstwy podwójnej, potencjał dzeta, punkt izoelektryczny oraz punkt zerowego ładunku. Znajomość właściwości powierzchniowych flotowanych substancji oraz pęcherzyków gazowych w wodzie oraz wodnych roztworach speniaczy jest niezwykle istotna w doborze odpowiednich odczynników flotacyjnych.

Z danych literaturowych wynika, że punkt izoelektryczny pęcherzyka gazowego w wodzie destylowanej wynosi około $pH_{iep}=2,5$ (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Oznacza to, że w wodzie pęcherzyk gazowy jest ujemnie naładowany przy pH powyżej 2,5 oraz dodatnio przy pH poniżej 2,5. Wykazano, że użycie odczynników spieniających nieznacznie zmienia pH_{iep} lub w szczególnych przypadkach przesuwają pH_{iep} pęcherzyka w kierunku odczynu kwasowego (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Może to zależeć od wielu czynników, na przykład od rodzaju stosowanych reagentów.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w roztworze wodnym został wyznaczony w pracy Trochanowskiej i Kowalczuka (2014) i wynosi 8, natomiast jego punkt izoelektryczny określony przez Penga i in. (2014) jest równy 3,5. W roztworze wodnym wartości punktu

zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego mogą się od siebie różnić ze względu na adsorpcję charakterystycznych jonów na powierzchni oraz rozpuszczalność alkalicznych składników łupka miedzionośnego. Peng i in. (2014) wykazali, że iep łupka miedzionośnego w obecności speniaczy wynosi 2 lub 3 w zależności od stosowanego odczynnika. Jednak brak jest danych dotyczących wartości punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w wodnych roztworach speniaczy flotacyjnych. Dlatego w pracy tej zbadano właściwości powierzchniowe łupka miedzionośnego poprzez wyznaczenie jego punktu zerowego ładunku w obecności speniaczy oraz jednego zbieracza. Wyznaczenie punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności speniaczy pozwoli na określenie przy jakim pH należy flotować łupki, aby skuteczność procesu była największa. Najwyższe uzyski wzbogacania otrzymuje się w punkcie zerowego ładunku (Drzymała, 2009).

POTENCJAŁ DZETA ZIARN MINERALNYCH I PĘCHERZYKA GAZOWEGO

Potencjał dzeta występuje w miejscu zwanym płaszczyzną poślizgu, gdzie ziarno mineralne poruszające się w wodzie pozbywa się części elektrycznej warstwy podwójnej (Drzymała, 2009). Potencjał dzeta tworzy się pomiędzy płaszczyzną poślizgu a końcem warstwy dyfuzyjnej (Peng i Drzymała, 2014). Potencjał dzeta jest ważnym parametrem opisującym właściwości powierzchniowe substancji. Odgrywa on bardzo istotną rolę w mineralurgii, zwłaszcza w procesie flotacji. Skuteczność wielu systemów flotacyjnych jest najwyższa w punkcie izoelektrycznym w skali zwanej pH_{iep} , przy której potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu wynosi zero (Peng i in., 2014). W tabeli 1. przedstawiono wartości punktu izoelektrycznego różnych substancji

Tabela 1.
Punkt izoelektryczny różnych substancji. Na podstawie Kosmulskiego (2009)

Substancja	pH_{iep}
Tlenki	
Al_2O_3	7,9
CuO	9,9
Fe_3O_4	5,0
FeOOH	9,1
PbO	8,5
Glinokrzemiany	
illit	2,5
kaolinit	<3,0
montmorillonit	7,6-8,1
Tlenki mieszane	
$MgAl_2O_4$	9,0
$SiO_2-Al_2O_3$	4,6
Sole	
$CaCO_3$	8,5
CaF_2	7,8
FeS_2	6,3
PbS	<3,0

Potencjał dzeta pęcherzyka, zwany także potencjałem elektrokinetycznym, to wartość potencjału elektrycznego w obszarze warstwy dyfuzyjnej pęcherzyka (Bueno-Tokunaga i in., 2015). Właściwości powierzchniowe pęcherzyków powietrza są bardzo ważne przede wszystkim we flotacji drobnych ziarn mineralnych. Pęcherzyki gazowe w roztworze wodnym

niosą ze sobą ładunek powierzchniowy, którego wartość zależy od składu chemicznego roztworu (Najafi i in., 2007).

Najczęściej stosowanym sposobem określania ładunku powierzchniowego pęcherzyka jest pomiar polegający na zmierzeniu dzetametrem elektroforetycznej mobilności pęcherzyka. Następnie oblicza się potencjał dzeta, na przykład, za pomocą równania Smoluchowskiego (Oliveira i Rubio, 2011).

PUNKT ZEROWEGO ŁADUNKU

Punkt zerowego ładunku jest to wartość pH roztworu lub zawiesiny, w której ładunek powierzchniowy netto wynosi zero. Jest on sumą wszystkich ładunków powierzchniowych dodatnich i równoważy się ze wszystkimi ładunkami ujemnymi na powierzchni. Gdy zawiesina ma ładunek dodatni przy wartości pH poniżej pzc, powierzchnia adsorbuje aniony i bierze udział w reakcji wymiany anionu. Z kolei kiedy wartość pH jest większa niż pzc, powierzchnia jest naładowana ujemnie i absorbuje kationy (Appel i in., 2003).

Punkt zerowego ładunku (pzc) stanowi jeden z najważniejszych parametrów używanych do opisu ładunku elektrycznego powierzchni. Za jego pomocą można charakteryzować zachowanie powierzchni kwasowo-zasadowej substancji stałych, głównie tlenków mineralnych w elektrolitycznych zawiesinach. Wykorzystując pzc jesteśmy w stanie określić istotne cechy powierzchniowe takie jak maksymalna hydrofobowość, twardość i minimalna rozpuszczalność. Oznacza to, że pzc jest kluczowym wskaźnikiem w mineralurgii, filtracji czy wymianie jonowej (Drzymała i in., 1978). W tabeli 2. przedstawiono przykładowe wartości punktu zerowego ładunku oraz punktu izoelektrycznego dla różnych minerałów.

Tabela 2.

Wartości punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego dla różnych substancji w roztworach wodnych. Na podstawie ¹Drzymała (2009), ²Penga i in. (2014), ³Trochanowskiej i Kowalczyka (2014)

Substancja	Wzór chemiczny	Wartość punktu zerowego ładunku, pH _{pzc}	Wartość punktu izoelektrycznego, pH _{iep}
Kwarc	SiO ₂	<5 ¹	1,54 ¹
Kasyteryt	SnO ₂	<5,5 ¹	2,0 – 5,5 ¹
Lód	D ₂ O	7,0 ± 0,5 ¹	3,0 – 3,5 ¹
Węglowodory	C _n H _{2n+2}	6,3 ¹	3,3 ¹
Rutyl	TiO ₂	4,8 - 5,3 ¹	
Ilmenit	FeTiO ₃	5,6 ¹	
Tenoryt	CuO	6,5 - 8,5 ¹	6,0 – 7,6 ¹
Korund	Al ₂ O ₃	9,1 ¹	
Hematyt	Fe ₂ O ₃	6,5 - 8,5 ¹	4,8 – 8,7 ¹
Łupek miedzionośny		8 ³	3,5 ²
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂		7,5 ¹

Do określenia punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego stosuje się wiele różnych metod. Można wyróżnić na przykład metodę pomiaru potencjału dzeta, miareczkowanie potencjometryczne czy metodę suspensyjną. Nie każdy sposób daje te same wartości pzc danej substancji i można napotkać pewne rozbieżności w wynikach (Kosmulski, 2001). Różnice mogą być spowodowane zmienną właściwością badanych układów (Drzymała i in., 1978), sposobem przeprowadzania badań lub niedokładnościami pomiarowymi

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem użytym do badań był łupek miedzionośny wydobywany w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym przez KGHM Polska Miedź S.A. Jest on bardzo zróżnicowany pod względem składu petrograficznego i zawartości miedzi. Dodatkowo rudy łupkowe (w tym łupek miedzionośny) ze względu na swoje specyficzne właściwości mineralogiczne są utworami najtrudniej wzbogacalnymi (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006). Analiza wykonana przez Bakalarz (2014) dowiodła, że badany łupek pochodzący z obszaru ZG Rudna ma w sobie około 50% glinokrzemianów, ponad 10% kwarcu i łącznie ponad 18% minerałów siarczkowych. W tabelach 3. przedstawiono szczegółowy skład mineralogiczny łupka użytego w badaniach.

Tabela 3.
Koncentracja minerałów w próbce badanego łupka. Na podstawie Bakalarz (2014)

Minerał	Zawartość procentowa w łupku, %
bornit	14,80
kwarc	10,11
dolomit	7,55
skalenie	6,39
piryt	1,82
chalkopiryt	0,89
galena	0,48
kubanit	0,29
sفالeryt	0,16
chalkozyn i digenit	0,06
tennantyt	0,02
kowelin	0,01
inne glinokrzemiany	49,34
pozostałe, m.in. kalcyt, apatyt i limonit	8,08

Badany łupek miedzionośny jest materiałem naturalnie hydrofobowym. Jego postępujący i cofający kąt zwilżania mierzony metodą siedzącej kropli w obecności wody wynosi kolejno 43 i 24 stopnie (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Peng, 2014).

Gęstość łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM-u zawiera się w przedziale 2,38-2,66 g/cm³ (Cependa i in., 2014).

W pracy do wyznaczenia punktu zerowego ładunku powierzchniowego łupka miedzionośnego w czystej wodzie, roztworach spieniaczy i kolektora posłużono się metodą miareczkowania potencjometrycznego. Metoda miareczkowania to jeden z najczęściej stosowanych sposobów do określenia punktu zerowego ładunku powierzchni. Badanie punktu zerowego ładunku wykonano w obecności stałej siły jonowej azotanu potasu KNO₃ o stężeniu 1·10⁻³ mol/dm³. W celu ustabilizowania początkowego pH roztworu (zakres od 2 do 12) użyto roztworu kwasu azotowego HNO₃ oraz wodorotlenku potasu KOH o stężeniach 1 mol/dm³. Przed rozpoczęciem pomiarów skalibrowano elektrodę pH za pomocą odpowiednich buforów, których pH utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi kolejno 4, 7 i 9. Dzięki temu sprawdzono prawidłowe działanie elektrody i możliwe było dokładne przeprowadzenie badania.

Na początku badań do naczynia o pojemności 50 cm³ dodano azotanu potasu. Dokonano pomiaru jego pH początkowego, a następnie regulowano je za pomocą kwasu azotowego lub

wodorotlenku potasu, aby doprowadzić do odczynu z żadanego zakresu (pH_0). Następnie do roztworu wsypano 4 g drobno zmielonego łupka miedzionośnego (frakcja poniżej 40 μm). Powstałą zawiesinę łupka miedzionośnego mieszano na mieszadło magnetycznym do czasu, aż pH zawiesiny uległo stabilizacji. Podczas mieszania co 5 minut odczytywano wartość pH. Ostatnia odczytana wartość określona została jako pH_1 , czyli pH końcowe.

W kolejnym etapie badania wyznaczono pzc łupka miedzionośnego w obecności trzech spieniaczy i jednego zbieracza. Stosowano tą samą metodykę pomiarów, jednakże roztwór początkowy stanowiło 45 cm^3 azotanu potasu oraz 5 cm^3 danego odczynnika o odpowiednim stężeniu. W tabeli 4. przedstawiono badane odczynniki, ich stężenia, stężenia molowe oraz masy molowe.

Tabela 5.
Odczynniki flotacyjne używane w badaniach

Nazwa odczynnika	Wzór sumaryczny	Stężenie, mg/dm^3	Masa molowa, g/mol	Stężenie molowe, mmol/dm^3
Heksyloamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	50	101,19	0,494
Metyloizobutylokarbinol (MIBC)	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	50	102,17	0,489
Eter monobutylowy glikolu trietylenowego (C_4E_3)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	50	206,28	0,242
O-etylo ksantogenian potasu	$\text{C}_3\text{H}_5\text{KOS}_2$	30	160,30	0,187

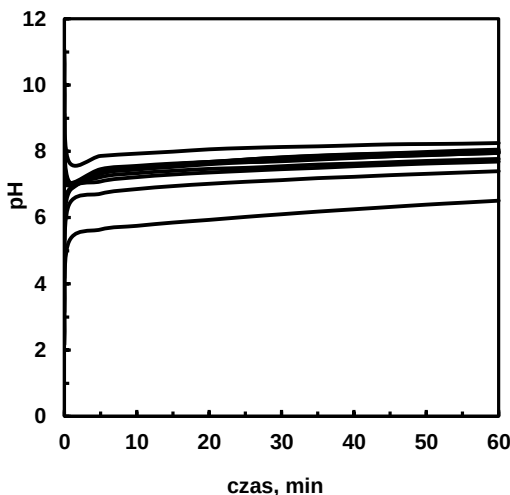
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W pracy wykonano pomiary punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego w wodzie oraz wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych, jak również w celu porównania, w obecności jednego kolektora. Wyniki badań przedstawiono w formie graficznej (pH od czasu, ΔpH od pH_0).

Na początku badań wyznaczono punkt zerowego ładunku w samym roztworze wodnym bez żadnych spieniaczy. Po wynikach zawartych na rysunku 1. przedstawiających stabilizację pH w czasie można zauważyć, że pH zawiesiny łupka stabilizuje się już po około 30 minutach i dąży do wartości 8. Na rysunku 2. obrazującym różnicę pH zawiesiny od pH roztworu początkowego wykazano, że punkt zerowego ładunku w roztworze wodnym wynosi 8. Potwierdza to obszar stabilizacji pH zawiesiny łupka w tym właśnie zakresie.

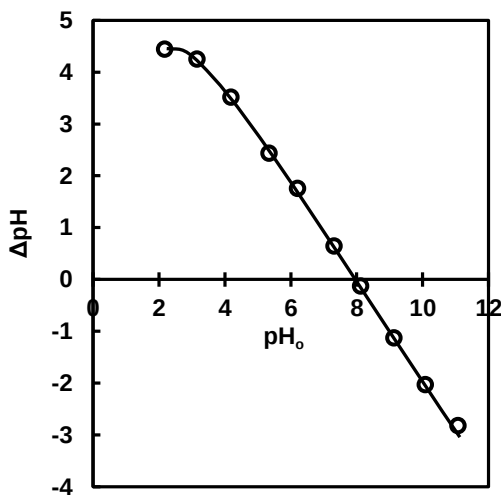
Wyznaczony punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w pH 8 wskazuje na alkaliczny charakter powierzchni oraz na obecność grup wodorotlenowych i minerałów węglanowych, w tym dolomitu, którego pzc według Pokrovskiego i współpracowników (1999) wynosi 8. Dodatkowo, wartość pzc łupka współgra z pomiarami wykonanymi przez Trochanowską i Kowalczuka (2014), którzy wykazali, że siła jonowa nie wpływa na pzc łupka.

Z drugiej jednak strony Peng i in. (2014) mierząc potencjał dzeta łupka w mieszaninach spieniaczy flotacyjnych stwierdzili, że łupek ma podobne właściwości do kwarcu. Ustalili to poprzez wyznaczenie punktu izoelektrycznego (iep), który wyniósł 3,5 (odczyn kwasowy). Jak już wcześniej wyjaśniono, rozbieżności w wynikach iep Penga i in. (2014) i Polowczyk (2016) oraz pzc łupka w pracy tej pracy, mogą być spowodowane zróżnicowaniem w adsorpcji jonów na powierzchni materiału. Pod wpływem zastosowanej metody miareczkowania punkt zerowego ładunku przemieszcza się w kierunku większego pH (Drzymała i in., 1978).



Rysunek 1.

Stabilizacja pH w czasie zawiesiny łupka miedzionośnego w roztworze wodnym



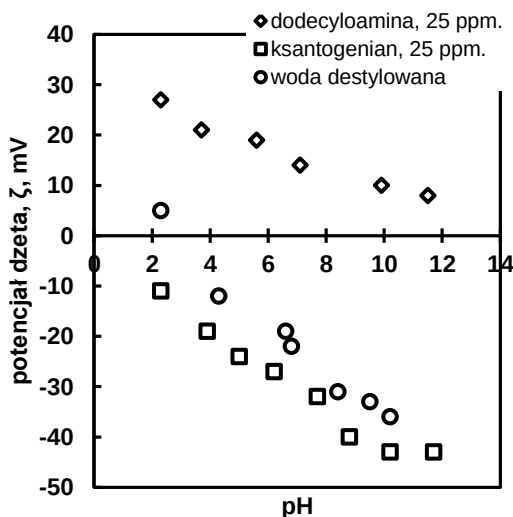
Rysunek 2.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$

Aby sprawdzić wpływ spieniaczy na ładunek elektryczny łupka wykonano pomiary w obecności heksyloaminy, MIBC i C_4E_3 . Heksyloamina jest odczynnikiem kationowym i używana była w procesie flotacji łupka miedzionośnego i kwarcu (Kowalczuk i in. , 2015; Kowalczuk, 2015). Stabilizacja pH zawiesiny łupka miedzionośnego i badanych spieniaczy w czasie przebiega podobnie jak w samej wodzie i normuje się w przedziale 7,5-8.

Do odczynników kationowych należy także dodecyloamina. Zmienia ona ładunek powierzchniowy pęcherzyka, co potwierdzili w swoich badaniach Bueno-Tokunaga i in. (2015).

Na rysunku 3. można zauważyć, że dodecyloamina zmienia potencjał dzeta pęcherzyka gazowego. Na przykład przy $\text{pH} = 8$ potencjał dzeta pęcherzyka w wodzie wynosi około -30 mV, podczas gdy dla dodecyloaminy $+13$ mV. Oznacza to, że potencjał dzeta pęcherzyka gazowego w zakresie pH od 2 do 12 dla dodecyloaminy przyjmuje wartości dodatnie, więc ujemnie naładowany pęcherzyk pod wpływem tego odczynnika zmienia ładunek na dodatni. Nie wiadomo jednak, czy podobnie jest w przypadku heksoaminy i czy wpływać ona będzie na potencjał dzeta samego pęcherzyka. Wyniki badań przeprowadzonych w tej pracy potwierdzają natomiast, że heksoamina nie zmienia ładunku powierzchniowego ciała stałego jakim jest łupek miedzionośny. Kowalczyk (2015) wykazał, że heksoamina nie wpływa także na ładunek powierzchniowy kwarcu, co jest kolejnym dowodem na to, że ten surfaktant nie wpływa na właściwości powierzchniowe ciała stałego.



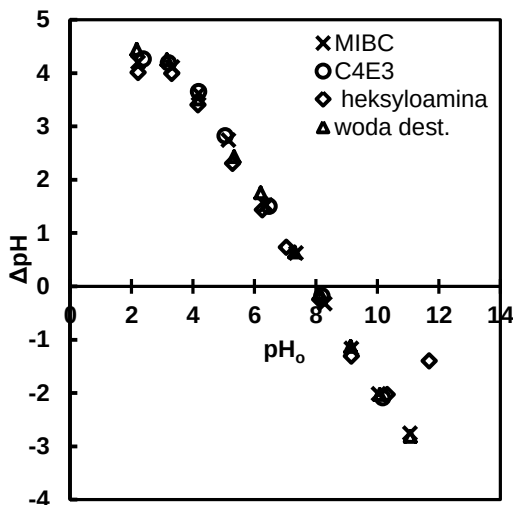
Rysunek 3.

Zmiana potencjału dzeta pęcherzyka gazowego w obecności dodecyloaminy i ksantogenu.
Na podstawie Bueno-Tokunaga i in. (2015)

Na rysunku 4. przedstawiono zależność różnicy ΔpH zawiesiny łupka miedzionośnego od pH_0 dla wszystkich analizowanych w tej pracy odczynników spieniających. Można zauważyć, że przebieg linii jest identyczny dla wszystkich badanych spieniaczy i punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego wynosi 8. Jest to dowód na to, że spieniacze nie mają wpływu na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego.

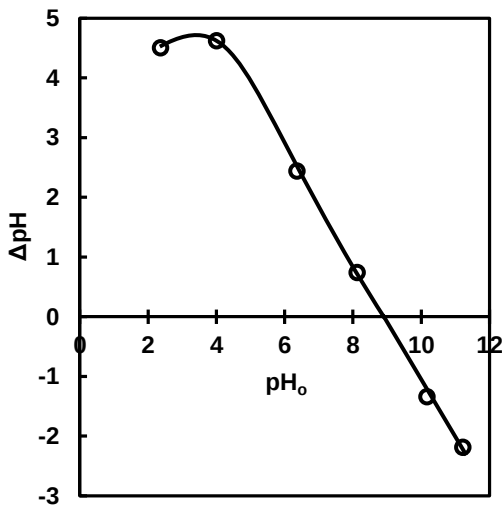
Wykazując, że surfaktanty nie mają wpływu na punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego, w ostatnim etapie badań wyznaczono punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności zbieracza – *O*-etylo ksantogenu potasu. Stabilizacja pH w czasie zawiesiny łupka miedzionośnego dla KNO_3 i ksantogenu przebiega nieco inaczej niż w przypadku zastosowania spieniaczy. Co prawda pH stabilizuje się po około 30 minutach, jednak linie zbiegają się przy pH około 9. Wskazuje to na zmianę punktu zerowego ładunku łupka przy zastosowaniu zbieracza i jego wartość w obecności ksantogenu wynosi 9 (rys. 5).

Na podstawie rysunku 3 można zaobserwować, że przy $\text{pH} = 8$ potencjał dzeta pęcherzyka dla wody destylowanej wynosi około -30 mV, natomiast w obecności ksantogenu -40 mV. Oznacza to, że ksantogen obniża potencjał dzeta pęcherzyka powietrza.



Rysunek 4.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności badanych spieniaczy (stężenia podane w tabeli 5.)



Rysunek 5.

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności ksantogenu

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego (pzc) łupka miedzionośnego w obecności trzech spieniaczy (heksyloamina,

MIBC, C_4E_3) i jednego kolektora (O-etylo-ksantogenian potasu). Posłużono się w tym celu metodą miareczkowania potencjometrycznego. Wartość pzc łupka zarówno w wodzie jak i w roztworach spieniaczy wyniosła 8. Punkt zerowego ładunku łupka w obecności ksantogenianu zmienił się i wyniósł 9.

Na podstawie badań wykazano, że wszystkie badane odczynniki, za wyjątkiem ksantogenianu, nie zmieniają ładunku powierzchniowego łupka miedzionośnego. Sugeruje to, że nie adsorbują się one na powierzchni łupka. Brak adsorpcji na powierzchni ciała stałego oznacza, że badane odczynniki chemiczne pełnią rolę spieniaczy flotacyjnych. Natomiast ksantogenian powoduje przesunięcie pzc łupka w kierunku pH bardziej zasadowego i jest on innym typem odczynnika flotacyjnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo ze środków Narodowego Centrum Nauki (2012/07/D/ST8/02622)

LITERATURA

- APPEL C., MA L.Q., RHUE R.D., KENNELLEY E., 2003. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma, 113, 77-93.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BEDNAREK P., KOWALCZYK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 51-55.
- BUENO-TOKUNAGA A., PÉREZ-GAIRBAY R., MARTÍNEZ-CARRILLO D., 2015. *Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents*. Int. J. Miner. Process., 140, 50-37.
- CEPENDA K., DRZYMAŁA J., LEWICKA M.P., 2014. *Gęstość łupka miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 19-21
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., SZCZYPA J., 1978. *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Numer 40, Studia i Materiały 16.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2009.
- KOSMULSKI M., 2001. *Evaluation of points of zero charge of aluminum oxide reported in the literature*. Prace Naukowe Instytutu Górnicztwa Politechniki Wrocławskiej, 95. Konferencje 31, 5-14.
- KOSMULSKI M., 2009. *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. Journal of Colloid and Interface Science, 337, 439-448.
- KOWALCZYK P.B., 2012. *Teoretyczne i eksperymentalne wyznaczanie górnego limitu rozmiaru ziarn flotujących w różnych urządzeniach*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnicztwa i Geologii, Wrocław.
- KOWALCZYK P.B., 2015. *Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine*. International Journal of Mineral Processing, 140, 66-71.
- KOWALCZYK P.B., MROCZKO D., DRZYMAŁA J., 2015. *Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 51(2), 547-558.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., WIENIEWSKI A., 2006. *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*. Górnicztwo i Geoinżynieria, Rok 30, Zeszyt 3/1.
- NAJAFI S.A., DRELICH J., YEUNG A., XU Z., MASLIYAH J., 2015. *A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles*. Journal of Colloid and Interface Science 308(2), 344-450.

- OLIVEIRA C., RUBIO J., 2011. *Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique*,. Int. J. Miner. Process. 98, 118-123.
- PENG M., RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2014. *Zeta potential of Polish copper-bearing shale in the absence and presence of flotation frothers*. Mining Science, 21, 57-63.
- POKROVSKY O. S., SCHOTT J., THOMAS F., 1999. *Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3133-3143.
- POŁOWCZYK I., 2016. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.
- TROCHANOWSKA J., KOWALCZUK P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61-64.

Próba wzbogacenia łupka miedziowego za pomocą separatora elektrycznego

Adam Tyrlicz, Jan Drzymała

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymała@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy opisano wyniki wzbogacania łupka miedziowego za pomocą separatora z trybologiczną elektryzacją powierzchni ziarn. Pomiary przeprowadzono przy różnych ustawieniach pracy separatora. W wyniku rozdziału otrzymywano trzy frakcje o różnej podatności na separację elektryczną. W oparciu o dokonaną analizę mikroskopową nie stwierdzono znaczących różnic w jakości otrzymanych frakcji. Oznacza to, że separacja elektryczna łupka miedziowego zachodzi, ale nie jest ona selektywna.

WSTĘP

Łupek miedziowy jest cennym składnikiem polskich rud ze względu na zawarte w nim różne użyteczne minerały i wtrącenia pierwiastków chemicznych (Monografia miedziowa, 1996). Jednak ich selektywne wydzielanie z rudy miedziowej napotyka na trudności (Konieczny et al., 2013). Dlatego prowadzone są poszukiwania stosownej metody wzbogacania łupków miedzionośnych (Łupek miedzionośny, 2014). W tej pracy podjęto próbę wzbogacenia łupka miedzionośnego za pomocą separacji elektrycznej z wykorzystaniem tryboelektryzacji.

Proces separacji elektrycznej jest możliwy dzięki sile F_{el} , która działa na ziarno posiadające ładunek elektryczny Q_t , zależny od powierzchniowego ładunku elektrycznego ziarna q . Siła ta powstaje w wyniku działania pola elektrycznego E (Drzymała, 2009; Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989):

$$F_{el} = Q_t E = A q E$$

gdzie

F_{el} – siła działająca na ziarno (N),

Q_t – ładunek elektryczny całego ziarna (C) w danej chwili czasu,

E – natężenie pola elektrycznego (V/m),

A – powierzchnia ziarna (m²),

q – powierzchniowy ładunek elektryczny ziarna w danej chwili czasu (C/m²).

Ładunek elektryczny pojawia się na ziarnie w wyniku jego pocierania o płytę dostarczającej nadawę do separatora. Ponieważ wielkość ładunku na ziarnie zmniejsza się znacznie w czasie w wyniku dużego przewodnictwa elektrycznego ziarn, a także wilgotności próbki oraz powietrza, do badań należy użyć substancji o odpowiedniej przewodności i wilgotności (Pilch et al., 1977).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedzionośnego z ZWR Rudna, scharakteryzowanego już w części I monografii Łupek miedzionośny (łupek A) (Bakalarz, 2014). Przed przystąpieniem do badań

próbkę łupka suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90 °C przez 1 godzinę. Próbkę po wysuszeniu przesiewano przez sita. Do dalszych badań użyto próbkę łupka miedziowego o masie 270,1 g i rozmiarze ziarn od 0,1 do 0,5 mm. Próbkę łupka miedziowego podzielono na dziesięć porcji podobnych pod względem wagi.

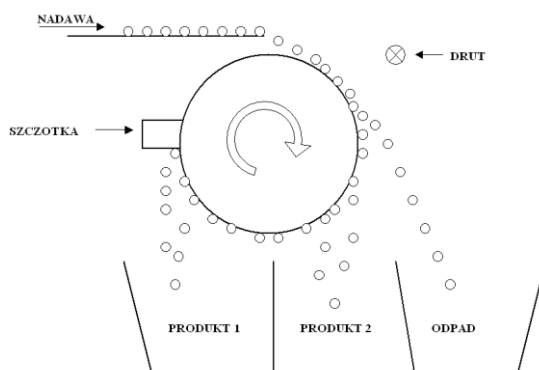
Testy separacji prowadzono w separatorze elektrycznym typu High Tension HT 150 firmy Boxmag Rapid (rys. 1). Płyta tryboelektryczna separatora była wykonana ze stali nierdzewnej. W czasie pomiarów próbki były ogrzewane specjalną grzałką separatora. Regulacji podlegały takie parametry jak szybkość obrotu bębna separatora oraz napięcie separacji.



Rysunek 1.

Zdjęcie separatora elektrycznego HT 150 (1 – miejsce wsypywania nadawy, 2- wyłączniki bezpieczeństwa uniemożliwiające włączenie urządzenia po otwarciu pokryw zabezpieczających, 3- wyświetlacz obrotów bębna, 4- regulator obrotów bębna)

Schemat działania użytego separatora elektrycznego (High Tension HT 150) pokazano na rys. 2.



Rysunek 2.

Schemat działania separatora elektrycznego (High Tension HT 150)

Pierwszej kolejności wykonano próbę pracy separatora z wyłączeniem wysokiego napięcia. Po włączeniu separatora uruchomiono bęben obrotowy i ustawiono jego prędkość obrotową na

30 rpm. Następnie włączono podajnik nadawy, a pokrętko jego regulacji ustawiono w pozycji 2. Gdy praca separatora się ustabilizowała (około 1 min), zaczęto wsypywać nadawę do leja wyspowego. Gdy całość materiału została przeprowadzona na bęben obrotowy, odczekano odmierzony czas 1 min, a następnie wyłączono separator w kolejności odwrotnej od jego uruchomienia.

Po sprawdzeniu prawidłowego funkcjonowania separatora przeprowadzono właściwe próby z wykorzystaniem zmiany prędkości bębna obrotowego oraz napięcia elektrycznego. Pierwszą separację przeprowadzono przy prędkości bębna 30 obrotów na minutę oraz napięciu zasilania 15 kV. Dalsze testy prowadzono przy innych nastawieniach separatora. Produkty separacji analizowano optycznie i mikroskopowo wykorzystując do tego celu mikroskop stacjonarny NIKON.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Efektom separacji było otrzymanie w trzech oddzielnych szufladach frakcji nazwanych produktem 1, produktem 2 i odpadem. Przykładowy wynik separacji pokazano na rys. 3.



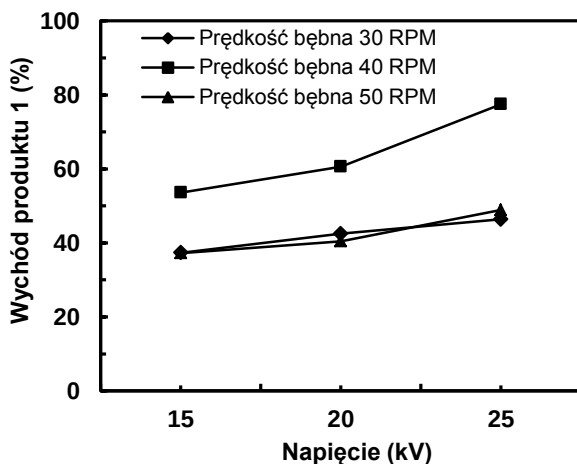
Rysunek 3.
Schemat działania separatora elektrycznego (High Tension HT 150)

Wychody frakcji w zależności od prędkości obrotu bębna i napięcia elektrycznego pokazano w tabeli 1.

Tabela 1.
Zestawienie wyników badań

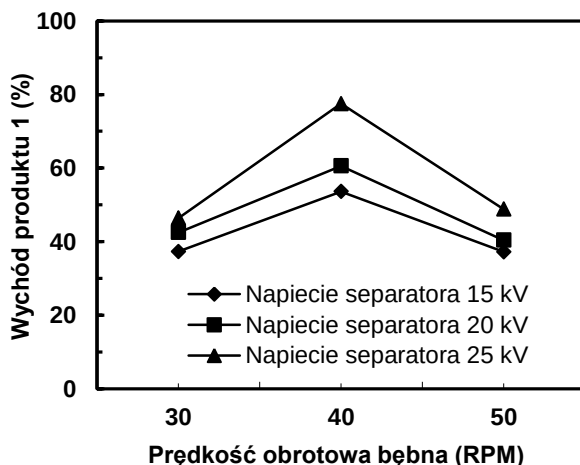
Numer próbki	Prędkość bębna (RPM)	Napięcie separatora (kV)	Waga (g)	Wychód produktu 1 (%)	Wychód produktu 2 (%)	Wychód odpadu (%)
1	30	15	23,8	37,3	58,9	3,8
2	30	20	21,2	42,5	40,4	17,1
3	30	25	20,1	46,4	42,3	11,3
4	40	15	21,8	53,6	30,9	15,5
5	40	20	22,2	60,6	35,5	3,9
6	40	25	21,4	77,4	21,7	0,9
7	50	15	21,1	37,2	44,7	18,1
8	50	20	20,4	40,4	53,2	6,4
9	50	25	20,0	48,8	50,7	0,5
10	30	0	20,2	0,6	0,0	99,4

Otrzymane wyniki badań w formie graficznej przedstawiono także na rys. 4 oraz 5. Wykres na rys. 4. przedstawia procentowy wychód produktu 1 względem nadawy przy zmianie napięcia zasilającego separator. Z wykresu tego można wywnioskować, że zwiększanie wysokiego napięcia niesie za sobą wzrost wychodu produktu 1. Najwyższą wartość wychodu otrzymano przy napięciu 25 kV. Jak widać z tego wykresu, niezależnie od prędkości obrotowej bębna, wraz ze wzrostem napięcia otrzymuje się zwiększony wychód produktu 1. Separator, na którym dokonano badania, posiada ograniczenie napięcia i maksymalnie możliwe napięcie nie powodujące jego uszkodzenie wynosi 25 kV. Można domniemać, że zwiększając jeszcze bardziej napięcie wychód produktu 1 byłby wyższy.



Rysunek 4.

Wychód produktu 1 wraz ze zmianą napięcia separatora przy różnych prędkościach obrotowych bębna



Rysunek 5.

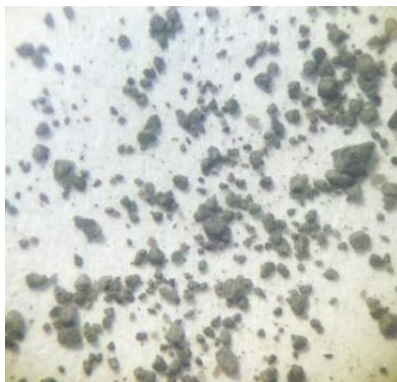
Wychód produktu 1 wraz ze zmianą prędkości obrotowej bębna separatora przy różnych napięciach

Drugi z wykresów (rys. 5) przedstawia wychód produktu 1 przy zmianie prędkości obrotowej bębna. Można zauważyć, że wzrost prędkości bębna nie niesie za sobą, przy każdym z ustawień, zwiększenia wychodu produktu 1. Mimo, że przy prędkości 40 rpm względem 30 rpm można zauważyć znaczną różnicę w wychodzie produktu 1, to po zwiększeniu prędkości obrotowej bębna do wartości 50 rpm zachodzi zmniejszenie wychodu produktu 1. Taka zależność powtarza się bez względu na napięcie podane na separator. Pozwala to na wysnucie stwierdzenia, że dla badanego łupka miedziowego najbardziej optymalną prędkością obrotową bębna jest prędkość 40 RPM.

Z otrzymanych danych pomiarowych wynika, że rozdział łupka na frakcje w polu elektrycznym w wyniku elektryzacji ziarn jest możliwy, a wychody frakcji zależą od sposobu przeprowadzenia separacji.

Pożądanym rezultatem jest przemieszczenie się możliwie największej części nadawy do szuflady określonej jako produkt 1. Taki rezultat udało się otrzymać w próbie 6, w której to otrzymany wychód produktu 1 wyniósł 77,4% przy obrotach 40 rpm i napięciu 25 kV.

Po przeprowadzeniu separacji próbki poddano badaniu za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 6.). W badaniu tym nie dało się zaobserwować różnic w jakości ziarn zarówno co do ich rozmiaru jaki i występowania dodatkowych minerałów, na przykład kwarcu. Oznacza to, że proces separacji elektrycznej łupka był nieselektywny.



Rysunek 6.
Produkt 1 próbki nr 6 obserwowany pod mikroskopem

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z pracy wynika, że badany łupek jest podatny na tryboelektryzację i ulega podziałowi na frakcje w polu elektrycznym. Jednakże separacja ta jest nieselektywna.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S50167.

LITERATURA

BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.

- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA, M., KALETA, R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(1), 189–201.
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin – wzbogacanie surowców mineralnych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- ŁUPEK MIEDZIOŃSKA, 2014. *Łupek miedzionośny*. Monografia, J. Drzymała i P.B. Kowalczyk (redaktorzy naukowi), WGGG PWR, Wrocław, 1- 106.
- MONOGRAFIA MIEDZIOWA, 1996. *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* Praca zbiorowa (pod red. A. Piestrzyńskiego), Lubin.
- PILCH A., POŁAŃSKI W., KOMOROWSKA H., 1977. *Niektóre wyniki wzbogacania metodą tryboelektryczną wybranych surowców mineralnych*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 11, 139-156

Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi

Przemysław B. Kowalczyk*, Tomasz Chmielewski**

* Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczyk@pwr.edu.pl

** Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

STRESZCZENIE

W pracy omówiono wpływ kwaśnego ługowania nieutleniającego i atmosferycznego na przemiany mineralogiczne półproduktu flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Wykazano, że w procesie ługowania nieutleniającego nie następuje rozkład łupka, natomiast wrasta udział uwolnionych ziarn siarczkowych minerałów w wyniki rozkładu węglanów. W procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami. Dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej, która jedynie w niewielkim stopniu została rozłożona. Wykazano, że zarówno ługowanie nieutleniające jak i atmosferyczne nie prowadzą do istotnych zmian składu ziarnowego frakcji łupkowej.

WSTĘP

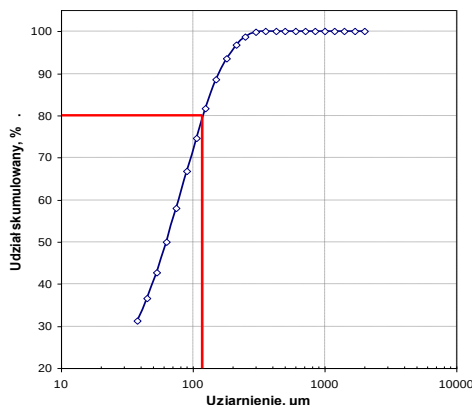
Siarczkowe rudy miedzi w złożach LGOM charakteryzują się obecnością trzech frakcji litologicznych: dolomitycznej, piaskowcowej i łupkowej (Konstantynowicz-Zielińska, 1990, Rydzewski, 1996). Uwolnienie minerałów metalonośnych obecnych we frakcji łupkowej wymaga długotrwałego głębokiego mielenia przed procesem wzbogacania flotacyjnego. Niestety wrastający udział frakcji łupkowej w wydobywanej rudzie lubińskiej oraz bardzo drobne rozproszenie ziaren minerałów w tej frakcji uniemożliwia ich pełne uwolnienie i jest parametrem krytycznym dla skuteczności procesu (Łuszczkiewicz, 2004). Dlatego istnieje potrzeba zastosowania nowych technologii, które zapewnią możliwość współdziałania z istniejącymi technologiami hutniczymi i spowodują ograniczenie strat metali poprzez obniżenie kosztów produkcji (Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2006; Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2008). Dotychczas wykazano, że metody bio- i hydrometalurgiczne są skuteczne w odzysku miedzi i metali towarzyszących (Dreisinger, 2006; Chmielewski, 2012; P. d'Hugues et al., 2008; Chmielewski i Charewicz, 2006; Grotowski, 2007). Kluczową, w ocenie skuteczności procesu jest analiza mineralogiczna produktów ługowania. Dlatego w pracy tej przedstawiono wyniki badań przemian mineralogicznych frakcji łupkowej rudy miedzi w wyniku ługowania nieutleniającego i atmosferycznego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem użytym do badań był odpad I etapu czyszczenia I ciągu technologicznego Zakładu Wzbogacania Rud Lubin (KGHM Polska Miedź S.A.), który był półproduktem flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Wzbogacony we frakcję łupkową odpad cechował się wysoką zawartością węgla organicznego oraz znaczną koncentracją miedzi i metali towarzyszących (tabela 1). Charakterystykę ziarnową materiału przedstawiono na rys.

I zależności procentowego udziału skumulowanego od uziarnienia. Dla d80 wielkość ziarna wynosi 125 μm .

W pierwszym etapie badań określono zawartość minerałów węglanowych w analizowanym materiale frakcji łupkowej rudy miedzi. W tym celu przeprowadzono analizę chemiczną pozwalającą na dokładne określenie maksymalnego zużycia kwasu siarkowego dla całkowitego rozkładu węglanów, $Z_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}}$ (g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$). Dla badanego materiału maksymalne zużycie kwasu siarkowego na 100% rozłożenie węglanów wyniosło 320 g/kg (tabela 1).



Rysunek 1.
Skład ziarnowy frakcji łupkowej odpadu I czyszczenia ZWR

Tabela 1.
Skład chemiczny materiału użytego do badań

Cu, %	Fe, %	Zn, g/Mg	As, %	Ag, g/Mg	Ni, g/Mg	Co, g/Mg	S _c , %	C _{org} , %	C _{og} , %	$Z_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{max}}$
2,72	1,76	1200	0,09	190	374	572	2,95	8,96	14,3	320

W zlewce o pojemności 300 cm^3 umieszczono 35 g suchej masy badanego materiału i uzupełniono wodą destylowaną w ilości, aby otrzymać masowy stosunek fazy stałej do gazowej jak 1:5. Kolejno do przygotowanej zawiesiny dozowano odpowiednią ilość kwasu siarkowego potrzebnego do rozkładu 30, 50, 70, 90% węglanów. Kinetykę ługowania nieutleniającego badano w oparciu o zmiany pH zawiesiny dla różnych stopni rozkładu węglanów. Czas ługowania mierzono od momentu dodania całej ilości kwasu. W momencie przereagowania całego kwasu (pH ok. 5) proces uznano za zakończony.

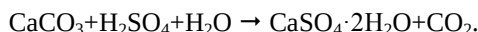
Ługowanie atmosferyczne prowadzono w kolbie szklanej o pojemności 1 dm^3 . W kolbie umieszczono 160 g suchej masy frakcji łupkowej wprowadzonej w postaci wodnej zawiesiny i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 800 cm^3 otrzymując stosunek masowy faz stałej do ciekłej jak 1:4. Przed zasadniczym procesem ługowania atmosferycznego przeprowadzono 90 min ługowanie nieutleniające w celu całkowitego rozkładu węglanów i uwolnienie minerałów siarczkowych. Ługowanie atmosferyczne wykonano przy stężeniu kwasu siarkowego 50 g/dm^3 , przepływie tlenu 30 dm^3/h , w temperaturze 50, 70, 90 $^{\circ}\text{C}$, bez i w obecności jonów żelaza(III). Czas ługowania wynosił 370 min.

Otrzymane produkty ługowania nieutleniającego i atmosferycznego odsączono, a następnie fazę stałą wysuszone i kolejno poddano analizie chemicznej, ziarnowej i mineralogicznej. Analizy chemiczne na zawartość metali, siarki i węgla organicznego w roztworach i fazach stałych wykonane zostały w Centrum Badań Jakości Sp. z o.o. w Lubinie. Analizy ziarnowe wykonane zostały w laboratorium Ochrony Chemicznej i Radiologicznej Elektrowni Turów. Analiza mikroskopowa wykonana została w laboratorium przy użyciu mikroskopu optycznego Motic SMZ-143, natomiast kompletną analizę mineralogiczną przeprowadzono w Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Ługowanie nieutleniające

W tabeli 2. przedstawiono analizę chemiczną frakcji łupkowej przed i po rozkładzie węglanów. Otrzymane wyniki wskazują brak widocznego wpływu ługowania nieutleniającego na zawartości metali, gdyż w procesie ługowania kwasem siarkowym w warunkach nieutleniających nie dochodzi do naruszenia siarczkowych minerałów miedzi i metali towarzyszących, co potwierdzają badania mineralogiczne przedstawione poniżej. Jedynie obecność utlenionych form mineralnych (tlenki, węglany) mogą powodować przechodzenie śladowych ilości miedzi do roztworu. Można również zauważyć, że zawartość węgla i siarki w fazie stałej przed i po rozkładzie węglanów ulega zmianie (tabela 2). Wyższy stopień rozkładu węglanów wymaga dawkowania większej ilości kwasu siarkowego do roztworu, a tym samym wzrasta ilość siarki całkowitej, w tym siarki siarczanowej gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), który utworzył się w procesie rozkładu węglanu wapnia:



Zauważalny jest również spadek udziału węgla całkowitego (C_{og}) we frakcji po ługowaniu nieutleniającym. Jest to wynikiem rozłożenia skały węglanowej oraz utworzenia się dwutlenku węgla.

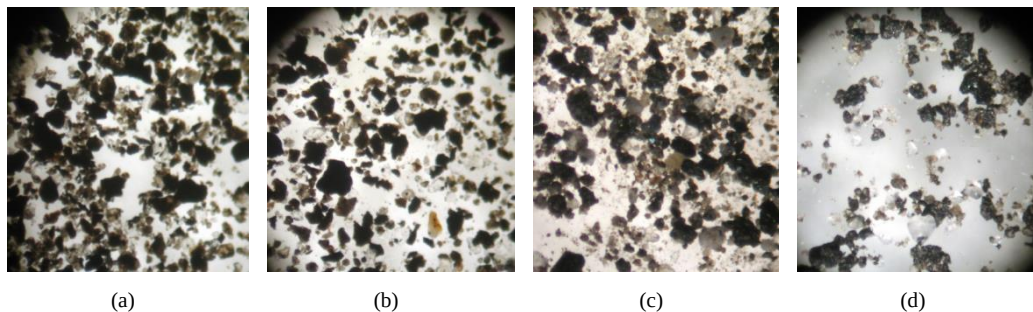
Tabela 2.
Skład chemiczny frakcji łupkowej rudy miedzi przed i po rozkładzie węglanów

Rozkład	Ag, g/Mg	Ni, g/Mg	Co, g/Mg	Zn, g/Mg	Fe, %	S_{C} , %	C_{org} , %	C_{org} , %	Cu, %	As, %
0	168	328	613	740	1,89	2,62	6,30	10,40	2,60	0,085
30%	165	325	605	690	1,76	3,97	6,52	9,62	2,50	0,080
50%	162	315	603	660	1,79	4,66	6,52	8,98	2,52	0,086
70%	157	326	588	660	1,65	5,08	6,54	8,79	2,30	0,073
90%	168	327	606	720	1,72	5,66	6,49	8,40	2,52	0,088

Badania mikroskopowe frakcji łupkowej rudy miedzi przed procesem ługowania nieutleniającego w kwasie siarkowym pozwalają zaobserwować występujące zrosty ziaren minerałów siarczkowych i płonnych, w tym węglanów. Na rysunku 2a przedstawiono obraz mikroskopowy frakcji łupkowej rudy miedzi przed wstępną obróbką chemiczną. Widoczny brak uwolnionych minerałów siarczkowych spowodowany jest brakiem rozłożenia skały węglanowej w wyniku ługowania nieutleniającego. Widoczne czarne ziarna o porowatej strukturze rozpoznane zostały jako łupek, natomiast białe jako krzemionka.

Na rysunkach 2b-1d przedstawiono obrazy mikroskopowe frakcji łupkowej rudy miedzi po różnym stopniu rozkładu węglanów. Można zaobserwować, że ługowanie nieutleniające nie prowadzi do rozkładu ziarn łupka gdyż glinokrzemiany i węgiel organiczny nie ulegają

przemianie w procesie rozkładu węglanów. Widoczne są nadal zrosty czarnych, porowatych ziarn, w których rozproszone są bardzo drobne ziarna siarczkowych minerałów metali. Pojawiają się ziarna gipsu. W miarę zwiększenia stopnia rozkładu węglanów za pomocą kwasu siarkowego wzrasta udział pouwalnianych z łupka ziarn mineralnych. Potwierdzają to również badania mineralogiczne wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym, których analiza została przedstawiona poniżej.



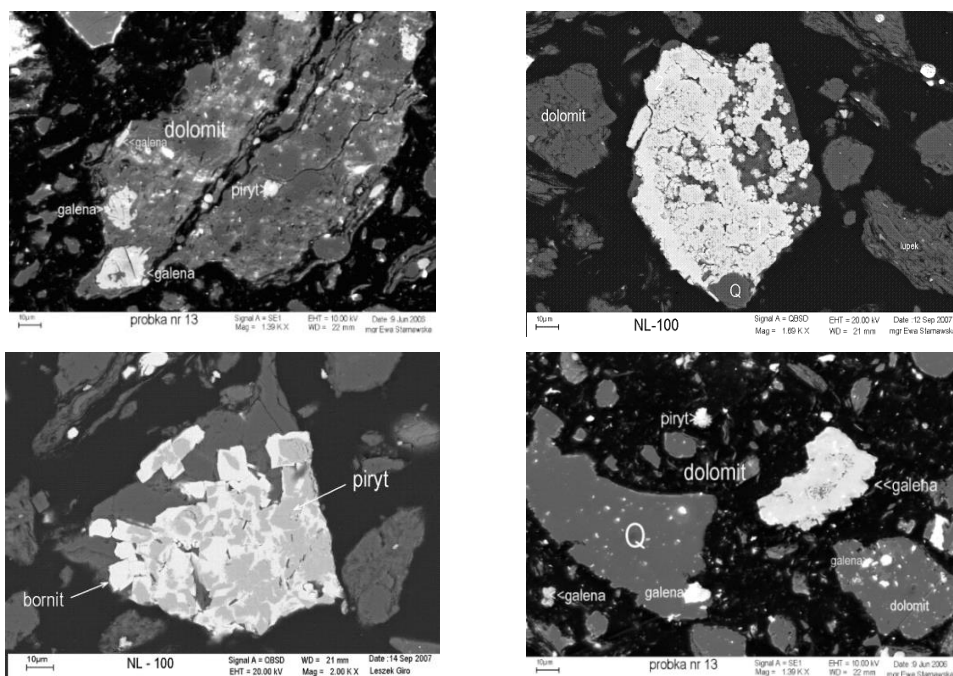
Rysunek 2.

Frakcja łupkowa rudy miedzi (a) przed wstępną obróbką chemiczną, (b) po 30% , (c) 50% i (d) 70% rozkładzie węglanów

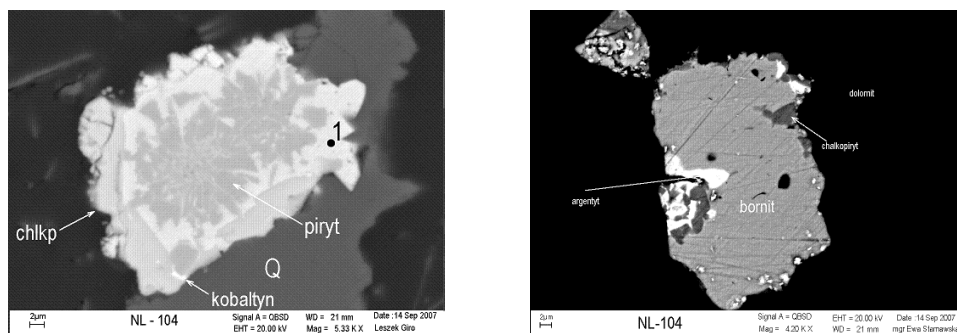
Na rysunku 3. przedstawiono przykładowe zdjęcia mineralogiczne frakcji łupkowej rudy miedzi przed rozkładem węglanów. Próbkę wyjściową (przed rozkładem węglanów) zawiera znaczną ilość ziaren kruszców łupka i dolomitu. Nieliczną grupę stanowią ziarna pirytu (FeS_2), bornitu (Cu_5FeS_4), kubanitu (CuFe_2S_3), obecny jest także chalkozyn (Cu_2S) i chalkopiryt (CuFeS_2). Wśród siarczków żelazowo-miedziowych stwierdzono obecność form przejściowych zubożania w żelazo. Stwierdzono obecność srebra występującego w odrębnej fazie utlenionych siarkosoli miedzi i ołowiu oraz związanego z kubanitem i utlenioną galeną (PbS). Zawartość srebra w minerałach waha się od 0,5 – 13,71 % wag., a na pograniczu chalkozynu i bornitu na poziomie 23 %. W toku badań stwierdzono także obecność minerałów kobaltu, które występują z bornitem oraz jego formami pokrewnymi. Wydzielanie minerałów w próbce frakcji łupkowej jest na poziomie nanometrów.

Na rysunku 4. przedstawiono przykładowe zdjęcia mineralogiczne frakcji łupkowej rudy miedzi w wyniku 90% rozkładu węglanów. W trakcie badań mineralogicznych materiału po 90 % rozkładzie węglanów stwierdzono znaczną ilość kruszców obecnych w obrębie łupka. Dolomit stanowi fazę resztkową. Dominującą grupę kruszców stanowią piryt, chalkopiryt oraz bornit. Chalkopiryt i bornit często cementują rozetki pierwotnego pirytu. Chalkozyn występuje w paragenezie z bornitem, galeną i barytem o wysokiej zawartości strontu. Z bornitem związane jest wydzielanie kobaltynu (CoAsS). Napotkano również mikro-wydzielania argentytu (Ag_2S), które są genetycznie związane z bornitem bądź chalkozynem czy kowelinem. W jednym z ziaren chalkopiryty stwierdzono wrostek złota.

Analizy skaningowe sporządzone przez Państwowy Instytut Geologiczny, potwierdzają własne badania mikroskopowe, z których wynika, że materiał poddany procesom ługowania wydaje się mniej skomplikowany w sensie składu i stopnia rozproszenia kruszców w stosunku do próbki wejściowej, gdyż nastąpił wzrost uwolnionych ziarn mineralnych, a tym samym można poddać dalszym procesom wzbogacania bądź hydrometalurgicznym (ługowanie atmosferyczne bądź ciśnieniowe).

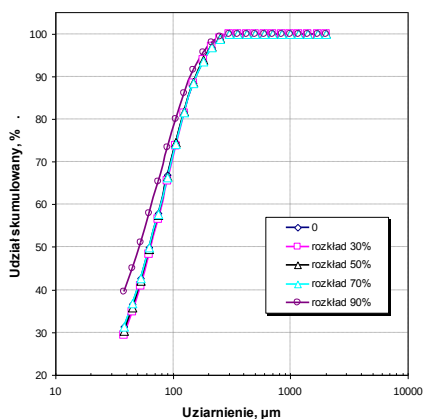


Rysunek 3.
Frakcja łupkowa rudy miedzi przed wstępną obróbką chemiczną



Rysunek 4.
Frakcja łupkowa rudy miedzi po 90% rozkładzie węglanów

Na podstawie krzywych przedstawionych na rys. 5. widoczny jest praktycznie brak zmian uziarnienia frakcji łupkowej po procesie ługowania nieutleniającego, mimo, że spodziewano się znacznych różnic już pomiędzy frakcją przed ługowaniem a najniższym stopniem rozkładu węglanów. W trakcie rozkładu węglanów powstający gips krystalizuje i prawdopodobnie tworzy agregaty, przez co uziarnienie zmienia się nieznacznie. Jedynie dla 90% rozkładu węglanów widoczny jest niewielki wzrost udziału najdrobniejszej frakcji materiału.



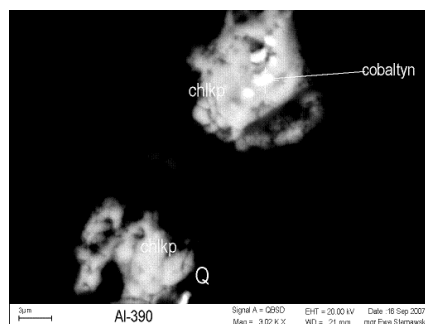
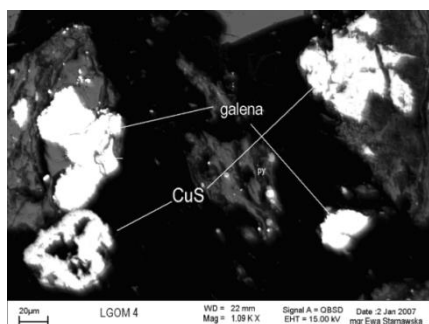
Rysunek 5.

Zależność procentowego udziału skumulowanego od uziarnienia frakcji przed ługowaniem oraz po ługowaniu nieutleniającym dla 30, 50, 70, 90% rozkładu węglanów

Ługowanie atmosferyczne

Ługowanie nieutleniające, poprzedzające zasadniczy proces roztwarzania siarczków miedzi, spowodowało całkowity rozkład węglanów wapnia i magnezu. W wyniku dalszej obróbki kwasem siarkowym przy temperaturze podwyższonej do ok. 90°C (ługowanie atmosferyczne) ziarna dolomitu zostały przeobrażone w gips, którego igiełkowate kształty widoczne są w całej badanej próbce. W ziarnach łupka zachowały się głównie ziarna okruszczowania pirytem, chalkopirytem, bornitem i kowelinem. Ziarna te wykazują zmiany związane z procesami utleniania.

W przypadku chalkopiryty zauważono skład pomniejszony o zawartość żelaza. W utlenionym kowelinie napotkano na małą domieszkę srebra. Kobalt i nikiel spotykane są sporadycznie w formie kobaltynu, a ich podwyższona zawartość obecna jest w pirycie. Mineraly galeny oraz sfalerytu wykazały znaczny stopień utlenienia na obrzeżach. Przykładowe zdjęcie mineralogiczne przedstawiono na rys. 6.

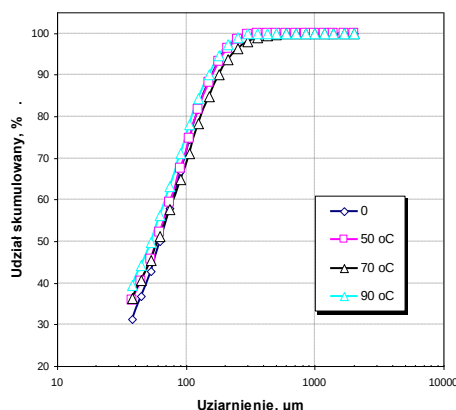


Rysunek 6.

Frakcja łupkowa rudy miedzi po ługowaniu atmosferycznym

W procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami, które były chemicznie rozłożone podczas ługowania nieutleniającego. Dolomit został prawie całkowicie rozłożony przeobrażając się w gips. W pozostałości dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej łupka, która w niewielkim stopniu została rozłożona w warunkach ługowania atmosferycznego. W obrębie kruszców znajduje się głównie piryt, chalkopiryt oraz galena. W mniejszej ilości spotyka się bornit oraz znacznie utleniony kowelin, w których napotkano na domieszkę srebra o zawartości ok. 1,2 % wag. Złoto natomiast stwierdzono w utlenionym pirycie. Galena wykazuje bardzo zaawansowany proces degradacji związany z utlenianiem minerału. Niezwykle rzadki jest kobaltyn, którego wzrost stwierdzono w chalkopirycie.

W badanym procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano istotnych zmian składu ziarnowego w porównaniu z próbką nieługowaną, co pokazuje rys. 8 zależności udziału skumulowanego od uziarnienia frakcji łupkowej. Jest to sytuacja podobna, która miała miejsce w przypadku ługowania nieutleniającego (rys. 5). Powstające w procesie ługowania agregaty gipsu oraz obecność ziaren frakcji łupkowej nieulegającej rozkładowi w warunkach ługowania, nie powodują znaczących zmian uziarnienia fazy stałej frakcji łupkowej. Analiza ziarnowa pokazuje, że uziarnienie frakcji łupkowej jest bardzo grube. Mechaniczne domielenie materiału (do ok. 40-50 μm) może spowodować dodatkowy wzrost szybkości ługowania i stopnia odzysku metali.



Rysunek 7.

Zależność procentowego udziału kumulatywnego od uziarnienia frakcji przed ługowaniem oraz po ługowaniu atmosferycznym dla temperatur 50, 70, 90 °C

PODSUMOWANIE

Badania wykonano dla odpadu I czyszczenia I ciągu technologicznego ZWR Lubin, półproduktu flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Drobne rozproszenie minerałów siarczkowych w skale węglanowej i łupku jest głównym powodem trudności we wzbogacaniu frakcji łupkowej. Zbadano możliwości przetwarzania półproduktu łupkowego metodami hydrometalurgicznymi. Stwierdzono, że ługowanie kwasem siarkowym w warunkach nieutleniających powoduje wyłącznie rozkład węglanów wapnia i magnezu bez naruszenia siarczkowych minerałów miedzi. W miarę zwiększenia stopnia rozkładu węglanów wzrasta udział uwolnionych ziaren siarczków miedzi i metali towarzyszących, co ułatwia

i intensyfikuje dalsze procesy wzbogacania lub ługowania. Całkowity rozkład węglanów jest konieczny dla procesu roztwarzania siarczków miedzi za pomocą kwasu siarkowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego. W procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami. Dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej, która jedynie w niewielkim stopniu została rozłożona. Wykazano, że zarówno ługowanie nieutleniające jak i atmosferyczne nie prowadzą do istotnych zmian składu ziarnowego frakcji łupkowej rudy miedzi

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W., 2006. *Hydrometallurgical processing of shale by-products from beneficiation circuits of Lubin Concentrator*. In: Perspectives for applying bioleaching Technology to process shale-bearing copper ores, BIOPRO COP'06, Lubin 2006, KGHM Cuprum, Wrocław 2006, 125-145.
- CHMIELEWSKI T., ŁUSZCZKIEWICZ A., KONIECZNY A., 2010. *Processing of hard-to-tread copper ore and flotation middlings using chemical treatment*. XXV International Mineral Processing Congress, IMPC 2010, 6-10 September 2010, Brisbane, Australia. Carlton Victoria : The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, cop. 2010. pp. 1799-1806, (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series 7.
- CHMIELEWSKI T., 2012. *Hydrometallurgy in KGHM Polska Miedź SA – circumstances, needs and perspectives of application*. Separation Science and Technology 47(9), 1264-1277.
- D'HUGUES P., NORRIS P., R., HALLBERG K. B., SANCHEZ F., LANGWALDT J., GROTOWSKI A., CHMIELEWSKI T., GROUDEV S., 2008. *Bioshale FP6 European project: Exploiting black shale ores using biotechnologies?* Minerals Engineering 21(1), 111-120.
- DREISINGER D., 2006. *Copper leaching from primary sulphides: Options for biological and chemical extraction of copper*. Hydrometallurgy 83, 10-20.
- GROTOWSKI A., 2007. *Possibilities and perspectives for implementation of hydrometallurgical methods in KGHM Polska Miedź S.A.* Proc. VIII International Conference on Non-ferrous Ore Processing, Wojcieszce (Poland), May 21-23, KGHM Cuprum Wrocław, 29-46.
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA J., 1990. *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne. R.35, Nr 5-6, 128-133.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 2004. *Analiza i ocena wzbogacalności rudy o podwyższonej zawartości czarnych łupków*. Sprawozdanie z badań, Archiwum Zakładu Przeróbki Kopalin i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 2006. *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 51, nr 1, 2-10.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 2008. *Acid treatment of copper sulfide middlings and rougher concentrates in the flotation circuit of carbonate ores*. International Journal of Mineral Processing 88(1/2), 45-52.
- RYDZEWSKI A., 1996. *Litologia skał złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zbiorowa pod red. A. Piestrzyńskiego. Wyd. CPBM "Cuprum" Sp. z O.O., Lubin, 137-141.

Wpływ prażenia na zmianę składu ziarnowego łupka miedzionośnego

Tomasz Grzeszczuk, Jan Drzymała

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Łupek miedzionośny o uziarnieniu w zakresie od 0 do 1 mm poddano prażeniu. W wyniku prażenia w temperaturze 800 °C przez 2 godziny następuje zmiana masy łupka średnio o 20,2%, a dalsze prażenie w temperaturze 900 °C przez 3 godziny powoduje spadek masy o dodatkowe 2 do 10% w stosunku do masy wyprażonego w 800 °C łupka. Jednocześnie, w wyniku prażenia, następuje zmiana barwy łupka szaro-czarnej na czerwono-brunatną. Badano także zmianę składu ziarnowego próbki łupka powodowanej prażeniem i stwierdzono, że zmiany te są niewielkie.

WSTĘP

Łupek miedzionośny zawiera wiele składników mineralnych i organicznych (Konopacka i Zagożdżon, 2014; Bakalarz, 2014; Konstantynowicz-Zielińska, 1990). Wśród składników mineralnych są węglany, kwarc, minerały ilaste i siarczki (Kucha, 2007), a wśród organicznych bituminy i kerogen (Rydzewski, A., Śliwiński, W., 2007; Ptaszyńska, 2015). Spoistości ziarn łupka zapewniają głównie kerogen i bituminy oraz minerały ilaste. Obecność w łupku substancji spajających oraz drobne uziarnienie minerałów kruszczowych zawartych w łupku powoduje, że wzbogacanie łupka, na przykład metodą flotacji (Konieczny i inni, 2013), jest bardzo utrudnione. Rozwiązaniem byłoby rozdrobnienie ziaren łupkowych do mikrometrycznych rozmiarów. Istnieje wiele sposobów redukcji rozmiaru ziarn mineralnych (Drzymała, 2009). W literaturze opisano różne próby zmniejszania rozmiaru łupka, w tym przez rozdrabnianie (Polesiak i Kowalczuk, 2015), roztwarzanie chemiczne w kwasach (Polesiak i Kowalczuk, 2015; Róg i Drzymała, 2014), rozpuszczanie w cieczach jonowych (Kącka i Drzymała, 2014), czy też poprzez ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych (Karczmarz i Drzymała, 2014). Jednakże, oprócz tradycyjnego rozdrabniania mechanicznego, inne metody nie dostarczają dobrych rezultatów. Dlatego przeprowadzono badania, w których podjęto próbę rozdrobnienia łupka drastyczną metodą polegającą na prażeniu go w wysokich temperaturach.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do wykonania badania została użyta próbka łupka miedziowego pochodzącego z LGOM. Próbkę łupka była rozkruszona za pomocą łamacza szczękowego. Do badań związanych z analizą składu ziarnowego i prażeniem użyto tylko frakcji o średnicy ziarn mniejszych niż jeden milimetr odsianych na sicie. Masa próbki łupka wynosiła 200 gramów. Ziarna o średnicy większej niż jeden milimetr zostały odrzucone, a ich masa wynosiła 104 gramów. Kolor zmielonego łupka był szaro-czarny. Do analizy sitowej badanej frakcji łupka użyto sit o średnicy oczek wynoszących 0,1, 0,2, 0,4, 0,63 oraz 0,8 mm. Prażenie prowadzono w 10

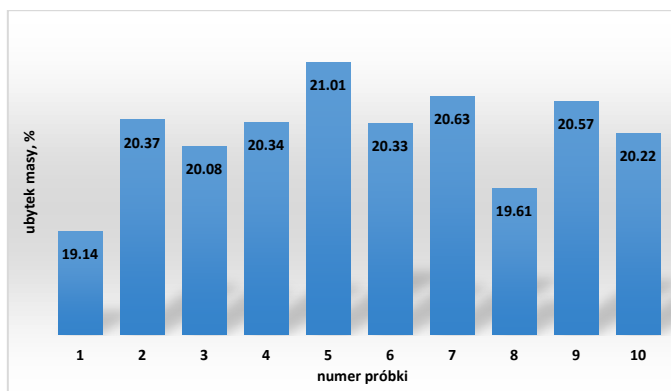
tyglach ceramicznych. Po wcześniejszym umyciu tygli oraz ich oznaczeniu, nastąpiło ich wyprażenie w piecu laboratoryjnym w celu pozbycia się jakichkolwiek śladów wilgoci. Po wyciągnięciu z pieca i ostudzeniu nastąpiło ich zważenie. Następnie w tyglach została umieszczona próbka łupka miedziowego. Na każdy tygielek przypadło około 1 g próbki. Z eksykatora próbki zostały przeniesione do pieca muflowego, gdzie przez dwie godziny w temperaturze 800 stopni Celsjusze odbywało się prażenie przy dostępie powietrza. Po skończonym prażeniu, próbki zostały znów zważone w celu analizy zmian w masie przed spalaniem i po spalaniu. Następnie wybrano dwa tygle z próbką po prażeniu w celu określenia czy poprzednie spalanie zaszło całkowicie. W tym celu przeprowadzono kolejne spalanie w temperaturze 900 stopni Celsjusza w czasie trzech godzin. Wszystkie próbki po prażeniu (8 po prażeniu w 800 °C oraz 2 po obu prażeniach) zmieszano i dokonano określenia ich składu ziarnowego przez przesiewanie.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

W wyniku spalania łupka następuje jego zmiana barwy z szaro-czarnej na jasno-brązową (rys.1). Świadczy to o spalaniu czarnego kerogenu i bituminów zawartych w łupku.



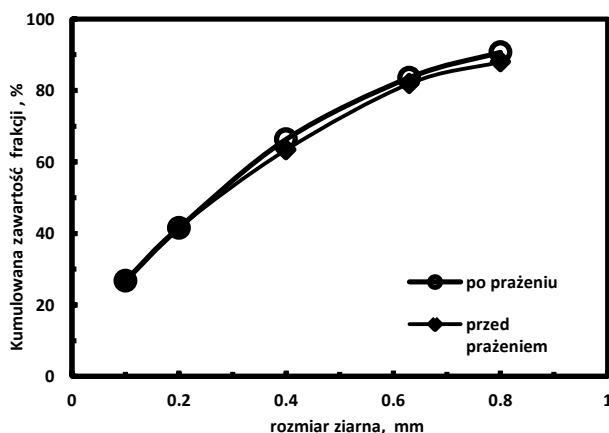
Rysunek 1.
Wygląd próbki łupka a) przed spalaniem, b) po spalaniu



Rysunek 2.
Ubytek masy łupka w wyniku prażenia.
Średni ubytek masy w wyniku spalania w temperaturze 800 °C wynosi około 20,2%

W wyniku prażenia następuje też spadek masy łupka. Po prażeniu w temperaturze 800 °C przez 2 godziny ubytek masy wynosi średnio 20,2% (rys. 2). Dalsze prażenie wybranych, wyprażonych w temperaturze 800 °C próbek łupka, tym razem w temperaturze 900 °C przez 3 godziny, powoduje dalszy ubytek masy rzędu 2 do 10%.

Prażenie powoduje także zmianę składu ziarnowego łupka. Z rysunku 3. wynika, zmiana ta jest niewielka. Potwierdzają to również fotografie pokazane na rys.1.



Rysunek 2.

Porównanie skumulowanego składu ziarnowego łupka przed spalaniem i po spalaniu

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań, obserwacji i obliczeń dla próbki łupka miedziowego pochodzącego z LGOM wynika, że jego prażenie w piecu mufowym przez dwie godziny w temperaturze osiemset stopni Celsjusza powoduje średni ubytek masy wynoszący około dwadzieścia procent masy pierwotnej. Zachodząca przy tym zmiana koloru łupka z szaroczarnej na czerwono-brązową świadczy o tym, że zmiana masy łupka związana jest ze spalaniem substancji organicznej zawartej w łupku i pojawieniem się tlenków żelaza. Zmiana masy łupka następuje także w wyniku utraty wody oraz rozkładu termicznego węglanów (Szwaja i Kowalczyk, 2016). Dalsze prażenie łupka przez 3 godziny w temperaturze dziewięćset stopni Celsjusza powoduje dalszy ubytek masy łupka od dwóch do dziesięciu procent masy łupka po pierwszym spalaniu. Z przeprowadzonych badań wynika też, że skład ziarnowy łupka po spalaniem zmienia się nieznacznie, gdyż składy ziarnowe łupka przed i po prażeniu są podobne.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (T. Grzeszczuk) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.

- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki.
- GRZESZCZUK, T., 2015. *Zmiana składu ziarnowego łupka miedzionośnego po spalaniu*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KĄCKA K., DRZYMAŁA J., 2014. *Odziaływanie łupka miedzionośnego z cieczą jonową*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 47-49.
- KARCZMARZ W., DRZYMAŁA J., 2014. *Rozpad łupka miedziowego pod wpływem cieczy organicznych*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 43-46.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMINSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12.
- SZWAJA A., KOWALCZUK P.B., 2016. *Analiza termiczna łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 30-37.

Oddziaływanie łupka miedzionośnego z kwasem fluorowodorowym

Daniel Mizera, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ kwasu fluorowodorowego na łupek miedzionośny. Zbadano odporność łupka na działanie kwasu w oparciu o ubytek masy, analizę składu ziarnowego i ocenę mikroskopową. Wyniki badań z użyciem kwasu porównano z badaniem przeprowadzonym w wodzie destylowanej. Stwierdzono, że kwas fluorowodorowy powoduje znaczny ubytek masy łupka (35–40%), zmienia jego wygląd zewnętrzny (pojawiają się szczeliny i bruzdy), ale tylko nieznacznie zmienia jego skład ziarnowy.

WPROWADZENIE

Miedź odgrywa dużą rolę w rozwoju cywilizacji. Ze względu na duże zapotrzebowanie na ten surowiec, jego zasoby stanowią materiał strategiczny. Polska dysponuje zasobami sięgającymi blisko 1,5 petagramów miedzi o średniej zawartości sięgającej prawie 2% (KGHM, 2015). Głównym obszarem eksploatacji tego surowca na terenie Polski jest Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy. Złoże, należące do KGHM Polska Miedź S.A, znajdują się w południowo-zachodniej części kraju, w województwie dolnośląskim, na obszarze powiatu głogowskiego, legnickiego, lubińskiego, polkowickiego oraz miasta Legnica. Pod względem geologicznym złoże znajduje się na obszarze monokliny przedsudeckiej na głębokości od kilkuset do 1,5 km pod powierzchnią ziemi. Minerale miedzionośne występują w złożu w trzech odmianach geologicznych skał cechsztyńskich zwanych piaskowcem, łupkiem ilastym i dolomitem (KGHM, 2015).

Skała łupkowa zasługuje na szczególną uwagę zasługuje, gdyż ma ona podwyższoną zawartość składników użytecznych w stosunku do innych warstw litologicznych tworzących złoże miedzi. Ze względu na swój specyficzne właściwości, frakcja łupkowa sprawia największe problemy przy wzbogacaniu. Problem polega na trudności w uwolnieniu minerałów kruszcowych, a zrosty minerałów użytecznych z hydrofilową skałą płoną pogarszają selektywność flotacji, która jest głównym procesem przeróbczym rud miedzi.

Badany przez Bakalarz (2014) łupek miedzionośny, nazwany jako A, składał się w połowie z glinokrzemianów i sporych ilości dolomitu i kwarcu. Spośród minerałów siarczkowych łupek ten zawierał najwięcej, bo blisko 15%, bornitu oraz mniejsze ilości chalkopiryty i galeny. Pozostałymi minerałami były kalcyt, apatyt i limonit. Oprócz tego w złożu łupka miedzionośnego występują również inne minerały kruszczowe jak na przykład srebro rodzime (zawartość średnio 0,01%), kupryt, markasyt i tenoryt (Banaszak i Banaś, 1996; Tomaszewski, 1978; Kucha, 2007).

Kwarc i węglany mają tę wspólną cechę, że ulegają roztwarzaniu w wyniku działania na nie kwasu fluorowodorowego (HF) (Trzebiatowski, 1969). Dlatego rozpad łupka miedzionośnego pod wpływem HF jest teoretycznie możliwy. Taki sposób zmniejszania rozmiaru ziarn nazywa

się chemicznym rozdrabnianiem (Drzymała, 2009). Celem tej pracy było zbadanie możliwości rozpadu struktury łupka miedzionośnego w wyniku działania na niego kwasem fluorowodorowym.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań była próbka łupka miedzionośnego, nazwanego w pracy Bakalarz (2014) łupkiem M. Pochodził on z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Próbka o wadze 43,2 g miała rozmiar ziarn w zakresie od 0 do 2 mm (Mizera, 2015).

Dla ustalenia składu ziarnowego użyto 5 sit laboratoryjnych o średnicy oczek wynoszących 2,0, 1,6, 1,25, 1,0 oraz 0,8 mm. Do ważenia próbek wykorzystywano wagę laboratoryjną mierzącą z dokładnością do tysięcznych części grama. Próbki poddawane trawieniu ważyły $1 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$. Do samego procesu trawienia próbek łupka miedzionośnego używano cylindrów miarowych wykonanych z tworzyw sztucznych. Do odwodnienia próbek, po ich uprzednim zdekantowaniu, użyto lejka Büchnera. Próbka, po umieszczeniu jej na krystalizatorce, suszono w suszarce laboratoryjnej w 105°C . Próbki były badane za pomocą mikroskopu optycznego laboratoryjnym.

Trawienie łupka miedziowego prowadzono stężonym (40%) oraz rozcieńczonymi roztworami wodnymi kwasu fluorowodorowego. Badania odbywały się pod dyktando przy zachowaniu wszelkich zasad bezpieczeństwa. Woda użyta do badań była woda redestylowana.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Łupek miedzionośny poddano działaniu kwasu fluorowodorowego o stężeniu od 0 do 48%. Trawienie prowadzono przez 24 lub 48 godzin. Ocenę wyników roztrawiania oparto na porównaniu wyników analizy składu ziarnowego, ocenę mikroskopową oraz wzrokową ziaren łupka. Ługowanie łupka wodą destylowaną nie powodowało żadnych zmian w strukturze łupka. Dopiero zastosowanie kwasu fluorowodorowego zmieniało wygląd łupka. Na rysunku 1a pokazano strukturę łupka przed ługowaniem, a na rys. 1b, przykładowo, pokazano strukturę łupka w wyniku jego ługowania 10% HF przez okres 48 h. Fotografia na rys. 1a wskazuje, że w wyniku działania kwasu fluorowodorowego w strukturze łupka powstają pustki, bruzdy i szczeliny. Jest to szczególnie widoczne na ziarnach o średniej średnicy powyżej 1,0 mm.



Rysunek 1.

Wygląd łupka miedzionośnego przed trawieniem (a) i po trawieniu (b) Łupek miedzionośny po badaniu 4

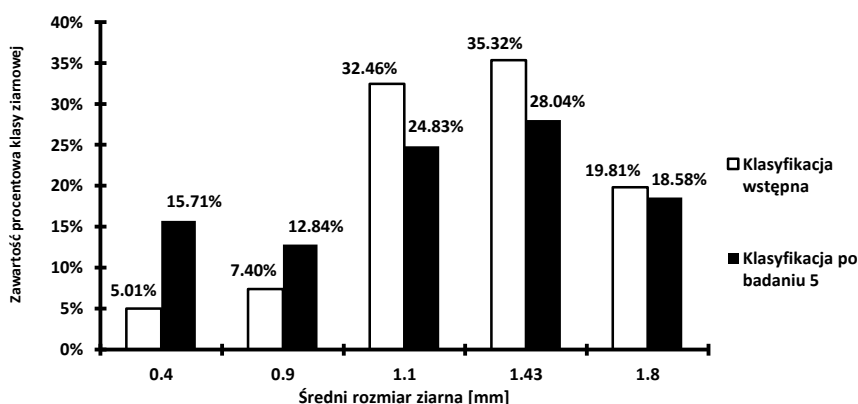
Trawienie łupka HF prowadzi do spadku jego masy (tabela 1) powodowanego roztrawianiem się węglanów oraz przejściem krzemionki zawartej w łupku miedzionośnym do roztworu. W przypadku doświadczenia z użyciem wody destylowanej nie zaobserwowano

ubytku, a zmiana masy próbki o 2,1% spowodowana była stratami podczas wykonywania badania. Największy ubytek masy zaobserwowano podczas trawienia próbki w stężonym 40% HF. Podobne wyniki, bo ubytki masy rzędu 35-40%, otrzymano trawiąc łupki miedzionośne kwasem fluorowodorowym przez 24 h lub nawet 48 h przy stężeniu jego wynoszącym od 10 do 40%.

Tabela1.
Zmiana masy łupka w wyniku traktowania roztworami wodnymi HF

Nr badania	Stężenie kwasu	czas trawienia	Ubytek masy łupka
1	0 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (40% HF)	48 h	40,86%
2	5 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (20% HF)	48 h	38,32%
3	10 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (13,3% HF)	48 h	38,20%
4	15 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (10% HF)	48 h	35,93%
5	0 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (40% HF)	24 h	40,68%
6	5 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (20% HF)	24 h	38,26%
7	10 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (13,3% HF)	24 h	38,14%
8	15 cm ³ wody / 5 cm ³ HF (10% HF)	24 h	35,46%
9	15 cm ³ wody / 0 cm ³ HF (0% HF)	48 h	2,10%

Trawienie łupka powoduje zmianę jego składu ziarnowego. W wyniku trawienia zmniejszyła się masa trzech największych frakcji ziarnowych na rzecz dwóch frakcji mających najmniejszą średnią średnice ziarna. Na przykład dla próbki trawionej 40% HF przez 24 godziny, według rysunku 2, udział procentowy frakcji 0-0,8 mm wzrósł z 5,01% do 15,71%, a frakcji 0,8-1,0 mm z 7,40% do 12,84%. Z kolei udział masowy frakcji najgrubszych, to jest pomiędzy 1,0 i 2,0 mm, uległ zmniejszeniu z 81,59% do 71,45%. Nie jest to znaczna zmiana składu ziarnowego łupka.



Rysunek 2.

Zmiana składu ziarnowego łupka miedzionośnego w wyniku jego roztrawiania 40% HF przez 24 godziny. Liczby pokazują zawartości procentowe poszczególnych klas ziarnowych w próbce przed ługowaniem (białe kolumny) i po ługowaniu (czarne kolumny)

PODSUMOWANIE

W wyniku działania kwasu fluorowodorowego na łupkę miedzionośną następuje ubytek jego masy, składu ziarnowego oraz wyglądu. HF powoduje znaczny, bo około 35-40%, ubytek masy łupka w wyniku roztwarzania się węglanów oraz kwarcu. Pod wpływem HF łupka zmienia wygląd, gdyż pojawiają się szczeliny i bruzdy. Jednakże jego skład ziarnowy zmienia się tylko nieznacznie. Oznacza to, że rozpad łupka pod wpływem HF jest niewielki i kwas ten nie może być stosowany do chemicznego rozdrabniania łupka.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (D. Mizera) a napisana została w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S 50167.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BANASZAK T., BANAŚ M., 1996. *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Część II Geologia*, Lubin, CBPM Cuprum.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, wyd. 2. zm. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- KGHM, 2015. Strona Internetowa, <http://kgbm.com/pl/biznes/wydobycie-i-wzbogacanie>, data dostępu 29 grudnia 2015
- KUCHA H. (2007). *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- MIZERA D., 2015. *Odporność łupka miedzionośnego na działanie jonów fluorkowych*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- TOMASZEWSKI J., 1978. *Budowa geologiczna okolic Lubina i Sieroszowic*. Geol. Sudetica vol. XIII nr 2: 85-132.
- TRZEBIATOWSKI W., 1969. *Chemia nieorganiczna*. PWN, Warszawa

Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH

Alicja Swobodzińska, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano wpływ pH na flotację oraz spoczynkowy i flotometryczny kąt zwilżania łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. Otrzymane wyniki pokazują, że zarówno maksymalny uzysk flotacji jak i hydrofobowość łupka miedzionośnego w wodzie i obecności spieniacza niejonowego nie zależą od pH.

WSTĘP

Jednym z parametrów wpływających na proces flotacji są odczynniki chemiczne. Można je podzielić na kolektory, spieniacze, aktywatory, depresory oraz regulatory pH (Drzymała, 2001; Kawatra, 2009). Regulatory pH należą do grupy elektrolitów, które wraz ze zmianą pH pulpy flotacyjnej wpływają na równowagę jonów w roztworach (Wills, 1988). Istnieją minerały których flotowalność oraz hydrofobowość silnie zależy od pH. Zależność flotowalności i kątów zwilżania od pH ilustruje wtórna krzywa elektrokapilarna (Drzymała, 2001), potocznie zwana krzywą elektrokapilarną. Cechą wyróżniającą krzywe elektrokapilarne jest występowanie najwyższych uzysków flotacyjnych i kątów zwilżania w okolicach pH odpowiadających punktom izoelektrycznym badanych minerałów. Regulatory pH zazwyczaj stosowane są w równowadze z innymi odczynnikami flotacyjnymi (Muzenda i in., 2011).

W literaturze istnieje wiele prac opisujących wpływ pH na flotację minerałów siarczkowych pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu-Miedziowego (Szczypa, 1971; Lekki, 1997; Potulska, 2008; Zarudzka, 2010), jednak brak jest badań dotyczących wpływu pH na flotację i hydrofobowość łupka miedzionośnego. Dlatego w pracy tej postanowiono zbadać wpływ pH na (a) flotację łupka w wodzie i (b) w obecności surfaktantu niejonowego $C_{4}E_{3}$, (c) wartości kątów zwilżania mierzonych metodą siedzącej kropli oraz (d) obliczyć efektywne kąty zwilżania przy użyciu równania zaproponowanego przez Varbanova i in. (1993).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badaniu poddano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Skład chemiczny i mineralogiczny badanego łupka miedzionośnego (A) przedstawiony jest w pracy Bakalarz (2014). Badany łupek zawierał około 6% miedzi, 9% węgla organicznego, 18,5% minerałów siarczkowych, 10% kwarcu, 7,6% dolomitu oraz blisko 50% glinokrzemianów.

Łupek skruszono w kruszarce szczękowej (model Lab-01-65), a następnie przesiano na mokro. Nadawę do flotacji stanowiła klasa ziarnowa 40-75 μm o masie 2 g. Flotację przeprowadzono w jednopęcherzykowej celce Hallimonda o wysokości 36 cm, przekroju

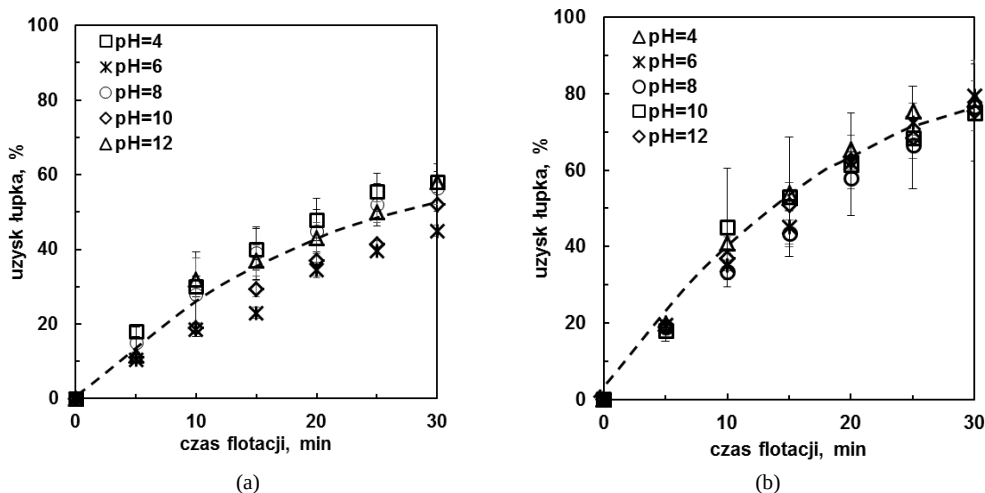
poprzecznym $0,625 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ i pojemności 200 cm^3 . Wszystkie eksperymenty wykonano przy stałym przepływie powietrza wynoszącym $6,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Każdy eksperyment przeprowadzono dwukrotnie. Przedstawione w pracy wyniki są średnią arytmetyczną.

Pomiar kąta zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od pH wykonano metodą siedzącej kropli. Do badań wykorzystano nieskruszoną próbkę łupka, którą wyszlifowano na mokro papierem ściernym o ziarnistości 2500. Przed każdym pomiarem próbka łupka była przemywana wodą destylowaną, a następnie osuszana za pomocą sprężonego powietrza. Pomiar kąta zwilżania wykonano za pomocą kamery CCD (model Phoenix-300) podłączonej do komputera. Wartości kątów zwilżania wyznaczano w programie AutoCAD. Otrzymane wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną z pięciu pomiarów.

Flotację oraz pomiar hydrofobowości łupka przeprowadzono w wodzie destylowanej oraz w wodnym roztworze 100 mg/dm^3 eteru monobutyłowego glikolu trietylenowego C_4E_3 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$). Do regulacji pH wykorzystano kwas solny (HCl) i wodorotlenek sodu (NaOH) o stężeniach 1 M

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Na rysunku 1. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w wodzie i wodnym roztworze surfaktantu niejonowego C_4E_3 o stężeniu 100 mg/dm^3 w zależności od pH. Można zauważyć, że zarówno w wodzie (rys. 1a) jak i C_4E_3 (rys. 1b) łupek flotuje w całym zakresie pH. Najwyższe uzyski łupka miedzionośnego przedstawione na rys. 2. mają kształt zbliżony do linii prostej. Oznacza to, że pH nie wpływa na flotację łupka miedzionośnego. Wykazano również, że obecność spieniacza C_4E_3 polepsza uzysk flotacji o około 30% w porównaniu do flotacji w samej wodzie destylowanej.

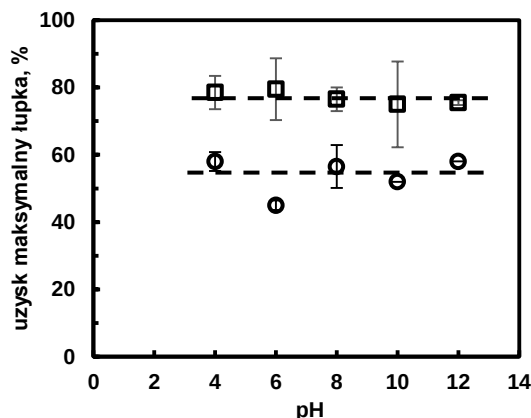


Rysunek 1.

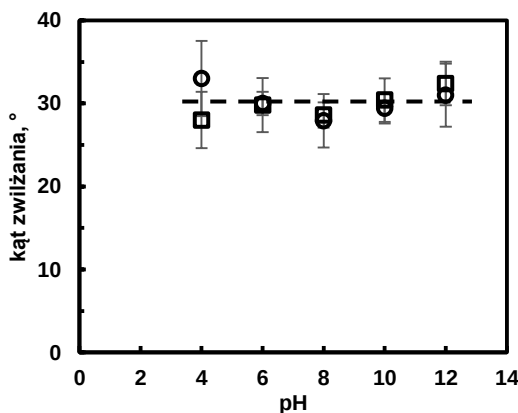
Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w zależności od pH w (a) wodzie i (b) C_4E_3 o stężeniu 100 mg/dm^3

Na rysunku 3. przedstawiono wpływ pH na hydrofobowość łupka miedzionośnego w wodzie i C_4E_3 . Można zauważyć, że pH nieznacznie zmienia wartości spoczynkowych kątów zwilżania łupka miedzionośnego mierzonych metodą siedzącej kropli. Otrzymane wyniki wskazują, że badany łupek miedzionośny jest materiałem naturalnie hydrofobowym ponieważ, niezależnie od pH, jego kąt zwilżania jest większy od zera i wynosi około 30° . Na

rysunku 3. można również zauważyć, że różnica pomiędzy kątem zwilżania łupka miedzionośnego w wodzie i C_4E_3 jest nieznaczna. Oznacza to, że C_4E_3 nie zmienia właściwości powierzchniowych łupka miedzionośnego i w procesie flotacji może pełnić funkcję jedynie spieniacza. Badania te potwierdzają wyniki otrzymane przez Kowalczyka i in. (2014), którzy wykazali, że flotację łupka miedzionośnego można przeprowadzić jedynie w obecności spieniaczy.



Rysunek 2.
Wpływ pH na maksymalne uzyski łupka miedzionośnego
w wodzie (symbol o) i C_4E_3 o stężeniu 100 mg/dm^3 (symbol □)



Rysunek 3.
Wpływ pH na wartości spoczynkowych kątów zwilżania łupka miedzionośnego
w wodzie (symbol o) i w obecności C_4E_3 o stężeniu 100 mg/dm^3 (symbol □)

Na podstawie otrzymanych wyników flotacji możliwe jest wyznaczenie efektywnej (flotometrycznej) hydrofobowości łupka miedzionośnego w wodzie (rys. 1a) i w wodnym roztworze spieniacza niejonowego C_4E_3 (rys. 1b) w zależności od pH. Wartości flotometrycznych kątów zwilżania wyznaczone zostaną z równania Varbanova i wsp. (1993):

$$\theta_e = \arccos\left(1 - k \frac{2\pi d_b^2 S}{3d_p Q}\right) \quad (1)$$

gdzie θ_e oznacza efektywny (flotometryczny) kąt zwilżania, S przekrój poprzeczny celki flotacyjnej (m^2), Q przepływ powietrza (m^3/s), d_p średnicę ziarn (m), d_b średnicę pęcherzyków gazowych (m), k stała kinetyki pierwszego rzędu (s^{-1}). Równanie (1) oparte jest na uproszczonym modelu prawdopodobieństwa i kinetyki flotacji. Obliczony flotometryczny kąt zwilżania może być przeliczony na kąt spoczynkowy θ_s dla układu agregat pęcherzyk gazowy-ziarno według równania (Drzymała, 1994):

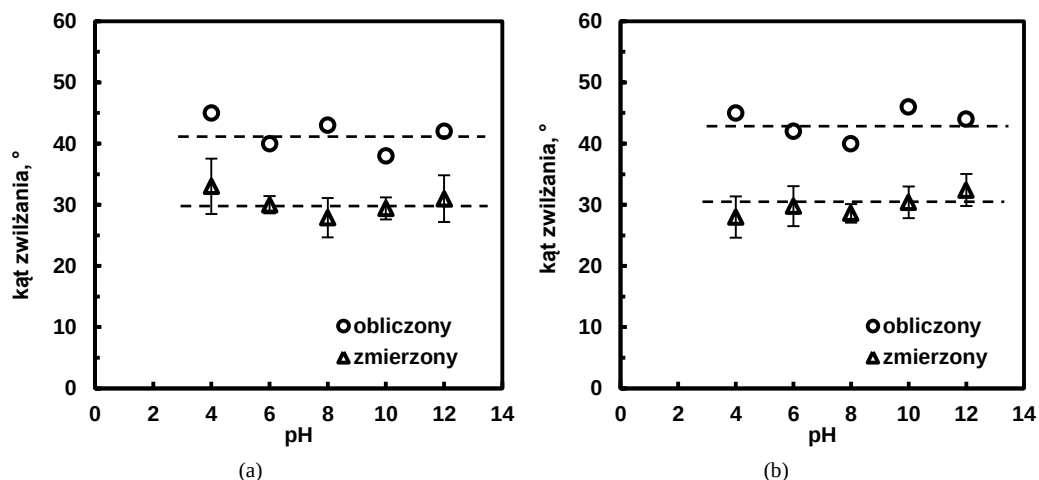
$$\theta_s = \arcsin \left[\frac{d_p}{d_b} \sin \left(\frac{\theta_e}{2} \right) \right] + \frac{\theta_e}{2} \quad (2)$$

Do obliczeń kątów zwilżania przyjęto: $d_p=85,5 \text{ } \mu\text{m}$, $d_b=3 \text{ mm}$, $S=0,625 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, $Q=6,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

W tabeli 1. przedstawiono wyznaczone wartości stałych kinetycznych pierwszego rzędu (k , $1/\text{min}$), efektywnych θ_e oraz spoczynkowych θ_s kątów zwilżania. Na rysunku 4. porównano efektywne i zmierzone metodą siedzącej kropli kąty zwilżania. Można zauważyć, że istnieje niewielka różnica (ok. 10°) pomiędzy wartościami pomierzonymi i obliczonymi kątów zwilżania, co oznacza, że hydrofobowość łupka miedzionośnego może być wyznaczona na podstawie równania Varbanova i in. (1993) opartego na kinetyce procesu. Otrzymane dane wskazują, że zarówno pomierzone jak i obliczone wartości kątów zwilżania łupka miedzionośnego w wodzie i spieniaczu niejonowym nie zależą od pH.

Tabela 1.
Obliczone flotometryczne i spoczynkowe kąty zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od pH

pH	k, min^{-1}		$\theta_e, ^\circ$		$\theta_s, ^\circ$	
	woda	C_4E_3	woda	C_4E_3	woda	C_4E_3
4	0,0816	0,0800	45	45	23	22
6	0,0628	0,0694	40	42	20	21
8	0,0752	0,0657	43	40	22	20
10	0,0591	0,0827	38	46	19	23
12	0,0706	0,0777	42	44	21	22



Rysunek 4.

Wykres zależności pH od kątów zwilżania łupka miedzionośnego pomierzonych metodą siedzącej kropli oraz efektywnych obliczonych z równania (1) w (a) wodzie i (b) C_4E_3 o stężeniu $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$

WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ pH na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w wodzie i wodnym roztworze spieniacza niejonowego. Wykazano, że zarówno uzysk flotacji jak i hydrofobowość łupka nie zależą od pH.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13-18.
- DRZYMAŁA J., 1994. *Characterization of materials by hallimond tube flotation. Part 2: maximum size of floating particles and contact angle*. Int. J. Miner. Process. 42, 153–167. (erratum, 1995. Int. J. Miner. Process. 43, 135).
- DRZYMAŁA J., 2001. *Podstawy mineralurgii*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- KAWATRA S.K., 2009. *Froth Flotation–Fundamental Principles*. In Mining Engineering Handbook – Flotation Fundamental, Society of Mining, Metallurgy and Exploration (SME).
- KOWALCZYK P.B., BULUC B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2014. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 50(2), 2014, 835-840.
- LEKKI J., 1997. *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenianowej minerałów siarczkowych*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31 (1997), 175–196.
- MUZENDA E., AFOLABI A.S., ABDULKAREEM A.S., NTULI F., 2011. *Effect of pH on the recovery and grade of base metal sulphides (PGMs) by flotation*. Proceedings of the World Congress on engineering and Computer Science 2011 Vol II, WCECS 2011, October 19-21, San Francisco, USA.
- POTULSKA A., 2008. *Wpływ drobnego mielenia na flotację krajowych rud miedzi*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.
- SZCZYPA J., 1971. *O mechanizmie aktywującego działania siarczków podczas flotacyjnego wynoszenia wapieni towarzyszących siarce*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 5, 47-52.
- WILLS B.A., 1988. *Mineral processing Technology*, Pergamon Express, New York.
- VARBANOV R., FORSSBERG E., HALLIN M., 1993. *On the modelling of the flotation process*. Int. J. Miner. Process. 37, 27–43.
- ZARUDZKA E., 2010, *Fizykochemiczne właściwości minerałów siarczkowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.

Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH w wodzie technologicznej

Paulina M. Pązik, Jan Drzymała, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, paulina.pazik@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego w wodzie technologicznej, przy różnym zakresie pH 3-13. Ze względu na obecność rozpuszczonych soli nieorganicznych w zawiesinie flotacyjnej możliwa była flotacja bez zastosowania żadnych dodatkowych reagentów. Otrzymane wyniki wskazują, że zmiana pH roztworu nie wpływa na proces flotacji, a średni uzyskany wychód maksymalny wyniósł $79 \pm 2\%$.

WSTĘP

Flotacja jest metodą separacji rozdrobnionych ziaren mineralnych w roztworze wodnym przy obecności zdyspergowanego gazu. Podstawą tego procesu jest fizykochemiczne zróżnicowanie we własnościach powierzchniowych ziaren. Na flotację ma wpływ wiele czynników takich jak cechy materiałowe substancji stosowanej jako nadawa, zastosowane urządzenie flotacyjne oraz sposób w jaki została przeprowadzona flotacja (Drzymała, 2009). Flotację można modyfikować za pomocą różnych reagentów chemicznych (Spalińska i inni., 2008). Przykładem takich substancji są regulatory pH czy depresory. Depresory stosuje się dla selektywności procesu. Wówczas jeden lub kilka składników są depresowane, w efekcie czego nie flotują, a materiał który chcemy odseparować, flotuje normalnie. Jako depresorów można stosować szereg różnych związków takich, jak np. wapno, amoniak, fosforany, krzemian sodu. Na flotację hydrofobowych materiałów można wpływać przez modyfikację właściwości poszczególnych granic fazowych. Elektrolity, czyli sole i regulatory pH, wpływają głównie na właściwości granicy faz ziarno-woda. Zastosowanie tych związków może spowodować usprawnienie lub pogorszenie flotacji. Zależy to od ich stężenia czy stanu elektrycznego granicy fazowej (Drzymała, 2009). Łączy się to z pojęciem punktu zerowego ładunku (pzc). W zależności od właściwości badanego materiału, może on być powierzchniowo różnie naładowany elektrycznie. Punktem zerowego ładunku nazywamy wartość pH roztworu, w której wartość ładunku powierzchniowego granicy fazowej jest równa zero. Jeżeli pH roztworu jest większe od pzc, wówczas materiał będzie ujemnie naładowany, w odwrotnej sytuacji będzie naładowany dodatnio (Appel i inni, 2003). Drzymała i inni (1978) pokazali, że w punkcie zerowego ładunku ciało stałe wykazuje maksimum twardości, hydrofobowości, szybkości koagulacji i sedymentacji oraz minimum rozpuszczalności. Drugim parametrem charakteryzującym właściwości elektryczne granic fazowych jest potencjał dzeta w tzw. płaszczyźnie poślizgu oraz wartości pH przy której potencjał jest zerowy. Dla wielu minerałów pH_{pzc} oraz pH_{iep} są identyczne. Jednak dla łupka miedzionośnego wartości te są różne i wynoszą $pH_{iep} \sim 3,5$ a $pH_{pzc} \sim 8$ (Peng i inni, 2014; Trochanowska i Kowalczuka, 2016). Według Piszczalki i Kowalczuka (2016) pzc łupka zarówno w wodzie jak i w obecności

spieniaczy (MIBC, C_4E_3 , heksyloamina) także wynosi 8. Natomiast w obecności zbieracza (O-etylo-ksantogenian potasu) wzrasta do 9.

W przemyśle do flotacji łupka miedzionośnego w KGHM Polska Miedź S.A. stosuje się wodę technologiczną. Woda ta zasilana jest wodą dołową, czyli wodą z odwadniania kopalń, i wodą odzyskiwaną z obiegów zakładów wzbogacania rud oraz ze zwrotnych zbiorników Żelaznego Mostu. W efekcie wody te zawierają dużo soli nieorganicznych (Łuszczkiewicz i inni, 2015). W tabeli 1 przedstawiono analizę chemiczną dla wód technologicznych pochodzących z zakładów wzbogacania rud KGHM Polska Miedź S.A.

Tabela 1.
Analiza chemiczna wód technologicznych (Łuszczkiewicz i inni, 2011)

Symbol, jednostka	Lubin	Polkowice	Rudna
Fe, mg/dm ³	0,22	0,66	0,61
Cu, mg/dm ³	0,202	4,8	2,02
Zn, mg/dm ³	0,168	0,320	0,672
Pb, mg/dm ³	<0,005	0,478	1,50
As, mg/dm ³	<0,005	0,038	<0,005
Mg, mg/dm ³	265	253	121,5
Ca, mg/dm ³	1325	1614	994
Na, mg/dm ³	6162	7827	12171
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	2810	2829	2994
NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000
Cl ⁻ , mg/dm ³	11150	13438	19728
substancje rozpuszczalne, mg/dm ³	24180	29820	43450
zawiesiny ogólne, mg/dm ³	9,0	18	56
indeks nadmanganianowy, mg/dm ³	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000
zasadowość, mg/dm ³	2,22	1,66	1,6
twardość ogólna, DH	247	284	167,2
sucha pozostałość, mg/dm ³	2444	29690	41330
sucha pozostałość CaO, %	4,44	4,71	3,58
sucha pozostałość MgO, %	1,19	1,28	1,04
sucha pozostałość NaCl, %	74,82	86,04	62,43
udział Na+Cl w substancjach rozpuszczonych, %	71,6	71,32	73,4

W zależności od rejonu wody technologiczne stosowane do flotacji różnią się zawartością substancji rozpuszczalnych. Różnice te wynikają ze sposobu ich przygotowania:

- Rejon ZWR Lubin
- I ciąg węglanowy: 5% wody dołowej + 55% z Żelaznego Mostu + wody obiegowe;

- II ciąg piaskowcowy: 95% wody z Żelaznego Mostu + 5% mieszaniny wody obiegowej i dołowej;
- Rejon ZWR Polkowice: 70% wody z Żelaznego Mostu + około 25% wody dołowej + około 5% wód obiegowych z wodą z oczyszczalni Energetyka;
- Rejon ZWR Rudna: młyny prętowe strona A i B woda ze składowiska Żelazny Most. Reszta:
- Strona A- mieszanina wody dołowej, z oczyszczalni i obiegowej z Żelaznego Mostu;
- Strona B: mieszanina z przewagą wody z Żelaznego Mostu z wodą dołową, wodą z oczyszczalni i wodą obiegową (Łuszczkiewicz i inni, 2011).

Obecność rozpuszczonych soli nieorganicznych w zawieszynie flotacyjnej wpływa na jej przebieg. Zjawisko to nazywane jest flotacją solną. Wówczas proces ten dla substancji hydrofobowych może być prowadzony bez stosowania dodatkowych odczynników zbierających i spieniających. Ratajczak i Drzymała (2003) przedstawili hipotezę dotyczącą zakresów stężeń soli, w których flotacja rośnie, maleje lub nie zmienia się. Wzrost flotacji obserwuje się przy wyższych stężeniach soli, co jest to spowodowane wzrostem napięcia powierzchniowego roztworu. Gorsze wyniki flotacji uzyskuje się przy niższych stężeniach soli, ze względu na spadek kąta zwilżania wywołany zmianą energii międzyfazowej ziarno/ciecz.

Celem tej pracy było zbadanie wpływu pH na flotację łupka miedzionośnego w wodzie technologicznej pochodzącej z ZG Lubin.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

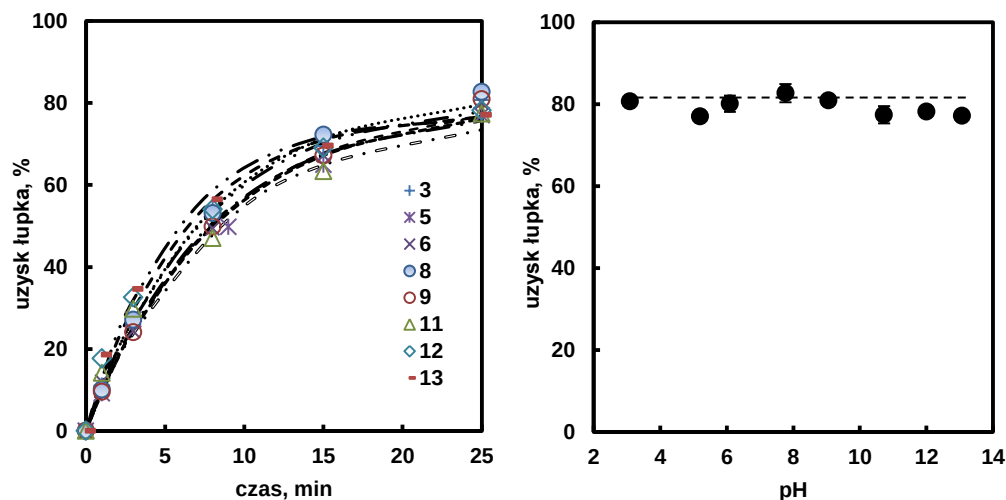
Do badań laboratoryjnych zastosowano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego z ZG Polkowice-Sieroszowice. Materiał został skruszony w kruszące szczękowej, a następnie przesiany. Do każdej flotacji wykorzystano 40 g materiału (frakcja poniżej 200 μm). Przygotowany materiał flotowano w maszynce mechanicznej typu Mechanobr, w celce o pojemności 300 cm^3 , przy przepływie powietrza 40-50 dm^3/h oraz stałych obrotach wirnika wynoszących 2450 ± 160 obr./min. Do flotacji zastosowano wodę technologiczną pochodzącą z zakładów wzbogacania rudy Rejon Lubin. Charakterystyka zastosowanej wody została opisana w tabeli 1. W celu uzyskania odpowiedniego pH zawiesiny zastosowano roztwór kwasu HCl i zasady NaOH. Otrzymane produkty zostały przesączone, a następnie suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 $^{\circ}\text{C}$.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Rysunek 1. przedstawia wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego w wodzie technologicznej pochodzącej z ZG Lubin, której skład chemiczny przedstawiono w Tabeli 1. Można zauważyć że łupek flotował w całym przebadanym zakresie pH, a wszystkie przeprowadzone flotacje zachodziły w podobnym tempie. Analizując wyniki można stwierdzić, że flotację łupka w przebadanym zakresie pH nie są determinowane przez tą wielkość, a średni maksymalny wychód wyniósł $79 \pm 2\%$. Nie przeprowadzono badań dla pH poniżej 2 ze względu na rozkład węglanów zawartych w łupku w środowisku kwaśnym (Zarudzka, 2010). Badania Swobodzińskiej i Kowalczyka (2016) wykazały, że uzysk flotacji nie zależy od wartości pH roztworu. Według ich badań pH wpływa na prędkość opadania łupka oraz nieznacznie na jego hydrofobowość.

Dla zasadowego $\text{pH} \geq 11$, z wody technologicznej wytrącał się osad w postaci wodorotlenków w tym wodorotlenku wapnia. Według Drzymały (2009) wodorotlenek wapnia i tlenek wapnia są typowymi depresorami stosowanymi we flotacji. Analizując wyniki flotacji zauważalny jest niewielki, bo 2% spadek wychodów maksymalnych przy pH powyżej 9. Same

jony wodorowe (H^+) i hydroksylowe (OH^-), które regulują kwasowość i zasadowość zawiesiny flotacyjnej, mogą spełniać rolę najprostszych depresorów. Dla przykładu wyniki flotacji chalkozynu w obecności ksantogenianu butylowego przy różnym pH zawiesiny pokazały, że badany materiał flotuje tylko w zakresie pH od 5 do 11. W środowisku kwaśnym poniżej 4, jaki i w oraz zasadowym powyżej 11 chalkozyn nie flotuje (Drzymała, 2009). Kiedracha i Drzymała (2016) wykazali, że mimo zastosowania różnych odczynników regulujących pH znanych z literatury jako depresory, wyniki flotacji były podobne.



Rysunek 1.
Wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego.

WNIOSKI

W pracy badano wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedzionośnego. Materiał flotowano w wodzie technologicznej przy różnym zakresie pH 3-13, bez zastosowania żadnych dodatkowych reagentów. Badania wskazują, że zmiana pH nie wpływa na proces flotacji, a średni uzyskany wychód maksymalny wyniósł $79 \pm 2\%$.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- APPEL C., MA L.Q., RHUE R.D., KENNELLEY E., 2003. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma, 113, 77-93.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., SZCZYPA J., 1978. *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Numer 40, Studia i Materiały 16.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wyd. 2 zm., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.

- KIEDRACHA M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH reulowanego nietypowymi reagentami*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 123-126.
- ŁUSZKIEWICZ A., DRZYMAŁA J., HENC T., KONOPACKA Ż., DUCHNOWSKA M., 2011. *Określenie wpływu związków chemicznych zawartych w wodach przemysłowych na proces wzbogacania w O/Zwr*. Sprawozdanie z badań: Raport Nr S-42/2011, Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa.
- ŁUSZKIEWICZ A., KONIECZNY A., KASIŃSKA-PILUT E., DRZYMAŁA J., 2015. *Charakterystyka wód stosowanych do flotacji w O/ZWR KGHM Polska Miedź S.A.*. W: Mineralurgia i Wykorzystanie Surowców Mineralnych, III Polski Kongres Górniczy, Materiały Konferencyjne, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-34.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Dzeta potencjał łupka miedzionośnego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61-64.
- PISZCZAŁKA K., KOWALCZYK P.B., 2016. *Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 81-90.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 463-467
- SWEBODZIŃSKA A., KOWALCZYK P.B., 2016. *Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH*. w: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 113-117.
- TROCHANOWSKA J., KOWALCZYK P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61-64.
- ZARUDZKA E., 2010. *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*. Rozprawa doktorska, opiekun: Łuszczkiewicz A., Politechnika Wrocławska

Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH regulowanego nietypowymi reagentami

Mateusz Kiędracha, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Badano wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego, pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, za pomocą spieniaczami w postaci α -terpineolu oraz metyloizobutylokarbinolu. Do regulacji pH roztworu wodnego, zamiast typowych kwasów i zasad, użyto tlenek wapnia CaO, kwas szczawiowy $C_2H_2O_4$ oraz podchlorynu sodu NaClO a dla porównania HCl. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zmiana pH nie wpływa na kinetykę flotacji łupka spieniaczami ani na jego wychód końcowy, mimo zastosowania regulatorów pH, z których NaClO rozkłada się z wydzieleniem tlenu, kwas szczawiowy ma zdolność do silnego kompleksowania jonów metali, a CaO depresuje flotację niektórych siarczków.

WPROWADZENIE

Flotacja jest to jedną z wielu metod rozdzielu ziarn. Istota flotacji polega na wykorzystaniu różnic fizykochemicznych właściwości powierzchni ziarn mineralnych, na które możemy wpływać dodając różne odczynniki (Spalińska i inni, 2008). Ziarna, które są hydrofobowe łączą się pęcherzykiem gazowym i są wynoszone na powierzchnię pulpy flotacyjnej, natomiast ziarna hydrofilne pozostają na dnie jako odpad (Drzymala, 2009). Badany łupek miedzionośny, który jest naturalnie hydrofobowy (Bednarek i Kowalczuk, 2014) nie flotuje w samej wodzie bez obecności spieniacza czy zbieracza (Drzymala, 2014) ale flotuje w obecności tylko spieniaczy (Konieczny i inni, 2013). Do przeprowadzenia flotacji użyto alkohole o nazwie metyloizotylocarbinol (MIBC) oraz α -terpineol, które spełniają we flotacji rolę spieniacza.

Badanym materiałem był łupek miedzionośnego pochodzący ze złóż Monokliny Przedsudeckiej eksploatowanych przez KGHM. Łupki występujące w tych złóżach możemy podzielić na łupki ciemnoszare lub czarne łupki ilasto-bitumiczne, czyli tak zwane łupki „smolące”, łupki dolomityczne oraz łupki margliste (Kijewski i Leszczyński, 2010). Największą procentową zawartość pierwiastków miedzi obserwuje się w łupkach smolących dochodzącą do nawet 10%.

Wiadomo, że łupek jest naturalnie hydrofobowy z tak zwanym kątem zwilżania 43 stopnie, nie flotuje w samej wodzie, ale flotuje on w wodnych roztworach spieniaczy. Wiadomo także, że łupek nie zmienia swojej flotowalności w szerokim zakresie pH, jeżeli do flotacji stosuje się typowe kasy i zasady (Swebodzińska i Kowalczuk, 2016). Dlatego celem tej pracy było stwierdzenie czy użycie do regulacji pH roztworu wodnego, specjalnych regulatorów, które oprócz zmiany pH powodują także inne reakcje w stosunku do flotowanych minerałów. Dlatego do badań użyto tlenek wapnia CaO, który depresuje flotację niektórych siarczków, kwas szczawiowy który ma zdolność do silnego kompleksowania jonów metali (Bogdanov i inni, 1973) oraz podchlorynu sodu NaClO (Trzebiatowski, 1969), który rozkłada

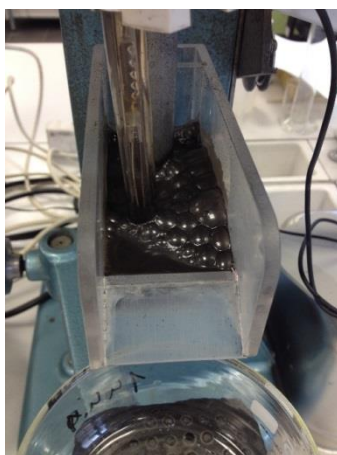
się z wydzieleniem silnego utleniacza tlenu, a także pewnej ilości obecnego w handlowym NaClO nieprzereagowanego gazowego chloru.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Flotacje przeprowadzano w maszynie laboratoryjnej typu Mechanobr wyposażonej w celkę o pojemności 250 cm³ (rys.1). Do każdej flotacji użyto 30 gramów łupka miedzionośnego, który otrzymano przez skruszenie na sucho w dezintegratorze palcowym, przesiewanie na sicie 0,1mm aż do uzyskania łącznie około 300 gramów frakcji -0,1 mm. Całkowity czas pojedynczej flotacji wynosił 30 minut, a produkty odbierano kolejno po 30 sekundach oraz po 2., 5., 10. oraz 30. minucie. Pozostałość w celce flotacyjnej maszyny traktowano jako odpad. Podczas trwania całej flotacji mierzono stężenie jonów H⁺ lub OH⁻ za pomocą pH-metru. W każdym z przypadków dążono do zadanego sobie pH. W tym celu, gdy pH wzrastało lub malało, w trakcie flotacji i zbierania piany, dodawano przygotowane wcześniej roztwory kwasów lub zasad. Odczyty pH zapisywano przed rozpoczęciu flotacji i po każdej 5 minucie flotacji. Po zakończeniu flotacji produkty odwadniano na leju Buchnera i przenoszono do suszarki o temperaturze 105°. Następnie uzyskane suche produkty ważono i sporządzono wykresy wychodów kumulowanych od czasu flotacji, a następnie wychodów od pH.

W badaniach pojawił się problem regulacji pH wodnej zawiesiny łupka. Obecność węglanów powodowała, że niezbędne było wielokrotne dodawanie kwasu dla utrzymania pożądanej wartości pH, nie tylko w zakresie niskich pH, ale także w zakresach obojętnych. Utrzymanie środowiska obojętnego, to jest pH=7-8 wiązało się z dodawaniem niewielkiej ilości kwasu. pH naturalne zawiesiny tylko łupka w wodzie wahało się w przedziale od 8,5 do 9,5. Dwie flotacje przeprowadzono z podchlorynem sodu, który podczas flotacji wydzielął gazowy chlor i tlen. Podczas mieszania NaClO z łupkiem, oprócz charakterystycznego zapachu chloru, pojawiła się dodatkowo piana.

Badania wykonano w trzech seriach z zastosowaniem różnych odczynników oraz spieniaczy. Dla uzyskania pH=4 użyto kwasu szczawiowego i dla porównania kwasu solnego, a środowisko zasadowe wytwarzano za pomocą tlenku wapnia CaO oraz podchlorynu sodu NaClO.

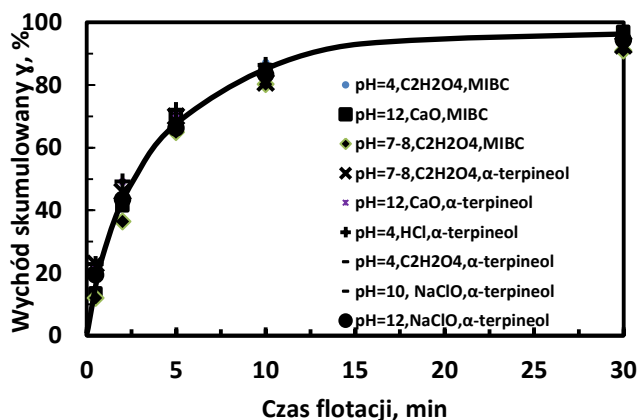


Rysunek 1.

Wodna zawiesina łupka miedzionośnego do procesu flotacji

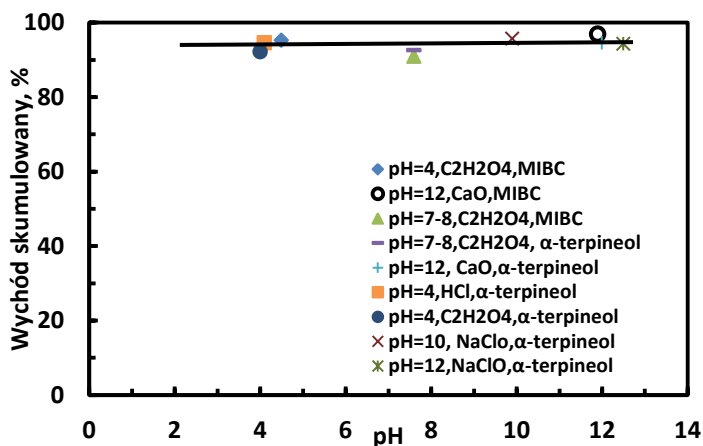
WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Wyniki badań, w postaci kinetyki flotacji łupka, czyli zależności uzysku łupka od czasu jego flotacji dla MIBC i α -terpineolu jako spieniaczy przy różnych pH regulowanych różnymi reagentami przedstawiono na rys. 2. Dla każdej z przeprowadzonych flotacji wychody łupka miedzionośnego były podobne.



Rysunek 2.

Kinetyka flotacja badanego łupka miedzionośnego w obecności różnych spieniaczy i różnych regulatorów pH



Rysunek 3.

Uzysk łupka po 30 minutach flotacji w zależności od pH roztworu wodnego regulowanego nietypowymi modyfikatorami pH

Zarówno obniżanie pH, jak i jego podwyższanie, nie wpływało znacząco na otrzymywane wyniki. Widać to także na rys. 3., na którym przedstawiono uzysk łupka po 30 minutach flotacji w zależności od pH roztworu wodnego. Mimo, że w badaniach stosowano różne odczynniki do regulacji pH, wyniki uzyskiwanych produktów oscylowały w podobnych zakresach wartościach. Łupek wykazał się odpornością na działanie tych odczynników i wciąż dobrze flotował. Zmiana spieniacza z MIBC na α -terpineol również nie miała większego wpływu na

flotację. Jedynie dla niektórych flotacji można zauważyć, że w początkowych minutach flotacji α -terpineol szybciej flotował łupek, ale wynik końcowy ostatecznie był zbliżony do tych flotacji, w których użyto MIBC.

WNIOSKI

Rodzaj użytego w tej pracy spieniacza oraz regulatora pH nie ma większego wpływu na flotację badanego łupka miedzionośnego. Mimo zastosowaniu szeregu różnych odczynników zmieniających pH będącymi jednocześnie znanymi z literatury depresorami flotacji niektórych minerałów w postaci NaClO, CaO czy kwasu szczawiowego, wyniki flotacji były podobne. Oznacza to, że flotacji łupka tylko spieniaczami nie szkodzą reagenty zawierający silny utleniacz tlen i chlor, depresujący flotację pirytu CaO, czy też silnie kompleksujący jony metali kwas szczawiowy, gdyż łupek miedzionośny wciąż bardzo dobrze flotował.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (M. Kiedracha) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BEDNAREK P., KOWALCZUK B.P., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spienaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51-55
- BOGDANOV O.S., YEROPKIN Y.I., KOLTUNOVA T.E., SHTCHUKINA N.E., 1973. XI IMPC, Inst. Min. Met., London, 553-564.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82.
- DRZYMAŁA J., LASKOWSKI J., 1961. *Zastosowanie reagentów chelatujących we flotacji*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 13, 39-64
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki
- FUERSTENAU M.C., MILLER J.D., KUHN M.C., 1985. *Chemistry of flotation*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985
- KIĘDRACHA M., 2015. *Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMINSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189-201.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12
- LASKOWSKI J.S., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin*. Wzbogacanie surowców mineralnych. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznych KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 463-467
- SWEBODZIŃSKA A., KOWALCZUK P.B., 2016. *Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH*. w: Łupek miedzionośny, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 113-117.
- TRYBAŁSKI K., 2013. *Kontrola, modelowanie i optymalizacja procesów technologicznych przeróbki rud*. Kraków, Wydawnictwa AGH.
- TRZEBIATOWSKI W., 1969, *Chemia Nieorganiczna*. PWN, Warszawa

Wpływ rodzaju gazu na flotację łupka miedzionośnego w celce Hallimonda

Jakub M. Jastrzębski, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy opisano flotację łupka miedzionośnego pochodzącego rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w obecności trzech różnych gazów: powietrza, dwutlenku węgla i azotu. Flotacje prowadzono w wodzie destylowanej i w obecności spieniacza C_4P_3 . Wykazano, że rodzaj zastosowanego gazu ma niewielki wpływ na wyniki flotacji. Najlepsza flotacja zachodzi w powietrzu, gorzej w dwutlenku węgla, a najgorzej w azocie.

WSTĘP

Flotacja jest najczęściej stosowanym na świecie procesem do wzbogacania rud siarczkowych miedzi. Jej skuteczność i w efekcie, jakość otrzymywanego produktu, zależą od wielu czynników takich jak powierzchniowe właściwości separowanych minerałów, rozmiar ich ziarn, rodzaj i stężenia zastosowanych odczynników flotacyjnych, typ urządzenia, w którym jest ona prowadzona, a także od rodzaju użytego gazu oraz rozmiaru jego strumienia (Yuan et al., 1995; Drzymała, 2007). Mając również na uwadze, że łupek miedzionośny jest najbardziej zasobną w miedź kopaliną eksploatowaną w rejonie LGOM (Kijewski i Jarosz, 1996), istnieje wiele prac poświęconych poznaniu wpływu poszczególnych parametrów na właściwości powierzchniowe łupka i jego zachowanie się w różnych procesach wzbogacania. Brak jest natomiast informacji dotyczących wpływu rodzaju zastosowanego gazu na flotację łupka miedzionośnego. Dlatego w pracy tej zbadano wpływ powietrza, dwutlenku węgla i azotu na uzysk łupka w procesie bezpianowej i pianowej flotacji w celce Hallimonda. Dodatkowo wyznaczono efektywny kąt zwilżania łupka w obecności tych gazów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Wykorzystywanym w doświadczeniach materiałem był łupek miedzionośny pochodzący z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, w składzie którego dominują bornit, kwarc, dolomity oraz skalenie stanowiące w sumie 39% wszystkich zawartych w skale minerałów (Bakalarz, 2014). Przygotowanie materiału do badań nastąpiło poprzez jego rozdrobnienie przy użyciu laboratoryjnej kruszarki szczękowej typu LAB-01-65, a następnie za pomocą dezintegratora palcowego. Otrzymany produkt przesiewany był na mokro. Do badań wykorzystano frakcję o rozmiarach ziarn 40-125 μm .

Flotacje prowadzono w wodzie i obecności wodnego roztworu spieniacza, którym był eter butylo-trójprowylenoglikolowy (C_4P_3) przy stężeniu 100 mg/dm³.

Wszystkie doświadczenia flotacyjne prowadzone były w szklanej, jednopęcherzykowej celce Hallimonda o pojemności 200 cm³ i wysokości 36 cm. Podczas flotacji z powietrzem gaz podawany był do celki za pomocą elektrycznej pompki, zaś w przypadku dwutlenku węgla

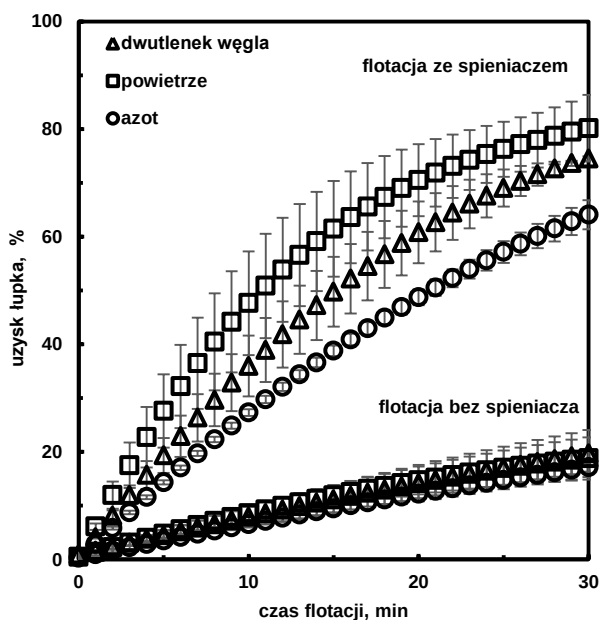
i azotu odbywało się to bezpośrednio z butli ciśnieniowych z wykorzystaniem reduktorów kolejno wysokiego i niskiego ciśnienia.

Nadawę do flotacji stanowił łupek o masie $1,2 \pm 0,1$ g oraz woda w przypadku flotacji bezpianowej lub C_4P_3 we flotacji pianowej. Każda flotacja trwała około 30 minut, w trakcie której notowano uzysk w czasie. Po zakończeniu flotacji zarówno produkt jak i odpad zbierane były do osobnych pojemników, suszone oraz ważone w celu obliczenia końcowego uzysku koncentratu.

Wykonano co najmniej po dwie flotacje dla każdego rodzaju gazu i odczynnika. Jeśli wyniki różniły się od siebie w sposób znaczący, przeprowadzano dodatkowe doświadczenia, aż do uzyskania zadowalających rezultatów. Ostateczne wyniki obliczane były jako średnia wartość z dwóch eksperymentów.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Na rysunku 1. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego z wykorzystaniem badanych gazów, w wodzie destylowanej. Najwyższe uzyski na poziomie $18,8 \pm 3,9\%$ oraz $19,7 \pm 4,4\%$ zanotowano dla separacji z wykorzystaniem kolejno powietrza i dwutlenku węgla. W przypadku azotu osiągnięto wynik na poziomie $17,1 \pm 0,8\%$. Ponieważ rezultaty nie odbiegają znacznie od siebie można wysnuć wniosek, że w przypadku flotacji prowadzonej w wodzie destylowanej rodzaj zastosowanego gazu nie ma znacznego wpływu na uzysk. Dodatkowo można przypuszczać, że osiągnięte rezultaty są wynikiem raczej wyniesienia mechanicznego niż prawdziwej flotacji (Drzymała, 1994).



Rysunek 1.

Wpływ rodzaju gazu na flotację łupka w wodzie i obecności spieniacza

W drugiej części doświadczeń flotacje prowadzone były z zastosowaniem wodnego roztworu C_4P_3 o stężeniu 100 mg/dm^3 jako spieniacza. Wyniki badań również zamieszczono na

rysunku 1. Największy uzysk łupka miedzionośnego na poziomie $80,2 \pm 6,2\%$ otrzymano po 30 minutach flotacji w powietrzu. W przypadku dwutlenku węgla osiągnięto wynik $74,5 \pm 0,4\%$. Najniższy uzysk $64,1 \pm 2,7\%$ zanotowano dla flotacji z azotem. Według Zarudzkiej (2010) flotacja rud siarczkowych w obecności dwutlenku węgla skutkuje niższymi uzyskami niż w przypadku powietrza. Jednakże, według Clarka et al. (2000) uzysk siarczkowych rud miedzionośnych podczas flotacji z azotem powinien być wyższy niż w obecności powietrza.

Otrzymane wyniki badań pokazują również, że niezależnie od rodzaju zastosowanego gazu łupek nie flota w wodzie destylowanej, natomiast podlega flotacji w obecności spieniacza. Wpływ spieniacza na flotację łupka omawiany był w wielu pracach (Kowalczyk et al., 2014; Peng i Drzymała, 2014; Szyszka et al., 2014; Witecki et al., 2014).

Bazując na otrzymanych wynikach, za pomocą wzoru zaproponowanego przez Varbanova et al. (1993) obliczono flotometryczną hydrofobowość łupka. Równanie to oparte jest na probabilistycznym modelu flotacji i zależności hydrofobowości (wyrażanej za pomocą efektywnego kąta zwilżania θ_d) od stałej kinetyki pierwszego rzędu k :

$$\theta_d = \arccos \left(1 - k \frac{2\pi d_b^2 S}{3d_p Q} \right) \quad (1)$$

gdzie:

θ_d – efektywny (flotometryczny) kąt zwilżania, °,

k – stała kinetyki pierwszego rzędu, 1/s,

d_b – średnica pęcherzyka gazu, $d_b = 3 \cdot 10^{-3}$ m,

S – pole przekroju poprzecznego zastosowanej celki Hallimonda, $S = 0.625 \cdot 10^{-3}$ m²,

d_p – średni rozmiar flotowanych ziarn, $d_p = 2,625 \cdot 10^{-4}$ m,

Q – wielkość strumienia gazu, $Q = 6.17 \cdot 10^{-7}$ m³/s.

Dodatkowo obliczono wartości kąta spoczynkowego θ_r za pomocą wyrażenia (Drzymała, 1999):

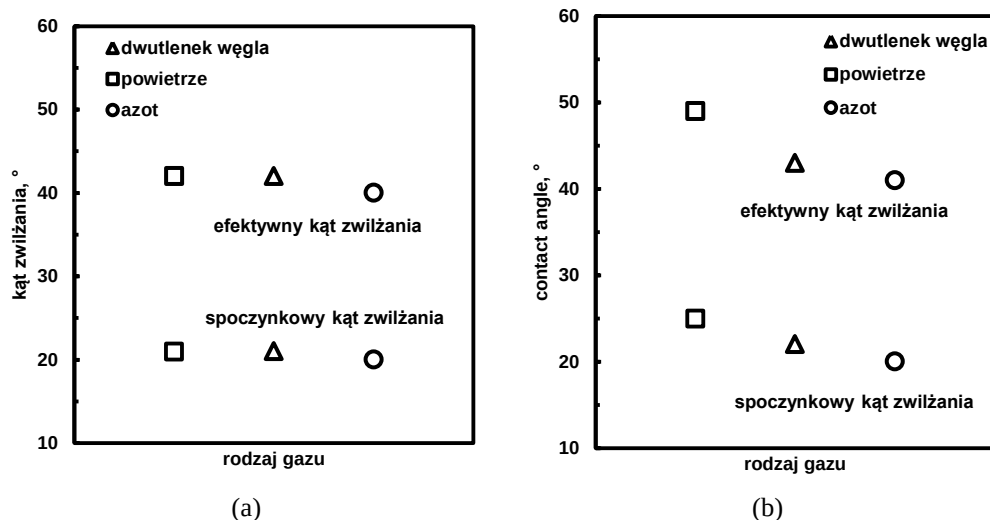
$$\theta_r = \arcsin \left[\frac{d_p}{d_b} \sin \left(\frac{\theta_d}{2} \right) \right] + \frac{\theta_d}{2}. \quad (2)$$

W tabeli 1. przedstawiono wartości parametru k wyznaczone dla każdej przeprowadzonej flotacji oraz obliczone wartości efektywnego oraz spoczynkowego kąta zwilżania.

Tabela 1.
Obliczone wartości parametru k oraz efektywnego i spoczynkowego kąta zwilżania

Gaz	Odczynnik flotacyjny	Stała kinetyki pierwszego rzędu k , 1/s	Efektywny kąt zwilżania θ_d , °	Spoczynkowy kąt zwilżania θ_r , °
Powietrze	woda	0.0738±0.032	44	22
		0.0626±0.0034	41	20
	C ₄ P ₃	0.0972±0.015	51	26
		0.0818±0.025	47	23
Dwutlenek węgla	woda	0.0581±0.076	39	20
		0.0678±0.0084	42	21
	C ₄ P ₃	0.0796±0.0025	46	23
		0.0615±0.0025	40	20
Azot	woda	0.0585±0.0069	39	20
		0.0623±0.0076	41	20
	C ₄ P ₃	0.0610±0.0032	40	20
		0.0622±0.0036	41	20

Na rysunku 2. przedstawiono wpływ rodzaju gazu na wyznaczone flotometryczne kąty zwilżania łupka w wodzie i w obecności speniacza. Można zauważyć, że wartości zarówno efektywnego jak i spoczynkowego kąta zwilżania w wodzie w niewielkim stopniu zależą od zastosowanego do flotacji gazu. Pewne różnice natomiast występują w obecności speniacza. Najwyższe efektywne i spoczynkowe wartości kąta zwilżania obserwowane są w powietrzu, natomiast najniższe w obecności azotu. Wartości kątów zwilżania wyznaczone równaniem Varbanova i in. (1993) są bardzo czułe na kinetykę flotacji. Dlatego niższe uzyski łupka w obecności azotu i dwutlenku węgla skutkują niższą wyznaczoną flotometryczną hydrofobowość łupka.



Rysunek 2.

Wpływ rodzaju gazu na flotometryczny kąt zwilżania łupka w (a) wodzie i (b) C₄P₃

WNIOSKI

W pracy wykazano, że łupek miedzionośny nie flotuje w samej wodzie destylowanej, natomiast podlega flotacji w obecności speniaczy. Pokazano również, że rodzaj użytego gazu ma pewien wpływ na wyniki flotacji łupka w celce Hallimonda. Najlepsze wyniki otrzymano w procesie flotacji z powietrzem, natomiast najgorsze w azocie.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej J.M. Jastrzębskiego pt. „Influence of the gas type on flotation of copper-bearing shale”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13-18.

- CLARK D.W., NEWELL A.J.H., CHILMAN G.F., CAPPS P.G., 2000. *Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning*. Minerals Engineering, Vol. 13, No. 12, pp. 1197-1206
- DRZYMAŁA J., 1994. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: maximum size of entrained particles*. Int. J. Miner. Process. 42, 139-152
- DRZYMAŁA J., 1999. *Entrainment of particles with density between 1.01 and 1.10 g/cm³ in a monobubble hallimond flotation tube*. Minerals Engineering, 12 (3), 329-331
- DRZYMAŁA J., 2007. *Mineral processing. Foundations of theory and practice of mineralurgy*. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- KIJEWSKI P., JAROSZ J., 1996. *Właściwości kopaliny*. Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Część II Geologia. CBPM „Cuprum“ Sp. z o.o., Wrocław
- KLASSEN V.I., MOKROUSOV V.A., 1963. *An introduction to the theory of flotation*. Butterworths, London, 493 pp
- KOWALCZUK P.B., BULUC B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2014. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 50(2), 835-840
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2004. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75
- SZYSZKA D., PAZIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*. Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 103-106
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90
- YUAN X.-M., PALSSON B.I., FORSSBERG K.S.E., 1995. *Flotation of a complex sulphide ore I. Cu/Zn selectivity control by adjusting pulp potential with different gases*. Int. J. Miner. Process. 46 155-179
- ZARUDZKA E., 2010. *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii

Wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego

Michał Redlicki, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Badano wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego, pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, przy użyciu następujących spieniaczy: α -terpineolu, metyloizobutylokarbinolu (MIBC) oraz soli kuchennej. Temperatury, w których zostało przeprowadzone badanie to 20, 40 oraz 60 °C. Na podstawie wykonanych badań i wyników z nich otrzymanych stwierdzono, że zmiana temperatury na wyższą od pokojowej korzystnie, ale w bardzo niewielkim stopniu, wpływa na kinetykę flotacji łupka. Oszacowana energia aktywacji dla flotacji łupka w obecności MIBC wynosi 2,96 kJ.

WPROWADZENIE

Flotacja jest to jedną z licznych metod rozdziału ziarn. Istota flotacji polega na wykorzystaniu różnic fizykochemicznych właściwości powierzchni ziarn mineralnych, na które możemy wpływać dodając różne odczynniki (Spalińska i inni, 2007). Ziarna które charakteryzują się hydrofobowością, czyli ich kąt zwilżania jest większy od 0, łączą się z pęcherzykiem gazowym i zostają wyciągnięte na powierzchnię, natomiast ziarna hydrofilne, ich kąt zwilżania jest równy 0, pozostaną na dnie komory flotacyjnej jako odpad (Drzymala, 2009). Łupek, który był poddany badaniom, jest naturalnie hydrofobowy, ale nie flotuje w samej wodzie bez obecności zbieracza czy spieniacza (Drzymala, 2014). Do przeprowadzenia flotacji użyto alkoholi w postaci α -terpineolu i metyloizobutylokarbinolu (MIBC) oraz chlorek sodu.

Materiałem, który był wykorzystany do badań, był łupek miedzionośny pochodzący ze złóż Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Łupki, które występują w tych złożach, można podzielić na łupki ciemnoszare lub łupki ilasto-bitumiczne, zwane inaczej łupkami smolącymi, łupki dolomityczne oraz łupki margliste. Największą procentową zawartość pierwiastka miedzi odnotowuje się w łupkach smolących i dochodzi ona niekiedy nawet do 10% (Kijewski i Leszczyński, 2010).

Badania wykonano w trzech seriach pomiarowych z zastosowaniem trzech różnych spieniaczy w trzech zakresach temperatur. Temperatura wyższa od 20 °C była uzyskiwana przez podgrzanie wody wykorzystywanej do flotacji.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Flotacje zostały przeprowadzone w maszynie laboratoryjnej typu Mechanobr w celu o pojemności 250 cm³. Do każdego badania odważono 30 gramów łupka miedzionośnego o rozmiarze ziarn poniżej 0,1mm. Nadawę otrzymano przez skruszenie rudy na sucho w dezintegratorze, a następnie przesiewanie jej przez sito 0,1mm. Nadawa oraz woda destylowana była podgrzewana na płycie elektrycznej mieszadła magnetycznego do pożądanej temperatury. Łączny czas prowadzenia pojedynczej flotacji wynosił 30 minut, a produkty były

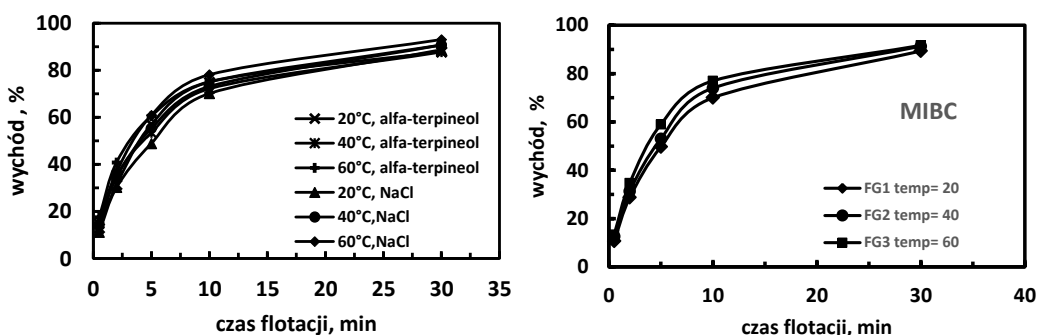
odbierane kolejno w 30 sekundzie, a następnie w 2, 5, 10 oraz 30 minucie. Pozostałość w celce flotacyjnej traktowana była jako odpad. Do badań stosowano roztwory wodne: 1 molowy NaCl, 0,01% metyloizobutylokarbinolu (MIBC) (dawka we flotacji wynosiła 150 g/Mg) oraz 0,1% alfa-terpineolu (dawka we flotacji wynosiła 150 g/Mg). Podczas trwania flotacji stale mierzona była temperatura za pomocą termometru cyfrowego. W każdym badaniu starannie dążono do utrzymania zadanej temperatury. Aby utrzymać zadaną temperaturę uzupełniano braki wody powstałe w wyniku zbierania piany, podgrzewaną wodą. Odczyty temperatury były zapisywane tuż przed rozpoczęciem flotacji jak i po każdej 5 minucie badania. Po zakończeniu flotacji produkty były przenoszone do suszarki, w której znajdowały się przez 24 h w temperaturze 105 °C. W przypadku flotacji z użyciem soli kuchennej, aby uniknąć obecności NaCl w wysuszonym produkcie, przed włożeniem produktów do suszarki wykonane zostało przemycanie i sączenie pod obniżonym ciśnieniem za pomocą lejka Büchnera.

W przeprowadzonych badaniach pojawił się problem nagłego spadku temperatury, kiedy celka z wodą była instalowana w maszynie, był on spowodowany przez materiał (metal) z którego wykonany jest wirnik maszyny flotacyjnej. Aby poradzić sobie z tym problemem przed przystąpieniem do badania ogrzewano wirnik przez około 5 minut poprzez włożenie go do naczynia z odpowiednią, to jest około 15 °C wyższą niż przyjętą w badaniach, temperaturą.

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono na rys.1 w postaci krzywych kinetyki flotacji, czyli zależności uzysku łupka od czasu jego flotacji dla różnych spieniaczy przy różnych temperaturach (rys.1). Dla każdej z przeprowadzonych flotacji wychody łupka miedzionośnego były podobne ale nie identyczne. Przy wyższych temperaturach wychód łupka otrzymany dla pierwszych trzech produktach był wyższy niż w przypadku temperatury pokojowej. Jest to analogiczne do reakcji chemicznych, które przebiegają szybciej przy wyższych temperaturach (Barycka i Skudlarski, 2013). Jednak końcowe wyniki flotacji były do siebie zbliżone.

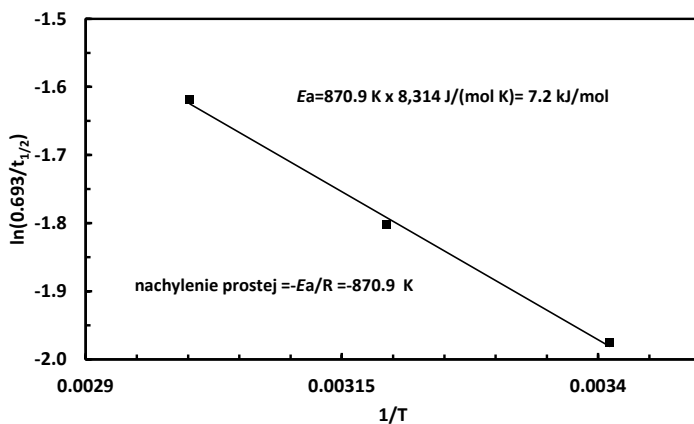
Niewielki lub brak wpływu temperatury na proces flotacji w wyniku stałości tak zwanego czasu indukcji między powierzchnią ciała stałego a pęcherzykiem gazowym obserwuje się w niektórych układach flotacyjnych, na przykład kwarc/roztwór wodny dodecyloaminy, zwłaszcza przy wyższych jej stężeniach (Laskowski, 1974).



Rysunek 1.

Kinetyka flotacji badanego łupka miedzionośnego w obecności różnych spieniaczy i przy różnej temperaturze. a) NaCl i alfa-terpineol, b) MIBC (symbol FG oznacza numer flotacji)

W chemii, zależność postępu reakcji od temperatury procesu wykorzystuje się do wyznaczania tak zwanej energii aktywacji E_a , która jest miarą wielkości bariery energetycznej procesu. Ponieważ wychodu flotacji od temperatury jest podobną zależnością, podjęto próbę oszacowania E_a dla flotacji badanego łupka. W tym celu z rysunku 1. odczytano czas ($t_{1/2}$) niezbędny do wyflotowania 50% łupka w obecności MIBC i otrzymano liczby: 5,0 minut przy temperaturze 20 °C, 4,2 minuty przy 40 °C oraz 3,5 minuty przy 60 °C. Zakładając, że kinetyka flotacji jest 1 rzędu, stała szybkości procesu k_f wynosi $k_f = 0,693/t_{1/2}$, a nachylenie zależności $\ln k_f$ od $1/T$, gdzie T jest temperaturą w kelwinach, daje energię aktywacji procesu (Barycka i Skudlarski, 2013). Zgodnie rysunkiem 2. E_a wynosi 7,2 kJ/mol lub w jednostkach kT dla 293,15 kelwinów, gdzie k oznacza stałą Boltzmanna, wynosi 2,96. Tak niska wartość energii aktywacji wskazuje, że bariera energetyczna (Friberg, 1991) flotacji łupka w obecności MIBC jest niewielka. Stąd flotacja jest wydajna, a wzrost temperatury nie może już znacznie zwiększyć szybkości procesu.



Rysunek 2.
Wykres Arrheniusa dla flotacji łupka w obecności MIBC. R oznacza stałą gazową

WNIOSKI

Wysoka temperatura korzystnie, ale w bardzo małym stopniu wpływa na kinetykę flotacji łupka w obecności takich spieniaczy jak alkohole (α -terpineol i MIBC) oraz sole (NaCl). Oszacowana energia aktywacji dla flotacji łupka w obecności MIBC wynosi 2,96 kT .

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (M. Redlicki) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BARYCKA I., SKUDLARSKI K., 2013. *Podstawy chemii*. Oficyna Wydawnicza PWr. Wrocław
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki.
- FRIBERG S.E., 1991. *Emulsion Stability*. In: Emulsions – a fundamental and practical approach, J. Sjoblom (ed.), NATO Series (C), Vol. 363, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1–24.

- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, nr 79, 131-146.
- LASKOWSKI J., 1974. *Particle-bubble attachment in flotation*. Minerals Science and Engineering, 6(4), 223-235
- REDLICKI M., 2015. *Wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 463–472.

Wpływ temperatury na flotację łupka w obecności wybranych spieniaczy

Paulina Kaczmarska, Alicja Bakalarz

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, alicja.bakalarz@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego. Badania przeprowadzono przy trzech różnych temperaturach (15, 25, 35 °C) w obecności sześciu odczynników z grupy związków alkilopoliglikolowych. W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono jednoznacznego wpływu temperatury na flotację łupka w obecności badanych spieniaczy.

WSTĘP

Z wielu badań wynika, że temperatura ma wpływ na proces flotacji. Może ona wpływać na adsorpcję kolektorów, co bezpośrednio wpływa na szybkość flotacji (Rao, 2004). Wyższa temperatura skraca czas potrzebny na przytwierdzenie się pęcherzyka powietrza do ziarna mineralnego. W badaniach dotyczących flotacji chalkopirytu i sfalerytu zauważono, że wzrost temperatury powoduje skrócenie czasu flotacji, ale może mieć to wpływ na niższą selektywność (O'Connor i in., 1984). W niektórych przypadkach zauważono, że wraz ze wzrostem temperatury zawiesiny flotacyjnej wzrasta uzysk składnika użytecznego w koncentracie. W pracy Cooka (1950) we flotacji fluorytu z kwasem oleinowym wykazano, że poniżej temperatury 40 °C uzysk fluorytu jest bardzo niski, natomiast przy wroście temperatury do 70 °C lub wyższej, uzysk gwałtownie rośnie. Wy tłumaczono to faktem, że kwas oleinowy w temperaturze pokojowej adsorbuje się fizycznie, a gdy temperatura wzrasta adsorbuje się chemicznie. W badaniach dotyczących wpływu temperatury na flotację ilmenitu (Parkins, 1976) wykazano, że uzysk ilmenitu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, ale nie jest to jednoznaczne z wychodem koncentratu, który jest wyższy przy niższych temperaturach (Rao, 2004). Rosnący uzysk przy wyższej temperaturze zaobserwowano również przy flotacji celestynu (Galvez i Castro, 1995). Inaczej jest przy flotacji węgla. W badaniach z użyciem alkoholi alifatycznych (Gyle, 1961) wykazano, że im wyższa temperatura tym niższy uzysk węgla. Natomiast we flotacji węgla z użyciem nafty i jej mieszanin nie zaobserwowano wpływu temperatury na uzyski węgla. Temperatura ma również wpływ na pH i lepkość zawiesiny flotacyjnej, a także na tworzenie się pęcherzyków powietrza. Im niższa temperatura, tym piana wykazuje większą stabilność (O'Connor i in., 1984).

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury na bezkolektorową flotację łupka miedzionośnego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w obecności sześciu wybranych spieniaczy z grupy eterów alkilopoliglikolowych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Próbki łupka miedzionośnego pochodzące z obszaru Zakładów Górniczych Rudna (KGHM Polska Miedź) poddano badaniom bezkolektorowej flotacji w trzech różnych temperaturach: 15, 25 i 35 °C. Jako spieniaczy w eksperymentach użyto wodnych roztworów:

- eteru monometylowego glikolu dietylenowego (C_2E_2)
- eteru monobutyłowego glikolu dietylenowego (C_4E_2)
- eteru monoheksylowego glikolu dietylenowego (C_6E_2)
- eteru monometylowego glikolu tripropylenowego (C_1P_3)
- eteru dimetyłowego glikolu dipropylenowego ($C_{1,1}P_2$)
- eteru monopropylowego glikolu tripropylenowego (C_3P_3).

Nadawę do flotacji stanowiła próbka łupka miedzionośnego o masie 300 g, którą bezpośrednio przed każdym testem flotacji poddawano procesowi mielenia na mokro w młynku kulowym. W wyniku mielenia blisko 84% ziarn łupka znajdowało się w klasie ziarnowej poniżej 0,040 mm. Badania flotacji prowadzono w maszynie typu mechanicznego Mechanobr. Komora flotacyjna wykonana ze szkła akrylowego (pleksiglas) miała pojemność 1 dm³. Na czoło każdej flotacji podawano stałą dawkę spieniacza równą 50 g/Mg. Piana była zbierana za pomocą ręcznego zgarniaka. Podczas procesu flotacji stężenie odczynnika spieniającego utrzymywane było na stałym poziomie. Testy flotacji trwały 45 min, podczas których zbierano 6 koncentratów. Temperaturę zawiesiny w komorze flotacyjnej mierzono za pomocą termometru laboratoryjnego. Po każdej flotacji produkty suszono w laboratoryjnej suszarce w temperaturze 105 °C. Po wykonaniu wszystkich testów flotacji oraz wysuszeniu próbek i określeniu ich wychodów, przygotowywano próbki do analizy na określenie zawartości miedzi.

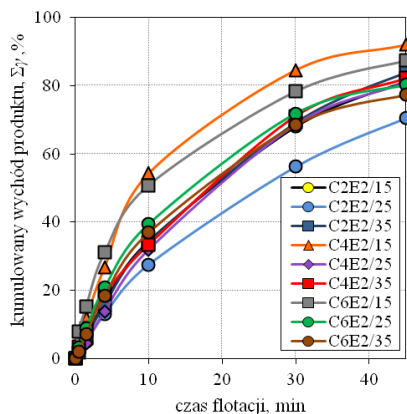
WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Na podstawie otrzymanych wyników badań przygotowano bilanse wzbogacania oraz sporządzono krzywe kinetyki flotacji. Wyniki badań podzielono na dwie grupy testów z użyciem eterów glikoli etylenowych (C_nE_2) i propylenowych (C_nP_m). Wykresy kinetyki dla testów z użyciem eterów glikoli etylenowych (C_nE_2) zestawiono na rysunkach 1 i 2.

Spośród spieniaczy z grupy eterów glikoli etylenowych najszybszy proces flotacji, a tym samym najwyższą wartość końcowego uzysku miedzi w koncentracie oraz wychodu produktu, zanotowano dla odczynnika C_4E_2 w temperaturze 15 °C. Najwolniej flotacja zaszła w obecności spieniacza C_2E_2 w temperaturze 25 °C, dając ostatecznie wyraźnie najmniejszy wychód łupka oraz końcowy uzysk miedzi w koncentracie spośród wszystkich testów. Wartości końcowych wychodów łupka po czasie flotacji 40 minut zawierają się w przedziale około 70–90%, natomiast uzysków maksymalnych miedzi w koncentracie od 50 do 85%. Można zauważyć korelację pomiędzy wartościami wychodu łupka a uzyskiem miedzi w koncentracie.

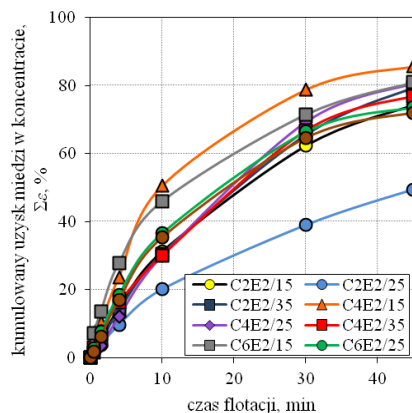
Rysunki 3 i 4 przedstawiają krzywe kinetyki dla testów z użyciem eterów glikoli propylenowych (C_nP_m). Dla tych spieniaczy najszybszy proces flotacji, a tym samym najwyższą wartość końcowego uzysku miedzi w koncentracie oraz wychodu produktu, zaobserwowano dla odczynnika C_1P_3 w temperaturze 15 °C. Najwolniej flotacja zaszła w obecności spieniacza C_3P_3 w temperaturze 25 °C, dając ostatecznie najmniejszy wychód łupka oraz końcowy uzysk miedzi w koncentracie spośród wszystkich testów. Wartości końcowych wychodów łupka po czasie flotacji 40 minut zawierają się w przedziale około 75–98%, natomiast uzysków maksymalnych miedzi w koncentracie od 70 do 90%. Dla tej grupy

odczynników zanotowano natomiast wyższe końcowe wartości wskaźników w porównaniu z odczynnikami z grupy eterów glikoli etylenowych. Podobnie jak w przypadku spieniaczy z grupy C_nE_2 , także dla opisywanych spieniaczy można zauważyć korelację pomiędzy wartościami wychodu łupka a uzyskiem miedzi w koncentracie.



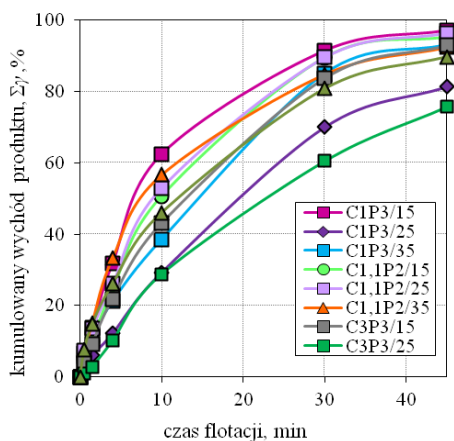
Rysunek 1.

Krzywa kinetyki flotacji łupka miedzionośnego jako zależność wychodu produktu od czasu dla testów z użyciem spieniaczy z grupy eterów glikoli etylenowych C_nE_2



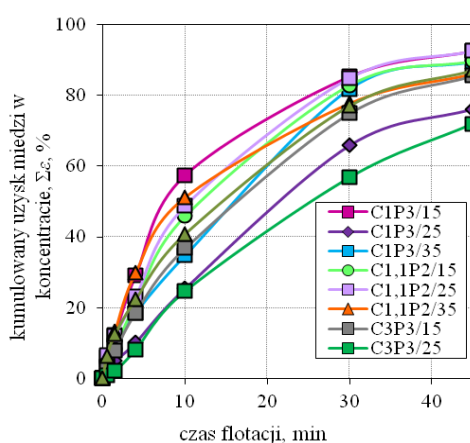
Rysunek 2.

Krzywa kinetyki flotacji łupka miedzionośnego jako zależność uzysku miedzi w koncentracie od czasu dla testów z użyciem spieniaczy z grupy eterów glikoli etylenowych C_nE_2



Rysunek 3.

Krzywe kinetyki flotacji łupka miedzionośnego jako zależność wychodu produktu od czasu dla testów z użyciem spieniaczy z grupy eterów glikoli propylenowych C_nP_m



Rysunek 4.

Krzywa kinetyki flotacji łupka miedzionośnego jako zależność uzysku miedzi w koncentracie od czasu dla testów z użyciem spieniaczy z grupy eterów glikoli propylenowych C_nP_m

W tabeli 1. przedstawiono maksymalne wartości uzysków Cu w koncentracie oraz wychodów produktów dla wszystkich wykonanych testów flotacji.

Tabela 1.
Maksymalne wartości uzysków Cu w koncentracji oraz wychodów produktów
dla wszystkich wykonanych testów flotacji

Odczynnik	Temperatura, °C	$\gamma_{\max}$, %	$\epsilon_{\max}$, %
C ₂ E ₂	15	81,28	74,34
	25	70,54	49,46
	35	84,03	79,49
C ₄ E ₂	15	92,02	85,60
	25	80,92	80,65
	35	82,23	76,99
C ₆ E ₂	15	87,39	80,96
	25	80,25	73,65
	35	77,34	72,09
C ₁ P ₃	15	97,13	92,64
	25	81,44	76,21
	35	93,18	89,51
C _{1,1} P ₂	15	95,43	89,76
	25	96,50	92,63
	35	92,52	86,13
C ₃ P ₃	15	92,93	85,61
	25	75,81	71,94
	35	90,77	88,73

Analizując dane w tabeli 1. można zauważyć, że w testach z odczynnikami C₂E₂, C₁P₃, C₃P₃ równocześnie najniższe maksymalne wychody i uzyski Cu w koncentracji otrzymano w temperaturze 25 °C. Największe wartości $\epsilon_{\max}$ i $\gamma_{\max}$ dla czterech badanych odczynników C₄E₂, C₆E₂, C₁P₃, C₃P₃ zanotowano przy temperaturze flotacji 15 °C.

WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego, pochodzącego z Zakładów Górniczych Rudna (KGHM Polska Miedź). W ramach badań wykonano testy flotacji przy trzech temperaturach (15, 25 i 35 °C) z sześcioma różnymi odczynnikami z grupy związków alkilopoliglikolowych (C₁P₃, C_{1,1}P₂, C₃P₃, C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂) podawanymi do zawiesiny w jednej stałej dawce 50 g/Mg.

W badaniach stwierdzono, że szybszą flotację łupka a tym samym wyższe wartości wychodów oraz uzysków miedzi w koncentracji stwierdzono dla spieniaczy z grupy eterów glikoli propylenowych. Najgorsze wskaźniki flotacji (najniższe wartości wychodów oraz uzysków miedzi w koncentracji) dla odczynników C₂E₂, C₁P₃, C₃P₃ zanotowano w temperaturze prowadzenia flotacji 25 °C. Najszybciej i najefektywniej flotacja łupka zachodziła dla czterech badanych odczynników C₄E₂, C₆E₂, C₁P₃, C₃P₃ w temperaturze flotacji 15 °C.

W pracy nie wykazano istotnego wpływu temperatury na flotację łupka w obecności wybranych spieniaczy z grupy eterów glikoli etylenowych i propylenowych, w zadanych warunkach prowadzenia procesu flotacji. W odniesieniu do badań dostępnych w literaturze, nie zaobserwowano jednoznacznego polepszenia czy pogorszenia flotacji łupka wraz ze wzrostem temperatury zawiesiny. Wręcz przeciwnie, najszybszą flotację a także największe uzyski miedzi w koncentracji i wychody łupka zaobserwowano dla najniższej badanej temperatury (15 °C). Najgorsze wskaźniki zanotowano dla temperatury 25 °C. Podczas badań nie zaobserwowano także różnicy w stabilności piany w zależności od temperatury. Możliwe, że wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z rejonu LGOM byłby zauważalny przy użyciu innych spieniaczy bądź ich mieszanek, a także przy niższych lub

wyższych temperaturach niż tych przyjętych i zbadanych w niniejszej pracy. Z pewnością zagadnienie to wymaga dalszych i szerszych badań.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej autorstwa Pauliny Kaczmarskiej pt. „Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od temperatury”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50182.

LITERATURA

- COOK M. A., LAST A. W., 1950. *Fluorite Flotation II*, Bull, Utah Engineering Expt. Station, Univ. Utah Salt Lake City, 47.
- GALVEZ B.A., CASTRO F.H.B., 1996. *The influence of temperature during flotation of celestite and calcite with sodium oleate and quebracho*, International Journal of Mineral Processing, 46, 35-52.
- GYLE J.B., EDDY W.H., 1961. *Laboratory investigation of the effect of temperature on coal flotation*, United States Department of Interior.
- O'CONNOR C.T., DUNNE R.C., BOTEHLO DE SOUSA A.M.R., 1984. *The effect of temperature on the flotation of pyrite*, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 84, 12, 389-394.
- PARKINS E.J. SHERGOLD H.L., 1976. *The effect of temperature on the conditioning and flotation of ilmenite ore*, w: Flotation, vol. 1, ed. M. C. Fuerstenau, Am. Inst. Mining, Metallurgical Engineers, Littleton, 561-579.
- RAO S.R., 2004. *Surface chemistry of froth flotation*. Vol.2, Reagents and mechanisms, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 569-571.

Wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego

Milena Chyla, Alicja Bakalarz

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, alicja.bakalarz@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w obecności trzech odczynników pianotwórczych z grupy związków alkilopoliglikolowych: eteru etylowo-dietylenoglikolowego (C_2E_2), eteru butylowo-dietylenoglikolowego (C_4E_2) oraz eteru heksyloво-dietylenoglikolowego (C_6E_2). Wyniki testów pokazały, że flotacja łupka w obecności wybranych speniaczy oraz w badanych warunkach temperaturowych zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. Pod względem kinetycznym najlepsze wyniki otrzymano w teście flotacji z użyciem odczynnika C_4E_2 oraz C_6E_2 w temperaturze 15 °C, podczas gdy najgorszą kinetykę flotacji łupka zanotowano dla flotacji w temperaturze 25 °C z odczynnikami C_2E_2 . Ponadto stwierdzono, że wzrost długości łańcucha węglowodorowego w budowie speniacza dla każdej z badanych temperatur (15, 25 i 35 °C) wpływał na przyspieszenie procesu flotacji.

WSTĘP

Łupek miedzionośny jest najtrudniej wzbogacalną odmianą litologiczną wydobywaną w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym przez KGHM Polska Miedź S.A. Wynika to z obecności w jego składzie minerałów ilastych i substancji organicznych, które utrudniają proces flotacji (Kijewski i Leszczyński, 2010). Podczas tego procesu, z uwagi na ich naturalną hydrofobowość, trafiają one do koncentratu, obniżając w nim zawartość składników użytecznych oraz powodując spadek efektywności procesów hutniczych. Utrudniają kontakt ziarn użytecznych z pęcherzykami i powodują, że niektóre z nich tracą właściwości hydrofobowe. Skutkuje to dłuższym czasem flotacji (Spalińska i in., 2007). Czas ten jest jednym z parametrów opisujących flotację, a zmiana liczby ziaren, które znajdują się w komorze flotacyjnej i są poddawane procesowi flotacji w czasie, nazywana jest kinetyką procesu flotacji. Jest ona jednym z najważniejszych aspektów procesu separacji (Brożek i Młynarczykowska, 2009). Określa czas konieczny do uzyskania danej ilości składnika użytecznego w produkcie wzbogacania (Brożek i Młynarczykowska, 2009, Bakalarz i Drzymała, 2012). Wskaźniki kinetyki kształtują się w zależności od charakteru powierzchni mineralnej ziarn, ich rozmiaru i kształtu, a także rodzaju użytych odczynników (Fuerstenau i Han, 2003). Jak pokazują dane literaturowe, na wiele czynników mających znaczący wpływ na przebieg procesu flotacji, oddziałuje także temperatura. Do tych czynników należy m.in. utworzenie oraz trwałość pęcherzyków, utlenienie powierzchni mineralnej, adsorpcja odczynników, a także ich rozpuszczalność (Blaschke i in., 1983).

W pracy zbadano wpływ temperatury na kinetykę bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego przeprowadzonej w obecności trzech wybranych speniaczy. Możliwość przeprowadzenia flotacji bezkolektorowej uwarunkowana jest naturalną hydrofobowością minerałów siarczkowych (Drzymała, 2014). Wykorzystane speniacze należą do grupy

związków alkilopoliglikolowych. Pierwszym z nich jest eter etylowo-dietylenoglikolowy (C_2E_2), kolejny eter butylowo-dietylenoglikolowy (C_4E_2) oraz eter heksylowo-dietylenoglikolowy (C_6E_2). Związki z grup alkilopoliglikolowych są tradycyjnie stosowanymi spieniaczami w Zakładach Wzbogacania Rudy należących do KGHM Polska Miedź S.A.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem wykonanych badań był łupek dolomityczny pochodzący z Zakładów Górniczych Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.) z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Próbkę łupka zawierała 7,89% węgla organicznego. Materiał do badań został skruszony w kruszarce szczękowej do uziarnienia poniżej 4 mm. Następnie porcja 300 g materiału bezpośrednio przed każdym testem flotacji była poddawana mieleniu przez 60 minut w młynku kulowym w obecności 200 cm^3 wody wodociągowej i zestawu kul. Zmielony materiał poddano analizie sitowej. Ponad 95% nadawy stanowiły ziarna o uziarnieniu mniejszym od $71\text{ }\mu\text{m}$, a największą zawartość klasy ziarnowej odnotowano dla ziarn o wielkości mniejszej od $40\text{ }\mu\text{m}$, które reprezentowały ponad 83,5% całej nadawy.

Zmielona nadawa stanowiła materiał poddawany flotacji w maszynie laboratoryjnej typu mechanicznego Mechanobr. Wszystkie testy flotacyjne prowadzone były przy stałych obrotach wirnika wynoszących 2000 min^{-1} oraz stałym przepływie powietrza równym $60\text{ dm}^3/\text{h}$. Do komory dodawano spieniacz o stężeniu 0,5% w ilości 10 cm^3 (50 g/Mg). Właściwości użytych speniaczy przedstawiono w tabeli 1. Całkowity czas flotacji wynosił 45 minut. Produkty pianowe odbierano po upływie 30 sekund (K1), 1,5 min (K2), 4 min (K3), 10 min (K4), 30 min (K5) i ostatni koncentrat K6 po 45 minutach trwania procesu. Pozostałość w komorze stanowiła odpad. We wszystkich testach wykorzystano wodę wodociągową. Podczas trwania flotacji, w zależności od potrzeby, dolewano do komory roztwór wody ze spieniaczem, tak aby utrzymać stałą dawkę speniacza w zawieszynie flotacyjnej. Odebrane produkty były suszone przez około 24 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105\text{ }^\circ\text{C}$. Wysuszone produkty flotacji ważono na wadze analitycznej w celu wyznaczenia wychodów poszczególnych produktów. Kolejno każdy produkt flotacji poddano analizie chemicznej na zawartość miedzi.

Tabela 1.
Właściwości użytych odczynników pianotwórczych

Odczynnik	Eter etylowo-dietylenoglikolowy	Eter butylowo-dietylenoglikolowy	Eter heksylowo-dietylenoglikolowy
Formuła	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH^5$	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH^3$	$C_6H_{13}(OCH_2CH_2)_2OH^4$
Wzór chemiczny (skrót)	$C_6H_{14}O_3(C_2E_2)^1$	$C_8H_{18}O_3(C_4E_2)^3$	$C_{10}H_{22}O_3(C_6E_2)^2$
Czystość	99% ¹	$\geq 99\%$ ³	$\geq 98\%$ ²
Gęstość, g/cm^3	0,988 ¹	0,953 ³	0,930 ²
Masa cząsteczkowa, g/mol	134,18 ¹	162,23 ³	190,28 ²

Źródło: ¹www.ec.europa.eu, ²www.scbt.com, ³Szyska i in., 2014, ⁴msdssearch.dow.com, ⁵www.sigmaaldrich.com

Po wykonaniu każdego testu sporządzano bilans wzbogacania oraz krzywe kinetyki flotacji jako zależności skumulowanego wychodu koncentratu od czasu flotacji oraz skumulowanego uzysku miedzi w koncentracie od czasu flotacji. Każdy test poddano analizie w celu najlepszego dopasowania danych doświadczalnych do równań kinetycznych zestawionych w tabeli 2. Analiza kinetyki procesu flotacji polegała na opisanu danych doświadczalnych

równaniami kinetycznymi określonych rzędów i wyborze równania, które dawało jak najlepsze dopasowanie. Dla każdego testu obliczono wartości stałej szybkości flotacji, standardowy błąd estymacji oraz współczynnik korelacji. Wyboru najlepszego równania dokonano na podstawie analizy wartości standardowego błędu estymacji oraz współczynnika korelacji. Im większa wartość współczynnika i im bliższa jedności, tym dopasowanie jest jak najlepsze. Podczas analizy kinetyki flotacji przyjęto, że początkowa wartość zarówno uzysku Cu jak i wychodu produktu w komorze flotacyjnej dla czasu flotacji $t = 0$, jest równa odpowiednio maksymalnej wartości uzysku Cu w koncentracie i maksymalnej wartości wychodu produktu dla danego testu.

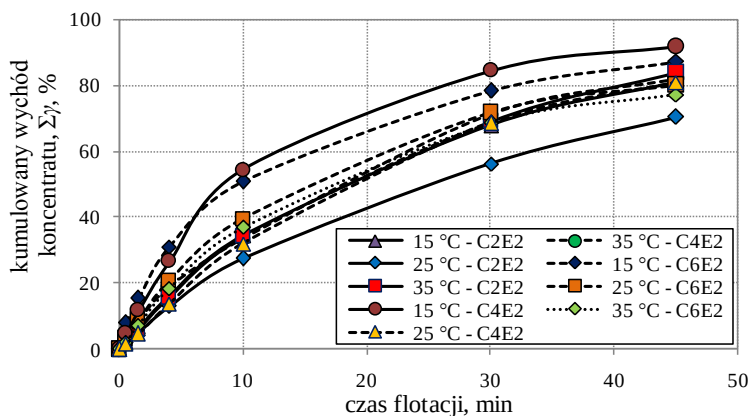
Tabela 2.
Równania kinetyczne wykorzystane do analizy kinetyki flotacji

Rząd kinetyki	Postać równania
1	$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max}(1 - e^{-k \cdot t})$
3/2	$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max} \left(1 - \frac{1}{(1 + \frac{1}{2} \cdot k \cdot t \cdot \sqrt{\varepsilon_{\max}})^2} \right)$
2	$\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_{\max}^2 \cdot k \cdot t}{1 + \varepsilon_{\max} \cdot k \cdot t}$

gdzie: ε – uzysk składnika w produkcie, %; $\varepsilon_{\max}$ – maksymalny uzysk składnika, %;
 k – stała szybkości flotacji; t – kumulowany czas flotacji

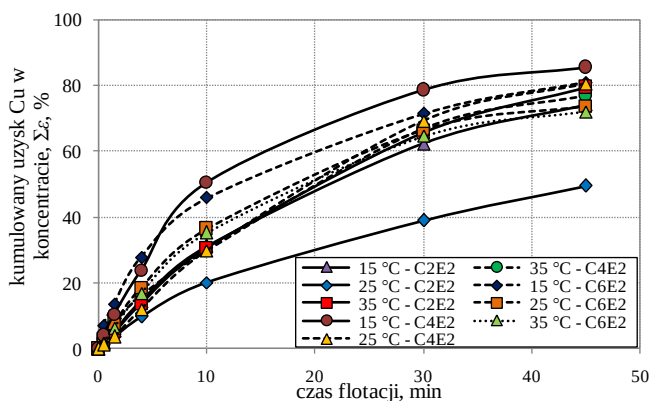
WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki wszystkich przeprowadzonych testów flotacji jako zależności kolejno kumulowanego wychodu produktu flotacji oraz uzysku miedzi w koncentracie od czasu.



Rysunek 1.

Krzywe kinetyki flotacji jako zależność kumulowanego wychodu produktu od czasu dla wszystkich wykonanych testów flotacji łupka



Rysunek 2.

Krzywe kinetyki flotacji jako zależność kumulowanego uzysku Cu od czasu dla wszystkich wykonanych testów flotacji łupka

Spośród wszystkich wykonanych testów największe wartości wychodu łupka oraz uzysku miedzi w koncentracie otrzymano przeprowadzając flotację w temperaturze 15 °C w obecności odczynnika C_4E_2 oraz C_6E_2 , a najmniejszy wpływ na wzbogacalność koncentratu w miedź miał odczynnik C_2E_2 w temperaturze 25 °C. Można zauważyć zależność pomiędzy krzywymi kinetyki w układzie czas-wychód koncentratu oraz krzywymi kinetyki w układzie czas-uzysk miedzi w koncentracie. Krzywe w obu przypadkach w każdym z testów wykazują podobny przebieg.

Najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych, zarówno wartości wychodów produktów oraz uzysków Cu w koncentracie, dla przeprowadzonych testów (za wyjątkiem testu z odczynnikiem C_6E_2 w temperaturze 15 °C) dało równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Jednak, w celu porównania kinetyki flotacji łupka w obecności badanych spieniaczy w trzech różnych temperaturach założono, że flotacja łupka podczas każdego testu przebiega według równania pierwszego rzędu.

W tabeli 3 zestawiono wyznaczone dane kinetyczne. Do oceny porównawczej parametrów wpływających na wynik flotacji wykorzystano także iloczynny stałą szybkości flotacji k i uzysku maksymalnego ($\varepsilon_{\max}$) lub maksymalnego wychodu ($\gamma_{\max}$) będącymi dwoma najważniejszymi parametrami opisującymi kinetykę flotacji.

Na podstawie rys. 3 stwierdzono, że zwiększanie temperatury zawiesiny podczas flotacji z odczynnikiem C_4E_2 oraz C_6E_2 pogarsza wyniki procesu. Spada uzysk miedzi w koncentracie oraz wychód łupka. Odczynnik z najkrótszym badanym łańcuchem węglowodorowym zachowuje się odmiennie. Nie odnotowuje się prostej zależności pomiędzy temperaturą zawiesiny a wartością maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie i wychodu łupka. Jednak można zauważyć, że w temperaturze 25 °C efektywność tego spieniacza jest najniższa, najwyższa natomiast dla flotacji w najwyższej badanej temperaturze.

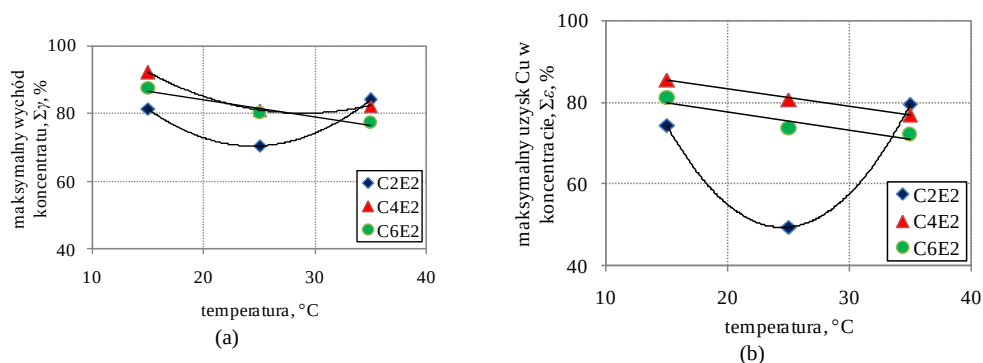
Na rysunkach 4 i 5 pokazano zależności wartości stałych szybkości i wyliczonych iloczynów stałych szybkości k oraz maksymalnych uzysków miedzi w koncentracie w zbadanych temperaturach zawiesin oraz w obecności analizowanych spieniaczy. Ze względu na znaczne podobieństwo zależności stałych szybkości flotacji dla wartości uzysków miedzi w koncentracie i wychodów łupka, na rys. 4–5 zestawiono jedynie dane kinetyczne dotyczące

uzysków miedzi. W celu łatwiejszej interpretacji otrzymanych danych, wyniki pokazano w dwóch różnych układach.

Tabela 3.
Dane kinetyczne najlepiej dopasowanych równań do danych empirycznych

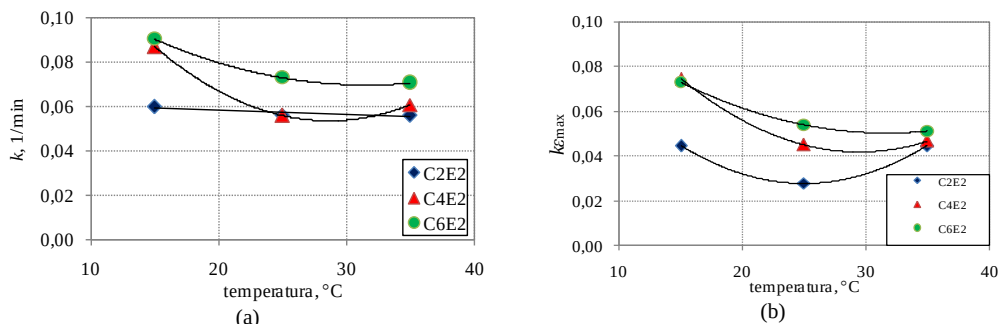
Odczynnik	Temperatura, °C	$\gamma_{\max}$, %	k , min ⁻¹	$k\gamma_{\max}$	$\varepsilon_{\max}$, %	k , min ⁻¹	$k\varepsilon_{\max}$
C ₂ E ₂	15	81,28	0,0602	0,0489	74,34	0,0597	0,0444
	25	70,54	0,0552	0,0389	49,46	0,0561	0,0277
	35	84,03	0,0577	0,0485	79,49	0,0559	0,0444
C ₄ E ₂	15	92,02	0,0883	0,0813	85,60	0,0869	0,0744
	25	80,92	0,0575	0,0465	80,65	0,0559	0,0451
	35	82,32	0,0624	0,0514	76,99	0,0606	0,0467
C ₆ E ₂	15	87,39	0,0948	0,0828	80,96	0,0903	0,0731
	25	80,25	0,0728	0,0584	73,65	0,0731	0,0538
	35	77,34	0,0693	0,0536	72,09	0,0707	0,0510

k – pierwszorzędowa stała szybkości flotacji, $\gamma_{\max}$ – maksymalny wychód koncentratu, $k\gamma_{\max}$ – iloczyn stałej szybkości k oraz $\gamma_{\max}$, $\varepsilon_{\max}$ – maksymalny uzysk Cu w koncentracie, $k\varepsilon_{\max}$ – iloczyn stałej szybkości k oraz $\varepsilon_{\max}$



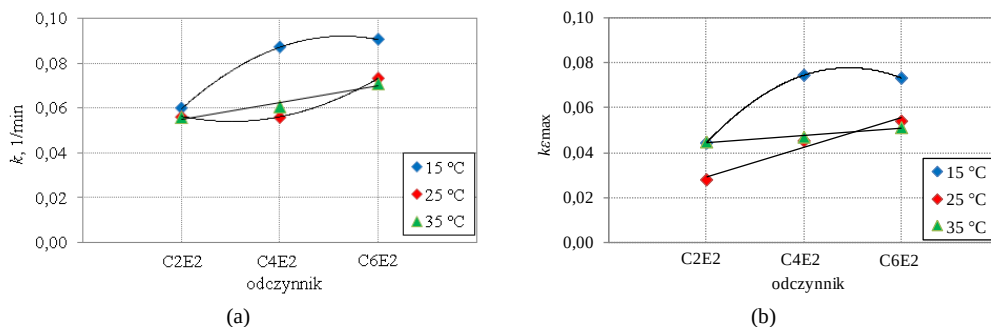
Rysunek 3.

Zależność maksymalnego wychodu produktu (a) i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) od temperatury dla flotacji z użyciem spieniaczy C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂



Rysunek 4.

Zależność wartości stałej szybkości flotacji miedzi do koncentratu (a) oraz wartości iloczynu stałej szybkości i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) od temperatury dla flotacji z odczynnikami C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂



Rysunek 5.

Zmiany stałej szybkości flotacji miedzi do koncentratu (a) oraz wartości iloczynu stałej szybkości i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) w badanych temperaturach flotacji w obecności odczynników C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂

Analizując dane na rys. 4 i 5 można zauważyć, że dla wszystkich speniaczy wzrost temperatury powodował spadek szybkości procesu flotacji. Jedynie widoczny jest niewielki wzrost szybkości flotacji w najwyższej badanej temperaturze ze speniaczem C₄E₂. Najkorzystniejsze pod kątem kinetycznym są flotacje przeprowadzone w najniższej badanej temperaturze (15 °C), dla których odnotowuje się najwyższe wartości stałej szybkości flotacji k oraz najwyższe wartości iloczynów. Jedynie flotacja w temperaturze 25 °C z odczynnikiem C₄E₂ w niewielkim stopniu jest odchyleniem od tej zależności. Odczynnik z najdłuższym łańcuchem węglowodorowym (C₆E₂) ma najkorzystniejszy wpływ na kinetykę flotacji, a szybkość flotacji z jego użyciem maleje wraz ze wzrostem temperatury zawiesiny.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Flotacja badanego łupka miedzionośnego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w obecności wybranych speniaczy z grupy alkilopoliglikolowych w temperaturach: 15, 25 i 35 °C zachodzi według równania kinetyki pierwszego rzędu. Można stwierdzić, że wzrost temperatury zawiesiny flotacyjnej obniża szybkość flotacji łupka, a tym samym najlepszą kinetykę flotacji łupka zanotowano w najniższej badanej temperaturze. Ponadto stwierdzono, że im dłuższy łańcuch węglowodorowy w strukturze badanych w pracy speniaczy z grupy alkilopoliglikolowych tym lepsza kinetyka flotacji łupka w zakresie badanych temperatur.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej autorstwa Mileny Chyli pt. „Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w zależności od temperatury”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50182.

LITERATURA

- BAKALARZ, A., DRZYMAŁA, J., 2013. *Interrelation of the Fuerstenau upgrading curve parameters with kinetics of separation*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Wrocław, 443-451.
- BLASCHKE, Z., BROŻEK, M., MOKRZYCKI, E., OCIEPA, Z., TUMIDAJSKI, T., 1983. *Górnictwo. Cz. V. Zarys technologii procesów przerobczych*, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Kraków.

- BROŻEK, M., MŁYNARCZYKOWSKA, A., 2009. *Kinetyka flotacji*, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków
- DRZYMAŁA, J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82.
- FUERSTENAU, M.C., HAN, K. N., 2003. *Principles of mineral processing*, Society for Mining Metallurgy & Exploration, Littleton, Colorado.
- KIJEWSKI, P., LESZCZYŃSKI, R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk nr 79, 131-146.
- SPALIŃSKA, B., STEC, R., SZTABA, K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Pietrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o. o., Lubin, 465-471.
- SZYSZKA, D., PĄZIK, P., ZWIERZCHOWSKA, A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 103-106.
- www.ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_119.pdf
- www.scbt.com/datasheet-280674-diethylene-glycol-mono-hexyl-ether.html
- msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0926/0901b80380926e06.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00324.pdf&fromPage=GetDoc
- www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/537616?lang=pl®ion=PL

Flotometria łupka miedzionośnego we flotacji pianowej w celce Hallimonda

Tomasz Kudłaty, Bartosz Getner, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano flotację ziarn łupka miedzionośnego. Do badań wykorzystano dwa rodzaje spieniaczy oraz wodę destylowaną. Wyznaczono minimalny $d_{\min}$ oraz maksymalny $d_{\max}$ rozmiar flotujących ziarn. Wartość $d_{\min}$ dla wody destylowanej wyniosła 0,013 mm, w obecności C_4E_3 0,0015 mm, a w obecności heksyloaminy 0,007 mm. Wartość $d_{\max}$ dla wody destylowanej wyniosła 0,1 mm, w C_4E_3 0,125 mm, a w obecności heksyloaminy 0,295 mm. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono również efektywne oraz spoczynkowe kąty zwilżania poszczególnych frakcji.

WPROWADZENIE

Ziarna tworzące mieszaninę można rozdzielić wieloma sposobami. Dobór odpowiedniej metody zależy od właściwości fizykochemicznych jakie one wykazują. Flotacja wykorzystywana jest do wyodrębnienia składnika użytecznego z kopaliny. Metodą tą wzbogaca się 80-90% wszystkich wydobywanych na świecie metali rud nieżelaznych. W Polsce jest to podstawowa metoda wykorzystywana w przeróbce rud metali nieżelaznych (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).

Do rozdziału flotacyjnego wykorzystuje się różnicę wartości kąta zwilżania substancji. Kąt zwilżania jest to kąt jaki kropla cieczy tworzy na powierzchni badanego materiału w powietrzu. Im jest on mniejszy, tym substancja przejawia większe zdolności do zwilżania swej powierzchni wodą. W przypadku gdy kąt zwilżania jest równy zeru, mówi się, że ciało jest hydrofilne (Nguyen and Schulze, 2004). W praktyce oznacza to, że podczas procesu flotacji ziarno nie będzie tworzyło agregatu z pęcherzykiem gazowym (Drzymała, 2009).

Dotychczas podjęto próbę wyznaczenia maksymalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka miedzionośnego (Drzymała, 1994; Witecki i in., 2014; Kudłaty, 2016). Nie podjęto się natomiast próby wyznaczenia minimalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka, co jest bardzo ważne ze względu na efektywność flotacji ziarn drobnych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupek miedzionośny pochodzący z ZG Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.) Skład chemiczny i mineralogiczny badanego łupka opisany jest w pracy Bakalarz (2014).

Łupek miedzionośny rozdrobiono w kruszarce szczękowej, a następnie w dezintegratorze palcowym. Otrzymany produkt poddano przesiewaniu. Do badań flotacyjnych użyto frakcji drobnych: 0,1-0,075, 0,075-0,04, 0,04-0,02, <0,02 mm oraz grubych: 0,1-0,2; 0,2-0,5; 0,5-0,8 mm. Frakcje przechowywane były w specjalnie zamkniętych naczyniach, aby przeciwdziałać utlenieniu się łupka.

Flotacje przeprowadzano celce Hallimonda o objętości 200 cm³ i wysokości 36 cm. Wszystkie eksperymenty prowadzono przy jednakowym przepływie powietrza. Nadawcą do flotacji był łupek miedzionośny w ilości 1.8 g oraz woda destylowana lub roztwór spieniacza. Flotacje przeprowadzano przy neutralnym pH, ponieważ udowodniono, że pH jedynie w minimalnym stopniu wpływa na przebieg procesu (Swebodzińska i Kowalczyk, 2015). Każdy proces flotacji powtarzano dwukrotnie, a przedstawione wyniki są średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów.

W pracy zastosowano dwa odczynniki flotacyjne przedstawione w tabeli 1. Pierwszym z nich był ether monobutyłowy glikolu trietylenowego (C₄E₃), a drugim heksyloamina.

Tabela 1.
Odczynniki flotacyjne użyte w badaniach

Odczynnik	Masa molowa, g/mol	Formuła
ether monobutyłowy glikolu trietylenowego	206,28	C ₄ H ₉ O (C ₂ H ₄ O) ₃ H
heksyloamina	101,18	C ₆ H ₁₃ NH ₂

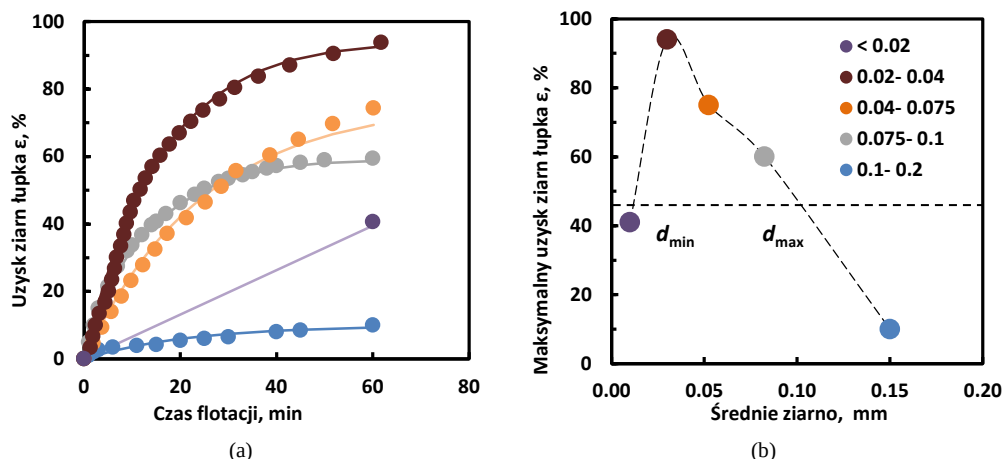
WYNIKI I Dyskusja badań

Pierwszy etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w wodzie destylowanej, aby sprawdzić, czy badany materiał flotuje bez obecności spieniaczy. Wyniki badań przedstawiono na rys. 1a. i 1b. Można zauważyć, że łupek miedzionośny o rozmiarze ziarn 0,02-0,04 0,04-0,075 oraz 0,075-0,1 mm podlega flotacji w wodzie destylowanej bez użycia spieniacza, a jego uzysk końcowy po 60 min wyniósł odpowiednio 94, 74 i 60%. Frakcja największa (>0,1 mm) oraz najmniejsza (<0,020 mm) nie flotowały w samej wodzie, a ich uzysk był mniejszy niż 50% po czasie 60 min. Niewielkie uzyski tych frakcji wskazują na wyniesienie mechaniczne łupka miedzionośnego (Konopacka, 2005). Należy również zauważyć, że charakter krzywych kinetycznych flotacji zależał od pomiarów dla danej klasy ziarnowej. Niemożliwym było dokonywanie serii odczytów w trakcie flotacji dla frakcji poniżej 0,2 mm.

Na rysunku 1b. przedstawiono wpływ wielkości ziarn na maksymalny uzysk łupka osiągnięty po 60 min flotacji. Przedstawiona zależność uzysk-rozmiar pozwala na wyznaczenie maksymalnego $d_{\max}$ i minimalnego $d_{\min}$ rozmiaru flotujących ziarn łupka miedzionośnego w wodzie. Za minimalny i maksymalny rozmiar ziarn flotujących przyjęto rozmiar przy uzysku 50%, czyli d_{50} . Jest to dobry parametr ponieważ ziarno ma takie samo prawdopodobieństwo na wyflotowanie i utonięcie. Definicja $d_{\max}$ została wcześniej użyta przez Drzymałę (1994) i Kowalczyka i in. (2011). Minimalny rozmiar flotujących ziarn $d_{\min}$ wyznacza się dla obszaru flotacji ziarn drobnych, gdzie na krzywej uzysk-rozmiar (rys. 1b.) następuje wzrost uzysku wraz z rozmiarem ziarn. Z kolei maksymalny rozmiar $d_{\max}$ wyznacza się dla obszaru flotacji ziarn grubych, gdzie uzysk maleje wraz ze wzrostem klasy ziarnowej. Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych na krzywej uzysk-rozmiar (rys. 1b.) można odczytać, że w wodzie destylowanej $d_{\min}=13 \mu\text{m}$, podczas gdy $d_{\max}=100 \mu\text{m}$.

Następnym etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w obecności C₄E₃. Osiągnięte wyniki przedstawiono na przykładowych zbiorczych rys 2a. Znajduje się na nim najlepiej flotująca frakcja łupka 0,02–0,04 mm. Rysunek 2a. przedstawia zależność uzysku od czasu flotacji, który wynosił 60 minut. Można zauważyć, że łupek miedzionośny o rozmiarze ziarn 0,02-0,04 mm flotuje tym lepiej, im stosowane jest większe stężenie glikolu. Na wykresie wyznaczono krzywe kinetyki flotacji, które różnią się od siebie w zależności od tego stężenia. Frakcja 0,02-0,04 mm flotowała już w obecności wody destylowanej. Wykres przedstawia w jaki sposób glikol wpływa na zdolność do flotacji ziarn łupka, które nawet bez jego

obecności osiągały uzysk w granicach 90%. W największym stężeniu spieniacza łupek całkowicie wyflutował już po 20 minutach.

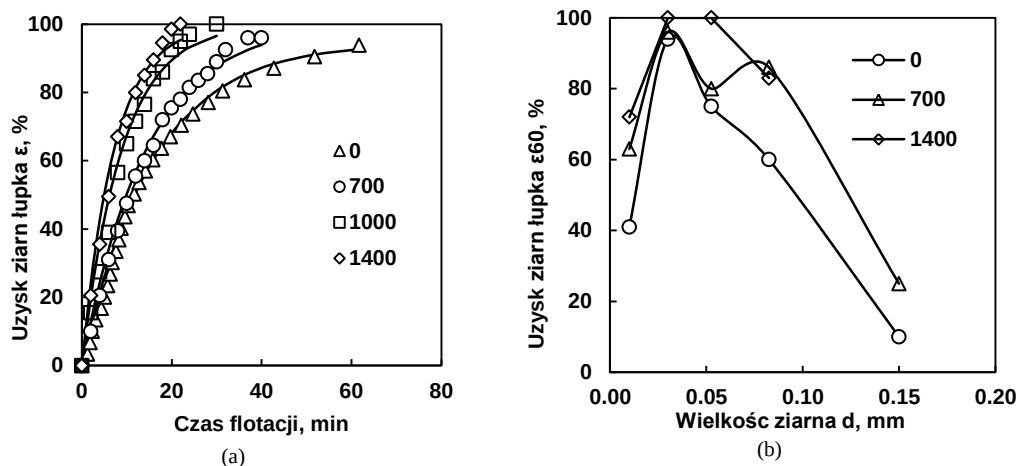


Rysunek 1.

Kinetyka flotacji różnych klas ziarnowych łupka w wodzie destylowanej (a) i krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w wodzie destylowanej (b)

Rysunek 2b. przedstawia uzysk wszystkich frakcji łupka w obecności C_4E_3 po 60 minutach flotacji. Można zauważyć, że C_4E_3 wpływa znacząco na szybkość oraz uzysk flotacji wszystkich frakcji. Im większe stężenie C_4E_3 , tym większy uzysk osiągały wszystkie frakcje, zwłaszcza najdrobniejsza <0,02 mm. Dla najdrobniejszej frakcji uzysk przy największym stężeniu wyniósł powyżej 50%, co oznacza, że nie ma możliwości bezpośredniego wyznaczenia $d_{\min}=d_{50}$. Rozmiar d_{50} wyznaczono przeciągając hipotetycznie wykres do granicy uzysku na poziomie 50% i następnie odczytano minimalne flotujące ziarno. Można zauważyć, że $d_{\min}$ równe 1,5 μm w obecności C_4E_3 zmniejszyło się znacznie w stosunku do minimalnego rozmiaru flotującego ziarna $d_{\min}=13 \mu\text{m}$ w wodzie destylowanej. Zwiększył się również nieznacznie rozmiar maksymalnie flotujących ziarn łupka z 71 μm w wodzie do 79 μm w obecności C_4E_3 . Oznacza to, że spieniacz poprawia zarówno flotację ziarn drobnych jak i grubych.

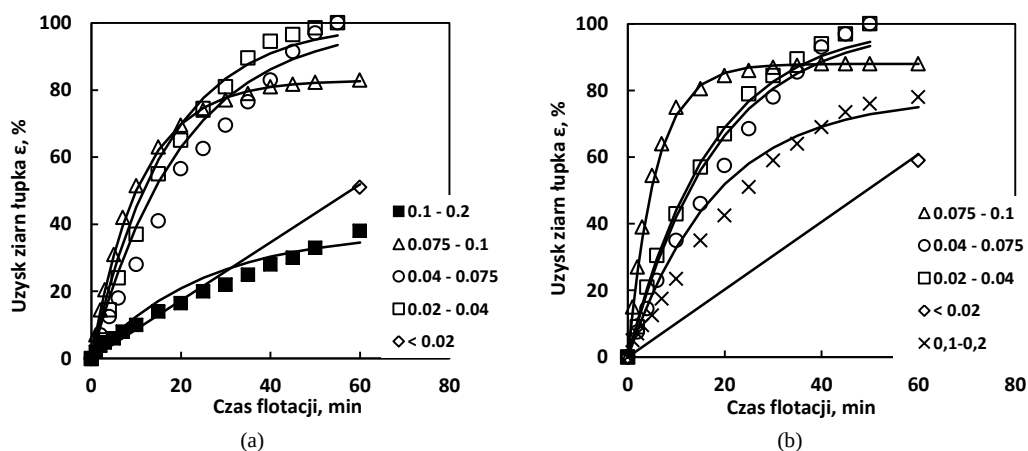
Kolejny etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w obecności odczynnika kationowego heksyloaminy. Wyniki przedstawiono na rys. 3a. i 3b. Rysunek 3a. przedstawia uzyski wszystkich frakcji w obecności odczynnika kationowego o stężeniu 100 mg/dm^3 . Uzyski były bardzo zbliżone do tych, jakie osiągnięto podczas flotacji w obecności C_4E_3 . Uzysk najlepiej flotującej frakcji (0,02-0,04 mm) wyniósł 100% po 60 minutach w obecności heksyloaminy o stężeniu 100 mg/dm^3 . Można zauważyć, że heksyloamina o stężeniu 100 mg/dm^3 zwiększyła uzysk do 100% aż dwóch frakcji, natomiast największa (0,1-0,2 mm) frakcja nie flotuje, a niewielkie uzyski wskazują na jej wyniesienie mechaniczne. Dla porównania w pracy umieszczono również wykres uzysku wszystkich frakcji w obecności heksyloaminy o stężeniu 200 g/dm^3 (rys. 3b.). Uzysk dwóch najlepiej flotujących frakcji (0,02-0,04; 0,04-0,075 mm) pozostał ten sam i wyniósł 100%, ale czas potrzebny na osiągnięcie takiego efektu zmniejszył się o 15 minut w stosunku do stężenia 100 mg/dm^3 . Frakcja najdrobniejsza < 0,02 mm nieznacznie zwiększyła swój uzysk, który w obu przypadkach waha się w granicach 50%.



Rysunek 2.

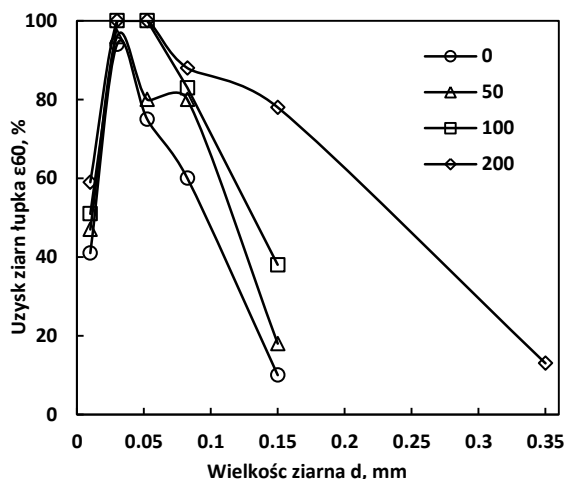
(a) Kinetyka flotacji klas łupka o rozmiarze 20-40 μm C_4E_3 (mg/dm³),
 (b) krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w C_4E_3 (mg/dm³)

Porównując ze sobą wykresy uzysku wszystkich frakcji po czasie flotacji 60 minut w obecności C_4E_3 oraz heksyloaminie można zauważyć, że oba spieniacze znacznie zwiększyły zakres flotacji (rys. 2b i 4). Podobnie jak dla glikolu, również dla heksyloaminy wyznaczenie minimalnego oraz maksymalnego flotującego ziarna polegało na oszacowaniu punktu przecięcia wykresu dla uzysku 50%. Otrzymane wartości d_{max} i d_{min} wskazują, że użycie heksyloaminy pozwala na wyflotowanie większych ziarn w stosunku do wody i C_4E_3 . Użycie heksyloaminy pozwala również na wyflotowanie mniejszych ziarn łupka miedzionośnego w stosunku do flotacji w samej wodzie. Nie udało się jednak osiągnąć tak małego ziarna jak w obecności C_4E_3 . Heksyloamina zmniejszyła średnicę ziarna do 7 μm podczas gdy w obecności C_4E_3 $d_{\text{min}}=1,5 \mu\text{m}$ (rys. 2b i 4). Heksyloamina zwiększa zakres flotacji ziarn grubych lepiej niż C_4E_3 .



Rysunek 3.

Kinetyka flotacji wszystkich klas ziarnowych łupka w obecności heksyloaminy o stężeniu (a) 100 i (b) 200 mg/dm³



Rysunek 4.

Krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w obecności heksyloaminy (mg/dm^3)

Podczas prowadzenia badań podjęto się również wyznaczenia flotometrycznego kąta zwilżania dla każdej frakcji w wodzie i w obecności spieniaczy. W pierwszym etapie obliczono efektywny kąt zwilżania korzystając z równania Varbanova i in. (1993):

$$\theta_d = \arccos \left(1 - k \frac{2\pi d_b^2 s}{3d_p Q} \right) \quad (1)$$

gdzie:

k - stała kinetyki pierwszego rzędu, s^{-1}

s - przekrój poprzeczny celki Hallimonda, m^2

Q - przepływ powietrza, m^3/s

d_p - średnica ziarn, m

d_b - średnica pęcherzyka gazowego, m .

Wyznaczono również spoczynkowy kąt zwilżania według równania (Drzymała, 1994):

$$\theta_s = \arcsin \left[\frac{d_{\max}}{d_b} \sin\left(\frac{\theta_d}{2}\right) \right] + \left(\frac{\theta_d}{2}\right) \quad (2)$$

gdzie:

$d_{\max}$ – maksymalny rozmiar flotującego ziarna, m

d_b – średnica pęcherzyków gazowych, $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Obliczone wartości efektywnych i spoczynkowych kątów zwilżania dla poszczególnych frakcji przedstawiono na rys. 5 i 6. Na rysunkach 5a. oraz 5b. przedstawiono zmianę efektywnych i spoczynkowych kątów zwilżania wszystkich frakcji w obecności C_4E_3 . Pominie to frakcję najmniejszą z uwagi na to, że nie możliwe było wykreślenie krzywej kinetyki flotacji. Można zauważyć, że efektywny kąt zwilżania jest tym większy im mniejszy jest rozmiar ziarn. Wartość efektywnego kąta zwilżania w wodzie dla frakcji 0,1- 0,2 mm wynosi 10° , natomiast dla frakcji 0,02-0,04 mm jest równy 70° . Można również zauważyć, że dla każdej frakcji ziarnowej dodanie spieniacza o stężeniu nieprzekraczającym $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie powoduje zmian w wartości kątów zwilżania. Użycie spieniacza o stężeniu większym niż 500

mg/dm^3 powoduje wzrost efektywnego kąta zwilżania. Oznacza to, że spieniacz nie zmienia, a odkrywa naturalną hydrofobowość łupka miedzionośnego (Kowalczuk i in., 2015).

Podjęto się również próby wyznaczenia kątów zwilżania dla wszystkich flotowanych frakcji w obecności heksyloaminy. Krzywe kinetyki, a także współczynniki k dla heksyloaminy były niemal identyczne, co miało wpływ na bardzo podobny kąt zwilżania. Na rysunkach 6a. i 6b. pokazano kąty zwilżania wszystkich frakcji łupka w trzech stężeniach heksyloaminy. W odróżnieniu od flotacji w obecności C_4E_3 , wartości kątów w obecności heksyloaminy pozostają takie same. Wahania wartości oscylują w granicach kilku stopni. Ponownie można zauważyć wzrost kąta zwilżania zarówno efektywnego jak i spoczynkowego wraz ze zmniejszeniem średnicy ziarna. Największy efektywny kąt zwilżania posiada frakcja najmniejsza (0,02-0,04 mm) i wynosi on 68° (rys. 6a.), a najmniejszy frakcja 0,2- 0,5 o wartości 20° . Obie frakcje posiadają również największe i najmniejsze wartości spoczynkowych kątów zwilżania, odpowiednio 34° i 10° .

Dzięki zbiorczym wykresom uzysku dla średniego ziarna (rys. 2b. i rys 4.), przy założeniu, że udało się wyznaczyć ziarno podziałowe d_{50} dla każdej frakcji. Zestawienie wszystkich wyników znajduje się w tabeli 2. Aby jednoznacznie stwierdzić, czy zaszła flotacja, czy wyniesienie mechaniczne, o której mówi stała L (Drzymala, 1994) należało uwzględnić również gęstość roztworu oraz gęstość materiału. Stałą L wyznaczono korzystając z równania dla gęstości powyżej 2 g/cm^3 (Drzymala, 1994):

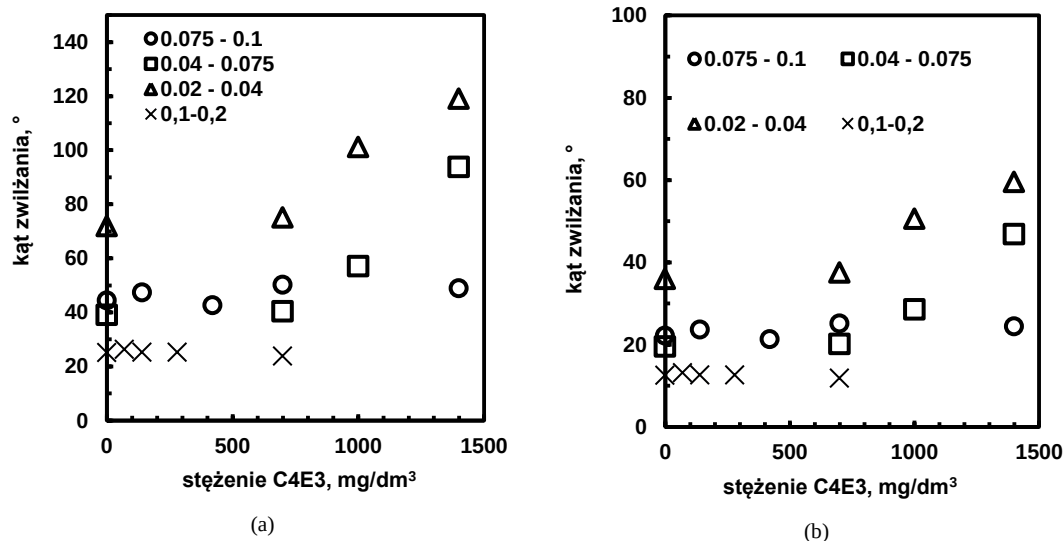
$$L = d_{50} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{łupka}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad [\text{cm}] \quad (3)$$

gdzie:

d_{50} – rozmiar flotujących ziarn, cm

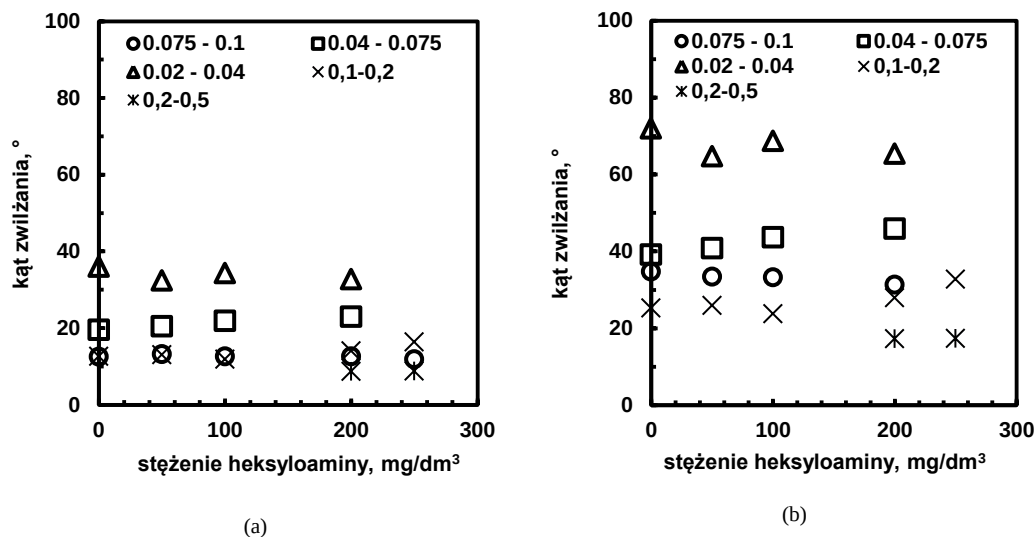
$\rho_{\text{łupka}}$ – gęstość materiału = $2,5 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – gęstość ośrodka = 1 g/cm^3 .



Rysunek 5.

Efektywne (a) i (b) spoczynkowe kąty zwilżania frakcji ziarnowych łupka miedzionośnego w obecności C_4E_3



Rysunek 6.

Efektywne(a) i (b) spoczynkowe kąty zwilżania frakcji ziarnowych łupka miedzionośnego w obecności heksyloaminy

Maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w wodzie $d_{\max}$ wynosi 0,1 mm. Biorąc pod uwagę gęstość łupka $2,5 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ wyznaczona została w tej pracy stała flotometryczna L (równanie 3) która wynosi 0,01065 cm. Oznacza to, że wszystkie wyniki stałej L są większe od L , co wskazuje na flotację ziarn mineralnych, a nie ich wyniesienie mechaniczne. Jak przedstawiono w tabeli 2. badany łupek miedzionośny ulega flotacji przy wszystkich stężeniach spieniaczy oraz w wodzie destylowanej. Największe flotujące ziarno uzyskano w największym stężeniu heksyloaminy (200 mg/dm^3) i wyniosło ono 0,25 mm.

Minimalny rozmiar flotującego ziarna $d_{\min}$ zmienia się wraz ze stężeniem stosowanego spieniacza. W wodzie destylowanej wynosi ono 0,013 mm, a glikol zmniejsza je do rozmiaru 0,0015 mm. Biorąc pod uwagę tę wartość podjęto się zaproponowania stałej flotometrycznej L dla ziarn drobnych, która wynosi 0,002 cm.

Tabela 2.
Wyznaczenie stałej L za pomocą minimalnego flotującego ziarna

		$d_{\min} [\text{cm}]$	$d_{\max} [\text{cm}]$	$L_{\min} [\text{cm}]$	$L_{\max} [\text{cm}]$
Woda		0,0013	0,01	0,00195	0,01500
Heksyloamina	50	0,0011	0,0105	0,00165	0,01575
	100	0,001	0,015	0,00150	0,02250
	200	0,0007	0,025	0,00105	0,03750
C ₄ E ₃	700	0,00055	0,0125	0,00083	0,01875
	1000	0,0003	0,0125	0,00045	0,01875
	1400	0,00015	0,0125	0,00023	0,01875

WNIOSKI

Łupek miedzionośny pochodzący ze złóż KGHM Polska Miedź S.A. jest naturalnie hydrofobowy. Badane w pracy frakcje łupka miedzionośnego (0,5-0,8; 0,2-0,5; 0,1-0,2; 0,075-0,1; 0,04-0,075; 0,02-0,04; <0,02 mm) poddano serii flotacji przy zastosowaniu odczynników

oraz w wodzie destylowanej. Z badań wynika, że frakcja największa oraz najdrobniejsza nie flotuje w wodzie, natomiast pośrednie frakcje łupka osiągają uzyski na poziomie 60-90%. Użycie odpowiednich stężeń C_4E_3 oraz heksyloaminy pozwoliło na zwiększenie uzysków danych frakcji, nawet do 100%. W pracy podjęto się próby wyznaczenia minimalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka. Wykazano, że średnica zmniejsza się w zależności od stężenia spieniaczy i przy największym stężeniu C_4E_3 (1400 mg/dm^3) wyniosła $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, a przy największym stężeniu heksyloaminy (200 mg/dm^3) $7 \text{ }\mu\text{m}$. Hydrofobowość łupka jest niewątpliwie kluczowa dla jego odpowiedniej flotacji. Stosowane spieniacze poprawiają jego zdolności flotacyjne, nie zmieniając w większości przypadków jego kąta zwilżania, zmniejszając jedynie stabilność cienkiego filmu na granicy faz ziarno-pęcherzyk gazowy. Powoduje to zwiększenie się uzysków w znacznym stopniu oraz aktywację uprzednio flotacyjnie nieaktywnych frakcji.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracach dyplomowych B. Getnera pt. „Flotacja drobnych ziarn łupka w celce Hallimonda”, oraz T. Kudłatego pt. „Maksymalny rozmiar flotujących ziarn w obecności spieniaczy”, zrealizowanych na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, pod opieką P.B. Kowalczuka

Praca była częściowo realizowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST/8/02622).

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego okręgu miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław: 13-18.
- DRZYMAŁA J., 1994. Characterization of Materials by Hallimond Tube Flotation. Part 2: Maximum Size of Floating Particles and Contact Angle. *Int. J. Miner. Process.*, 42, 153-167(1994) and erratum 43, 135
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy Mineralurgii wydanie II zmienione*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- KONOPACKA Ż., 2005. *Flotacja mechaniczna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KOWALCZUK P.B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2011. Maximum size of floating particles in different flotation cells. *Miner. Eng.* 24(8), 766-771
- KOWALCZUK P.B., MROZKO D., DRZYMAŁA J., 2015. Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(2), 547-558
- KUDŁATY T., 2016. *Maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. Praca dyplomowa, Wrocław
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin – wzbogacanie surowców mineralnych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- NGUYEN A.V., SCHULZE, H.J., 2004. *Colloidal Science of flotation*. Marcel Dekker Inc., New York
- SWEBODZIŃSKA A., KOWALCZUK P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: Co nowego w geologii. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53-60
- VARBANOV R., FORSSBERG E., HALLINM., 1993. *On the modelling of the flotation process*. *Int. J. Miner. Process.* 37, 27-43
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 83-90

Wpływ wybranych spieniaczy na proces wzbogacania łupka miedzionośnego metodą flotacji

Paulina Kaczmarek, Milena Chyla, Alicja Bakalarz

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, alicja.bakalarz@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano wzbogacanie łupka miedzionośnego metodą bezkolektorowej flotacji. Badania wykonano z użyciem sześciu różnych odczynników z grupy związków alkilopoliglikolowych: etery glikoli etylenowych C_nE_2 i etery glikoli propylenowych C_nP_m . Na podstawie otrzymanych wyników oraz sporządzonych krzywych wzbogacania stwierdzono brak wzbogacania koncentratu łupkowego w miedź, a nawet zubożenie koncentratów flotacyjnych w miedź w testach flotacji z wybranymi spieniaczami. Największe zubożenie koncentratu flotacyjnego łupka w miedź zanotowano dla eteru monometylowego glikolu dietylenowego (C_2E_2).

WSTĘP

Łupek miedzionośny to jedna z odmian litologicznych złoża rudy miedzi, które znajduje się w północnej części województwa dolnośląskiego i jest eksploatowane przez KGHM Polska Miedź. Ta odmiana jest najbardziej zasobna w miedź i cenne pierwiastki. Zbudowana jest głównie z minerałów ilastych, węglanów, substancji organicznej i kwarcu (Kucha, 2007). Ze względu na występowanie w rudzie łupkowej minerałów siarczkowych o bardzo małych rozmiarach (od 5 do 40 μm), jest ona najtrudniej wzbogacalna, gdyż praktycznie nie istnieje możliwość całkowitego uwolnienia minerałów użytecznych (Wójtowicz, 1974). Podczas flotacji, zawarte w łupku substancje organiczne, mające charakter hydrofobowy, przechodzą do koncentratu powodując obniżenie w nim zawartości miedzi. Minerale ilaste pokrywają większe ziarna hydrofilną powłoką, uniemożliwiając im wyflotowanie, dodatkowo zakłócają dostęp minerałów użytecznych do pęcherzyków powietrza (Spalińska, 2007). Mimo naturalnej hydrofobowości łupek nie flotuje w samej wodzie, dopiero obecność spieniacza powoduje „aktywację” hydrofobowości. Dzieje się tak dlatego, że spieniacze oprócz wytworzenia piany, powodują łatwiejsze zrywanie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy ziarenkiem a pęcherzykiem gazowym, co może mieć wpływ na „aktywację” hydrofobowości (Witecki i in., 2014). W jednej z prac Szyszki i współpracowników (2014) stwierdzono, że szybkość flotacji łupka oraz wartość uzysku rosną wraz ze wzrostem stężenia odczynników z grupy alkilopoliglikolowych.

Celem pracy było zbadanie wzbogacania w miedź łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w procesie bezkolektorowej flotacji w obecności sześciu wybranych spieniaczy z grupy eterów alkilopoliglikolowych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badaniu poddano łupek miedzionośny pochodzący z obszaru Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedzionośnego (LGOM) z rejonu Zakładów Górniczych Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.) flotacji. Jako spieniaczy w testach flotacji użyto:

- eter monometylowy glikolu dietylenowego (C_2E_2)
- eter monobutylowy glikolu dietylenowego (C_4E_2)
- eter monoheksylowy glikolu dietylenowego (C_6E_2)
- eter monometylowy glikolu tripropylenowego (C_1P_3)
- eter dimetylowy glikolu dipropylenowego ($C_{1,1}P_2$)
- eter monopropylowy glikolu tripropylenowego (C_3P_3).

Właściwości wybranych do badań spieniaczy zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Podstawowe właściwości odczynników z grupy związków alkilopoliglikolowych (Sigma Aldrich, 2015, Yaws, 2015)

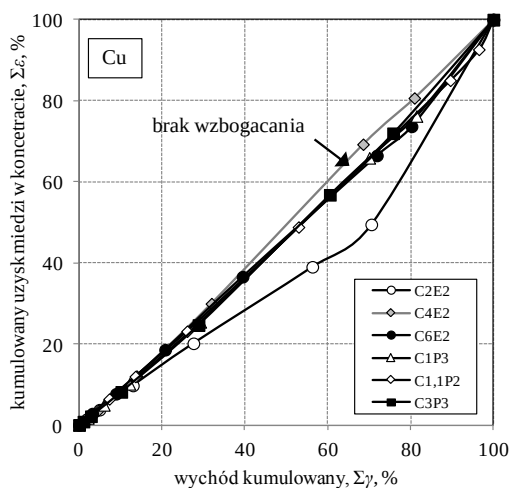
Skrót odczynnika	Wzór chemiczny	Sumaryczny wzór chemiczny	CAS	Masa molowa, g/mol	Gęstość, g/cm ³
C_2E_2	$C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	$C_6H_{14}O_3$	111-90-0	134,17	0,999
C_4E_2	$CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	$C_8H_{18}O_3$	112-34-5	162,23	0,952
C_6E_2	$CH_3(CH_2)_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	$C_{10}H_{22}O_3$	112-59-4	190,28	0,935
C_1P_3	$CH_3(OC_3H_6)_3OH$	$C_{10}H_{22}O_4$	25498-49-1	206,28	0,940
$C_{1,1}P_2$	$CH_3OC_3H_6OC_3H_6OCH_3$	$C_8H_{18}O_3$	111109-77-4	162,23	0,902
C_3P_3	$CH_3CH_2CH_2O(C_3H_6O)_2C_3H_6OH$	$C_{12}H_{26}O_4$	96077-04-2	234,33	0,935

Nadawę do flotacji stanowiła próbka łupka miedzionośnego o masie 300 g. Bezpośrednio przed każdym testem flotacji nadawę mielono na mokro w młynie kulowym przez 60 minut. Taki czas mielenia zapewniał zawartość ziarn poniżej 0,040 mm na poziomie 84%. Badania flotacji prowadzono w maszynie typu mechanicznego Mechanobr w komorze flotacyjnej wykonanej ze szkła akrylowego o pojemności 1 dm³. Na czoło każdej flotacji podawano stałą dawkę spieniacza równą 50 g/Mg. Piana zbierano za pomocą ręcznego zgarniaka. Podczas procesu flotacji stężenie odczynnika spieniającego utrzymywane było na stałym poziomie poprzez uzupełnianie komory flotacyjnej wcześniej przygotowanego roztworu spieniacza. Każdy test flotacji trwał 45 minut. Podczas każdego eksperymentu odbierano po 6 koncentratów. Po każdej flotacji produkty suszono w laboratoryjnej suszarce w temperaturze 105 °C. Po wykonaniu wszystkich testów flotacji oraz wysuszeniu próbek i określeniu ich wychodów, przygotowywano próbki do analizy na określenie zawartości miedzi.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

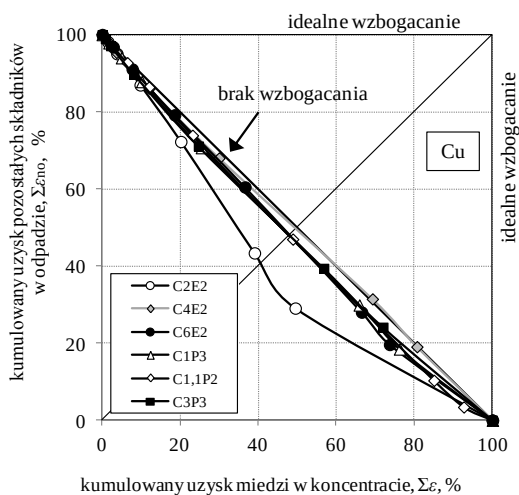
Na podstawie otrzymanych wyników badań przygotowano bilanse wzbogacania oraz w celu porównania wzbogacania łupka w miedź w poszczególnych testach sporządzono krzywe wzbogacania Mayera (rys. 1), Fuerstenaua (rys. 2) oraz Halbicha (rys. 3). Zastosowane odczynniki można podzielić na dwie grupy: etery glikoli etylenowych C_nE_2 i etery glikoli propylenowych C_nP_m .

W wyniku przeprowadzonych testów flotacji, dla obu grup badanych spieniaczy niezależnie od długości łańcucha węglowodorowego stwierdzono brak wzbogacania łupka w miedź, a nawet zubożenie koncentratu flotacyjnego w miedź. Praktyczny brak wzbogacania łupka w miedź (krzywa wzbogacania pokrywa się z linią „braku wzbogacania”) stwierdzono dla testu z użyciem spieniacza C_4E_2 (rys. 1 i 2). W przypadku pozostałych spieniaczy zaobserwowano zubożenie koncentratu w miedź (krzywe wzbogacania leżą poniżej linii „braku wzbogacania”). Najbardziej wyraźne i największe zubożenie koncentratu w miedź zanotowano dla testu w obecności najkrótszego spieniacza C_2E_2 .



Rysunek 1.

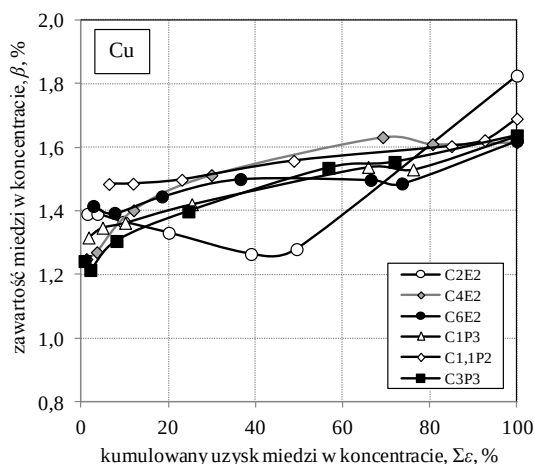
Krzywa wzbogacania Mayera w układzie wychód produktu-uzysk Cu w koncentracie dla wszystkich wykonanych testów flotacji



Rysunek 2.

Krzywa wzbogacania Fuerstenaua w układzie uzysk Cu w koncentracie-uzysk pozostałych składników w odpadzie dla wszystkich wykonanych testów flotacji

Zależności przedstawione na rys. 3 potwierdzają dane pokazane na rys. 1–2. Krzywe Halbicha wyraźnie pokazują, że zawartość miedzi w koncentraty po flotacji łupka jest niższa od zawartości tego metalu w nadawie i waha się w granicach od 1,2 do maksymalnie 1,6%, co potwierdza brak flotacji składników miedzionośnych do koncentratu (test ze spieniaczem C_4E_2), a także pozostawanie ich w znacznej części w odpadzie flotacyjnym (w testach z pozostałymi spieniaczami).



Rysunek 3.

Krzywa wzbogacania Halbicha w układzie uzysk Cu w koncentracie-zawartość Cu w koncentracie dla wszystkich wykonanych testów flotacji

WNIOSKI

W pracy zbadano wzbogacanie w miedź łupka miedzionośnego za pomocą bezkolektorowej flotacji w obecności sześciu wybranych spieniaczy z grupy związków alkilopoliglikolowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono brak, a nawet zubożenie koncentratów flotacyjnych w miedź w testach flotacji z wybranymi do badań spieniaczami. Największe zubożenie koncentratu flotacyjnego łupka w miedź zanotowano dla najkrótszego z analizowanych spieniaczy eteru monometylowego glikolu dietylenowego (C_2E_2). Otrzymane wyniki sugerują, że odczynnik ten mógłby pełnić rolę selektywnego spieniacza do procesu preflotacji, którego celem jest wyflotowanie z rudy miedzi nośników węgla organicznego, przy jak najniższych wskaźnikach wzbogacania dla składników miedzionośnych. Zagadnienie to wymagałoby dalszych badań.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej autorstwa Pauliny Kaczmarskiej pt. „Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od temperatury”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50182.

LITERATURA

- KUCHA, H., 2007, *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423,77-94.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007, *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.*, Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.), 463- 472.
- SZYSZKA D., SIWIAK M., KOWALCZUK P., 2014, *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójjpropylenoglikolowego*. W: Łupek miedzionośny, WGGG, PWR, Wrocław, 65-59.

- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK B., 2007, *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy*. W: Łupek miedzionośny, WGGG, PWr, Wrocław, 83-90.
- WÓJTOWICZ, J., 1974, *Kierunki doskonalenia procesów wzbogacania rud miedzi LGOM-u z uwzględnieniem specyfiki tych rud*, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Mechanicznej Kopaliny, Wrocław, Komitet Górnictwa PAN, 8,107,115.

Flotacja łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako spieniacza i olejów jako zbieraczy

Rafał Wićcewicz, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule opisano wyniki badań wpływu wybranych zbieraczy apolarnych na flotację łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako spieniacza. Jako kolektora użyto heptanu, toluenu oraz sulfolanu. Łupek miedzionośny ulegał flotacji w obecności samego spieniacza, a dodatek węglowodoru polepszał wyniki flotacji tylko nieznacznie.

WPROWADZENIE

Flotacja jest procesem przeprowadzanym w celu rozdzielania ziarn, które posiadają różną zdolność do powierzchniowego zwilżania wodą w obecności gazu. Flotacja, podobnie do innych procesów separacji, zależy od cech materiałowych nadawy, urządzenia flotacyjnego oraz sposobu jej prowadzenia. Głównym parametrem materiałowym jest hydrofobowość. Badania właściwości łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego wykazały, że jest on substancją naturalnie hydrofobową (Drzymala, 2014). Łupek miedzionośny, ulega łatwo flotacji w obecności samego spieniacza (Konieczny i inni, 2013), co wynika z jego hydrofobowego charakteru. W warunkach przemysłowych do flotacji polskiej rudy miedzi, która zawiera łupek, stosuje się jednak dodatkowo ksantogeniany jako substancje hydrofobizujące, z powodu obecności w rudzie siarczków.

Substancje hydrofobizujące, czyli kolektory, zwane także zbieraczami, stosowane są we flotacji w celu zwiększenia skuteczności oraz szybkości procesu. Jako kolektory stosuje się bardzo różne substancje. Na przykład reagenty apolarne są powszechnie stosowane jako kolektory przy flotacji węgla kamiennego, natomiast do flotacji rud siarczkowych najczęściej używa się substancje tiolowe (Drzymala, 2009). Istnieje szereg prac dotyczących flotacji rudy miedzi w obecności węglowodorów oraz spieniaczy (Bakalarz, 2012). Jednakże nie zdawano sobie sprawy z tego, że rudy te w znacznym stopniu ulegają wzbogacaniu flotacyjnemu w obecności już samych spieniaczy. Dlatego w tej pracy dokonano porównania flotacji łupka miedzionośnego w obecności samego spieniacza oraz po tym, jak dodano do układu flotacyjnego także zbieracz w postaci substancji apolarnej.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu mechanicznego Mechanobr, w celce o pojemności 0,25 dm³ (Wićcewicz, 2015). Zastosowaną nadawą była mieszanka łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, a dokładnie z ZG Rudna oraz ZG Polkowice-Sieroszowice o średniej zawartości

miedzi wynoszącej 6,7%. Pełną charakterystykę badanych łupków miedzionośnych przedstawiono w pracy Bakalarz (2014).

Początkowo łupek rozdrobniono ręcznie za pomocą kowadła i młotka do rozmiarów umożliwiających jej rozdrobnienie w kruszarce. Kolejnym etapem było rozdrabnianie łupka w kruszarce szczękowej. Następnie materiał kilkakrotnie przepuszczono przez dezintegrator palcowy i przesiewano na sicie 100 μm . Dzięki tym zabiegom uzyskano materiał o rozmiarze ziarn -100 μm , który używano w prowadzonych badaniach.

Stosowanymi odczynnikami chemicznymi były trzy substancje apolarne oraz spieniacz. Jako spieniacz zastosowano 0,2% (2,16 g/dm^3) roztwór wodny metyloizobutylo-karbinolu ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$). Jako kolektory użyto trzech reagentów o różnej budowie chemicznej, a każdy z nich był stosowany przy różnych jego stężeniach. Były to heptan (C_7H_{16}) z grupy alkanów w ilości (30 g/Mg, 50 g/Mg oraz 100 g/Mg), toluen (metylobenzen) (C_7H_8) z grupy węglowodorów aromatycznych w ilości (30 g/Mg, 100 g/Mg oraz 200 g/Mg), a także sulfolan (sulfon tetrametylowy) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$), heterocykliczny związek chemiczny z grupy sulfonów w ilości (200 g/Mg, 1000 g/Mg) oraz 1000 g/Mg.

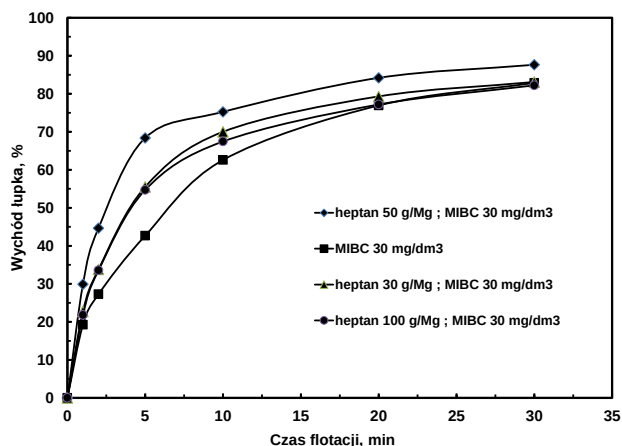
Wszystkie eksperymenty flotacyjne prowadzono w temperaturze pokojowej oraz przy naturalnym pH. Czas mieszania roztworu metyloizobutylokarbinolu MIBC z nadawą o masie 30 g wynosił 5 minut. Następnie do tak przygotowanej zawiesiny dodawano kolektor o odpowiednim stężeniu, po czym zawiesinę ponownie poddano mieszanii przez 4 minuty. Po tych czynnościach przechodzono do właściwej flotacji poprzez odkręcenie zaworu doprowadzającego powietrze do komory maszynki laboratoryjnej. Na powierzchni tworzyła się piana, która ręcznie zbierano do szklanych miseczek za pomocą zbieraka. Flotacja trwała 30 minut. W trakcie trwania każdej flotacji separowano sześć koncentratów flotacyjnych oraz odpad flotacyjny. Kolektor dodawany był jednorazowo przed początkiem flotacji, natomiast celkę maszynki flotacyjnej na bieżąco dopełniano wcześniej przygotowanym roztworem MIBC. Wszystkie uzyskane produkty wraz z odpadem poddano suszeniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 $^{\circ}\text{C}$ przez minimum 24 godziny. Po wysuszeniu materiał ważono, pakowano do woreczków foliowych oraz wykonywano obliczenia wychodów

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano informacje o kinetyce flotacji w postaci zależności wychodu łupka od czasu flotacji oraz wychodu po 30 minutach flotacji, który dzięki obserwowanemu plateau flotacji jest także maksymalnym wychodem łupka. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu dodatku zbieracza do bezkolektorowej jego flotacji za pomocą MIBC jako speniacza. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1-3. Rysunek 1. obrazuje kinetykę flotacji w obecności heptanu, rys. 2. w obecności toluenu, a rys. 3. w obecności sulfolanu.

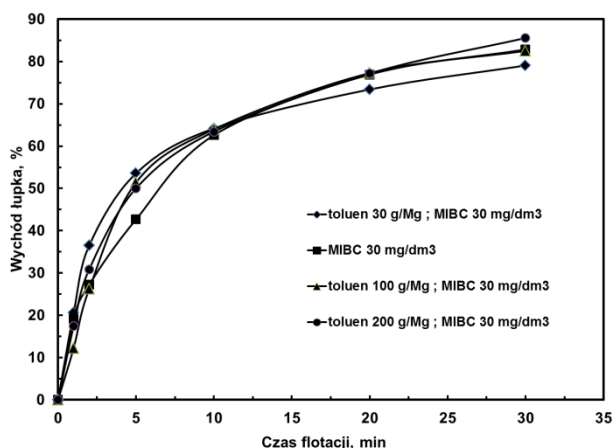
Na rysunkach przedstawiono zależności wychodu w funkcji czasu dla badanego stężenia odczynnika zbierającego. Otrzymane wyniki sugerują, że niezależnie od rodzaju oraz stężenia kolektora, wychód produktu pianowego zależy głównie od ilości speniacza użytego we flotacji. Każdy z badanych odczynników zbierających nie ma, lub ma niewielki wpływ, na wychód po 30 minutach flotacji. Na przykład we flotacji łupka z użyciem sulfolanu jako kolektora oraz MIBC w ilości 30 mg/dm^3 (rys. 3) wychód maksymalny przy użyciu samego odczynnika pianotwórczego wynosi 83% i nieznacznie różni się od wychodu flotacji, w której do takiej samej ilości MIBC dodano sulfolanu w ilości 200 g/Mg oraz 1000 g/Mg (87,7%). Natomiast przy zastosowaniu samego odczynnika zbierającego w ilości 1000 g/Mg flotacja przebiegała znacznie słabiej, gdyż wychód wyniósł tylko 64%.

Kolejnym wnioskiem, który można wysunąć na podstawie analizy wyników badań, jest poprawa szybkości flotacji wraz ze wzrostem stężenia odczynnika zbierającego do chwili osiągnięcia wartości granicznej stężenia, przy którym szybkość flotacji zaczyna maleć. W dwóch z trzech badanych przypadków zaobserwowano pewny ilościowy pułap stężenia odczynnika zbierającego przy, którym szybkość flotacji zaczyna spadać (rys. 1 oraz 2). Na podstawie wykonanych badań można przypuszczać, że w trzecim przypadku, to jest przy zastosowaniu sulfolanu, nie zaobserwowano tego zjawiska z powodu nie dotarcia do wartości granicznej stężenia lub z powodu wyjątkowego charakteru odczynnika (całkowita rozpuszczalność w wodzie), jakim jest sulfolan.



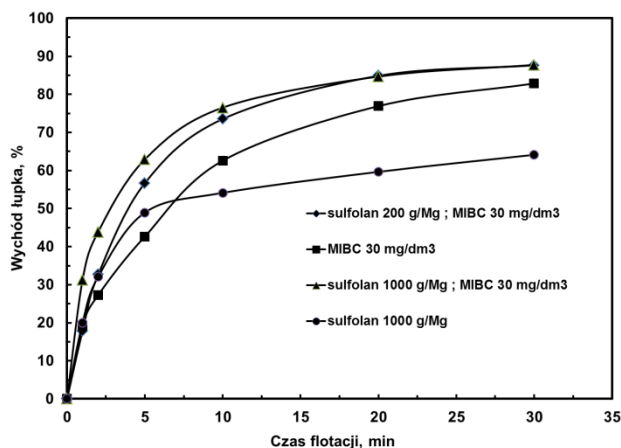
Rysunek 1.

Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności heptanu oraz MIBC



Rysunek 2.

Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności toluenu oraz MIBC



Rysunek 3.

Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności sulfolanu oraz MIBC

PODSUMOWANIE

W pracy badano wpływ substancji apolarnych jakimi są heptan, toluen oraz sulfolan, użytych jako speniacze, na flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko – Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że odczynniki apolarne, niezależnie od stężenia, nie poprawiają skuteczności flotacji, co do wartości jej wychodu. Obserwuje się jedynie niewielki wzrost szybkości flotacji wraz ze wzrostem stężenia zbieracza, aż do momentu osiągnięcia wartości granicznej, przy której szybkość procesu zaczyna spadać.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (R. Więcewicz) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2012. *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji mineralów siarczkowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PW, Wrocław, 2014, 13-18.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, wyd. 2. zm., Ofic. Wyd. PW, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PW, Wrocław, 2014, 77-82.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMINSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.

- WIĘCEWICZ R.P., 2015. *Flotacja łupka miedzionośnego olejami*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P.B., 2014. *Wielkość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.

Flotacja łupka miedzionośnego spieniaczem i ksantogenianami

Emil Jakub Hammoudeh, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano wpływ ksantogenianów jako zbieracza na flotację łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako spieniacza. Badany łupek, będący mieszaniną łupków pochodzących z ZG Rudna oraz ZG Polkowice, ulegał flotacji w obecności samego spieniacza, jak również po dodaniu różnych stężeń ksantogenianu. Badania wykazały ponadto, że istnieje pewien maksymalny pułap wychodu łupka, który niezależnie od stężenia ksantogenianu, nie można przekroczyć. Stwierdzono, że ksantogenian etylowy nie wpływa znacząco na kinetykę flotacji łupka procesu, natomiast istotne jest stężenie spieniacza.

WPROWADZENIE

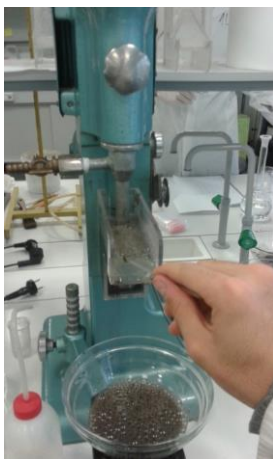
Łupki miedzionośne, poddane flotacji w wodzie destylowanej pęcherzykami powietrza, bez obecności odczynników flotacyjnych nie ulegają flotacji (Drzymala i Bigosiński, 1995). Sugeruje to, że łupek jest substancją hydrofilną. Jednakże badania wielu autorów wykazały, że łupek miedzionośny można skutecznie flotować w obecności samego spieniacza (Konieczny i inni, 2013) w tym z metyloizobutylokarbinolem (Szajowska i inni, 2015). Należy zatem sądzić, że przyczyną dobrej flotacji substancji w obecności jedynie spieniacza jest jej naturalna hydrofobowość, która przekłada się na flotację, lecz tylko pod warunkiem obecności w układzie spieniacza. W celu odpowiedzi na pytania dotyczące wpływ kolektora na flotację łupka w obecności spieniacza przeprowadzono jego testy w maszynie flotacyjnej Mechanobr dla zawiesin o stałym stężeniu MIBC dla trzech różnych ksantogenianów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupek miedzionośny pochodzący z ZG Rudna oraz ZG Polkowice – Sieroszowice o uśrednionej zawartości miedzi wynoszącej 6,7%. Pełna charakterystyka łupka miedzionośnego, nazwanych jako A oraz M, została przedstawiona w pracy Bakalarz (2014). Próbkę do badań została dwukrotnie rozdrobniona w kruszarce szczękowej, a następnie przepuszczona kilkakrotnie przez dezintegrator palcowy. W badaniu używano łupka o rozmiarze ziarn mniejszych niż 100 μm (Hammoudeh, 2015).

Do badań, jako spieniacz, zastosowano 0,2% (2,16 g/dm^3) roztwór wodny metyloizobutylokarbinolu ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, MIBC). Zbieraczami natomiast były ksantogeniany, należące do tiolowych odczynników flotacyjnych. Zastosowano trzy rodzaje ksantogenianów o różnych stężeniach, to jest ksantogenian etylowo–potasowy, KEX, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$, w ilości 30, 50 oraz 100 g/Mg oraz ksantogenian dodecylo–potasowy, KDX, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ w ilości 100 g/Mg , a także ksantogenian sodowo–amylowy, SAX, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCSSNa}$, w ilości 15 oraz 30 g/Mg . Eksperymenty flotacyjne przeprowadzono w maszynie laboratoryjnej typu mechanicznego Mechanobr, a objętość celki wynosiła 250 cm^3 . Wszystkie flotacje były przeprowadzone w temperaturze pokojowej i przy naturalnym pH. Po 5 minutach mieszania

ciała stałego o masie 30 g w obecności wodnego roztworu speniacza 30 mg/dm^3 dodawano odpowiedni zbieracz o określonej ilości wyrażonej w gramach na megagram (g/Mg) i dalej zawiesinę mieszano przez dwie minuty. Następnie otwierano zawór z dopływem powietrza do komory maszynki laboratoryjnej. Piana, która powstawała na powierzchni zawiesiny była zbierana ręcznie za pomocą zgarniaka przez 30 minut. Podczas flotacji niedobór roztworu wodnego regularnie uzupełniano roztworem wodnym MIBC w wodzie destylowanej. Zbieracz natomiast dodawano jednorazowo na początku flotacji. Wyflotowane ziarna stanowiła koncentrat flotacyjny, natomiast niewyflotowane ziarna, które pozostały w komorze flotacyjnej, stanowiły odpad. Na koniec wszystkie otrzymane produkty kierowano do suszarki laboratoryjnej, gdzie w temperaturze 105°C były suszone. Po wysuszeniu materiał ważono, pakowano do woreczków foliowych i wykonywano odpowiednie obliczenia.



Rysunek 1.

Flotacja łupka miedzionośnego przy użyciu samego speniacza MIBC



Rysunek 2.

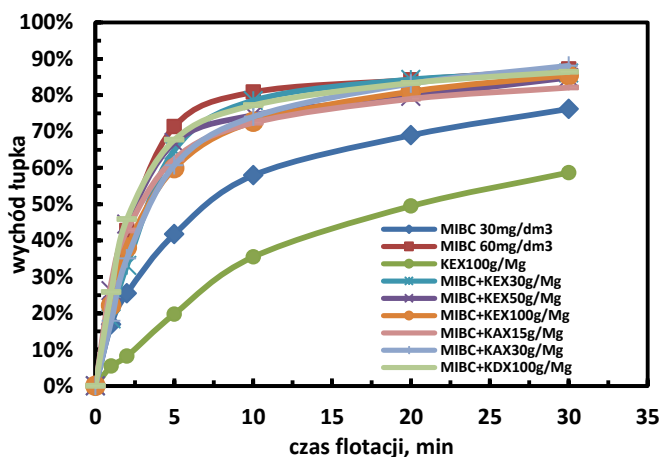
Produkty flotacji MIBC + KEX 30g/Mg (1, 2, 3, 4) po wysuszeniu

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Wykonane w pracy badania flotacyjne łupka miedzionośnego najpierw z samym MIBC, a następnie po dodaniu do niego odpowiedniej ilości zbieracza, miały na celu określenie jak stężenie zastosowanych odczynników zbierających wpływa na kinetykę flotacji.

Na rys. 3 ukazano zależności ilości zebranego materiału, czyli wychodu, w funkcji czasu, przy badanym stężeniu odczynnika zbierającego. Otrzymane wyniki sugerują, że wychód produktu pianowego zależy głównie od ilości odczynnika pianotwórczego użytego we flotacji. Można stwierdzić, że wychód łupka wzrasta wraz ze wzrostem stężenia MIBC (rys. 3). Natomiast wpływ rodzaju i stężenia kolektora ma mniejsze znaczenie. Można zauważyć, że wychody łupka nie różnią się zbytnio od siebie, gdy kolektor jest podawany w zwiększonym,

bądź zmniejszonym stężeniu przy równoczesnej obecności spieniacza o stałym stężeniu. Zatem istnieje swego rodzaju maksymalny pułap flotacji, którego nie można przekroczyć stosując stałą ilość spieniacza przy równoczesnym dodawaniu zmiennej ilości zbieracza. Przeprowadzona flotacja w obecności samego odczynnika zbierającego o stężeniu 100 g/Mg przyniosła słaby wychód łupka, co tylko potwierdza, że do skutecznej flotacji łupka niezbędne jest zastosowanie odczynników spieniających, a zupełnie w mniejszym stopniu zbieracza.



Rysunek 3.

Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności poszczególnych odczynników.
Stężenie MIBC w flotacji z ksantogenianami wynosiło 30 g/Mg

PODSUMOWANIE

W pracy zbadano wpływ stężenia ksantogenianów na proces flotacji łupka miedzionośnego wywodzącego się z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Wykazano, że uzysk łupka miedzionośnego przy stałym stężeniu spieniacza i różnym stężeniu zbieracza nie ulega istotnym zmianom. Ksantogeniany przyspieszają proces flotacji jeżeli spieniacza jest mało. Jeżeli jest wystarczająca ilość spieniacza to wpływ zbieracza na flotację jest niewielki. Współdziałanie spieniaczy i zbieraczy we flotacji polskich rud miedzi opisywał Lekki i Laskowski (1971).

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (E.J. Hammoudeh) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupki miedzionośne, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 2014, 13-18.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, wyd. 2. zm. Ofic. Wyd. PWR, Wrocław.

- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- HAMMOUDEH E.J., 2015. *Flotacja łupka miedzionośnego ksantogenianami*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMINSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.
- LEKKI J., ŁASKOWSKI J., 1971. *On the dynamic effect of frother-collector joint action in flotation*. Trans. IMM, 80, C174-C180
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75.
- SZAJOWSKA J., WEJMAN, K., KOWALCZUK, B.P., 2015. *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 91-97.
- SZYSZKA D., PĄZIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 103-106.
- WITECKI K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Wielkość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.

Flotacja łupka miedzionośnego za pomocą spieniaczy i ich mieszanin

Jakub Lasia, Monika Łakota, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Metyloizobutylokarbinol (MIBC), eter monoetylowo-dietylenoglikolowy (C_2E_2) i eter monobutylowo-dietylenoglikolowy (C_4E_2), oraz ich 1:1 mieszaniny, powodują flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że użycie 1:1 mieszaniny MIBC oraz C_2E_2 dostarcza mniejszych wychodów maksymalnych łupka, czyli wychodów otrzymanych po 30 minutach flotacji, niż wynika to z wartości teoretycznych, gdyby nie było efektów synergicznych ani antagonistycznych działania mieszaniny spieniaczy. Zatem mieszanie obu spieniaczy w proporcji jak 1:1 prowadzi do antagonistycznego efektu we flotacji łupka miedzionośnego. Przeciwny efekty, bo synergiczny, obserwowano w przypadku użycia mieszaniny MIBC oraz C_4E_2 .

WPROWADZENIE

Flotacja stosowana jest do rozdzielania substancji różniących się między sobą hydrofobowością, czyli zdolnością do powierzchniowego zwilżania wodą. Flotację prowadzi się za pomocą pęcherzyków gazowych, zwykle powietrza (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989; Drzymala, 2009). Pierwszym etapem badań flotacyjnych jest często poznanie właściwości składników mineralnych tworzących rudę. W przypadku polskich rud miedzi, jednym ze składników jest miedzionośny łupek bogaty w substancje organiczne (Konopacka i Zagożdżon, 2014). Jego hydrofobowość (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Drzymala, 2014) oraz flotowalność, zwłaszcza wyłącznie za pomocą spieniaczy (Witecki et al., 2014; Szyszka et al., 2014), są w dużym stopniu poznane, ale zagadnienie użycia mieszanych spieniaczy (Khoshdast, 2015; Finch i Elmahdy, 2013) do flotacji łupka oczekuje na głębsze rozważenie. Użycie mieszaniny spieniaczy, zamiast jednego, stwarza możliwość znalezienia pary spieniaczy, które będą wywoływać lepszą flotację niż każdy z nich osobno. Dlatego celem tej pracy jest określenie flotacji łupka miedzionośnego w obecności dwóch spieniaczy użytych osobno oraz w postaci mieszaniny. Użyte spieniacze to metyloizobutylokarbinol (MIBC) oraz etery etylenowe w postaci monoetylowoglikolodietylenowy (C_2E_2).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupek miedzionośny będący mieszaniną łupka dolomitycznego i tak zwanego smołącego, pobranych z kopalni Polkowice-Sieroszowice w dniu 18.07.2014 (Lasia, 2014). Próbkę 930 gramów łupka, będącą w postaci bryłek, skruszono wielokrotnie w kruszarce szczękowej i dezintegratorze palcowym, a otrzymany materiał przesiano przez sito o rozmiarze oczek wynoszącym 125 μm . W ten sposób otrzymano 630 g ziarn o rozmiarze ziarn mniejszym niż 125 μm . W badaniach, jako spieniaczy, użyto metyloizobutylokarbinol (MIBC),

eter monoetylowo-dietylenoglikolowy (C_2E_2) oraz eteru monobutyłowo-dietylenoglikolowy (C_4E_2). Przy wyborze tych spieniaczy flotacyjnych kierowano się ich podobną masą molową. Metyloizobutylokarbinol (MIBC, $C_6H_{14}O$) jest jednym z częściej stosowanych odczynników we flotacji. Masa molowa tej bezbarwnej cieczy wynosi 102 g/mol, a gęstość w temperaturze 20 °C 0,802 g/cm³. Sporządzenie 100 cm³ 0,1% (wagowo) roztworu wymagało dodanie 0,125 cm³ MIBC i 99,875 cm³ wody destylowanej. Drugim użytym speniaczem był eter monometyłowy glikolu dietylenowego (C_2E_2 , $C_2H_5O(C_2H_4O)_2H$). Jego masa molowa jest równa 134 g/mol, natomiast jego gęstość w temperaturze 20 °C wynosiła 0,99 g/cm³. Do sporządzenia 100 cm³ 0,1% (wagowo) roztworu użyto 0,1 cm³ C_2E_2 i 99,9 cm³ wody destylowanej, gdyż gęstość MIBC w zaokrągleniu wynosi 1 g/cm³. Podobnie postępowano z eterem butyloowo-dwuetilenoglikolowy, C_4E_2 , $C_8H_{18}O_3$, którego masa molowa wynosi 162,23 g/mol. Metyloizobutylokarbinol, MIBC, $C_6H_{14}O$, masa molowa 102,18 g/mol. Pobrano 0,130 cm³ spieniacza, a następnie dodano 99,87 cm³ wody destylowanej i uzyskano 0,1% roztwór potrzebny do przeprowadzenia flotacji.

Do celki flotacyjnej o pojemności 250 cm³ wsypano 70 g łupka. Następnie zawieszając mieszaną w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr, dolewając roztwory wodne spieniaczy w ilości, w zależności od flotacji, odpowiednio 50 g/Mg, 100 g/Mg lub 200 g/Mg. Całość mieszaną przez 1 minutę, po czym, w celu wytworzenia piany, otwierano zawór doprowadzający powietrze do komory. Produkty flotacji były zbierane przez 30 minut specjalnym zgarniakiem do szklanych naczyń, zmieniając naczynia kolejno po upływie 2, 5, 8, 15 oraz 30 minutach flotacji. Przeprowadzono łącznie dziewięć flotacji, to jest po trzy z MIBC i C_2E_2 przy kolejnych stężeniach (50 g/Mg, 100 g/Mg i 200 g/Mg) oraz trzy z mieszaniną spieniaczy zmieszanych w stosunku 50:50, czyli 1:1, stosując ich całkowite stężenie również 50 g/Mg, 100 g/Mg i 200 g/Mg. Po zakończeniu flotacji wszystkie koncentraty i odpady zostały wysuszone w suszarce. Badania zakończono na określeniu mas, czyli wychodów poszczególnych produktów flotacji poprzez ich ważenie.

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Otrzymane w postaci wychodów poszczególnych produktów flotacji wyniki badań dla MIBC zamieszczono w tabeli 1, dla C_2E_2 w tabeli 2, a dla mieszanin 1:1 MIBC oraz C_2E_2 w tabeli 3.

Na podstawie otrzymanych wyników badań laboratoryjnych można stwierdzić, że łupek flotował inaczej z każdym z użytych spieniaczy bądź ich mieszaniną. Dla MIBC o stężeniu 50 g/Mg mamy do czynienia ze słabą flotacją. Przy wzroście stężenia MIBC do 100 g/Mg i 200 g/Mg uzyskane wychody maksymalne, czyli po 30 minutach flotacji, składnika użytecznego mają wyższe wartości, sięgające prawie 75%. W przypadku flotacji łupka za pomocą odczynnika pianotwórczego C_2E_2 , przy każdym użytym stężeniu wartości wychodów maksymalnych oscylują w okolicach 90%. Przy zastosowaniu mieszaniny MIBC z C_2E_2 o stężeniu 50 g/Mg i zmieszanych w stosunku 50:50, wychód skumulowany wynosił 42%. Przy wzroście stężenia do 100 g/Mg, przy takim samym stosunku 50:50, wartość wychodu wynosiła 62%. Ostatnia flotacja łupka o najwyższym stężeniu mieszaniny, czyli 200 g/Mg, osiągała wychód wynoszący 74%.

Uzyskane wyniki flotacji przy użyciu MIBC i C_2E_2 porównano na rys. 1 w oparciu o ich wychody maksymalne, czyli po 30 minutach flotacji. Rysunek 1 jest pomocny do stwierdzenia, czy użycie mieszaniny spieniaczy polepsza czy też pogarsza flotację, niż gdyby stosowano wyłącznie jeden speniacz. Polepszenie flotacji można nazwać efektem synergicznym a pogorszenie efektem antagonistycznym stosowania mieszaniny spieniaczy we flotacji.

W badanym w tej pracy układzie z użyciem MIBC oraz C_2E_2 jako spieniaczy spodziewane wychody po 30 minutach flotacji wynoszą, zgodnie z rys. 1, odpowiednio 64, 74 i 83% dla sumarycznego zużycia spieniaczy wynoszącego 50 g/Mg, 100 g/Mg i 200 g/Mg, a rzeczywiste wychody maksymalne wynoszą 42, 62 oraz 74 %. Teoretyczne wartości wychodów maksymalnych dla mieszaniny jak 1:1 MIBC oraz C_2E_2 odczytano ze środka prostej łączącej wychody maksymalne dla spieniaczy stosowanych osobno przy danym stężeniu spieniacza. Prosta ta charakteryzuje proces flotacji, w trakcie którego dla mieszaniny badanych spieniaczy nie dochodzi ani do efektu synergizmu, czyli względnego wzrostu flotacji, ani efektu antagonistycznego, czyli redukcji względnego wychodu flotacji. Jeżeli wychód maksymalny flotacji dla mieszaniny 1:1 spieniaczy dla danego stężenia znajduje się nad prostą, wtedy mamy do czynienia z synergizmem. Analogicznie, w sytuacji odwrotnej, wychód znajdujący się poniżej prostej świadczy o antagonizmie zmieszanych spieniaczy we flotacji.

Porównując otrzymane punkty, opisujące wyniki flotacji za pomocą mieszaniny, z punktami teoretycznych wychodów znajdujących się na prostej, w każdym przypadku mamy do czynienia antagonistycznym efektem działaniem mieszaniny 1:1 spieniaczy, czyli pogorszeniem flotacji.

Wyniki badań z udziałem MIBC oraz C_4E_2 przedstawiono na rys 2. Z rysunku 2 wynika, że w przypadku mieszaniny MIBC i C_4E_2 mamy do czynienia z efektem synergicznym.

Tabela 1.
Wychody łupka miedzionośnego flotowanego w obecności MIBC

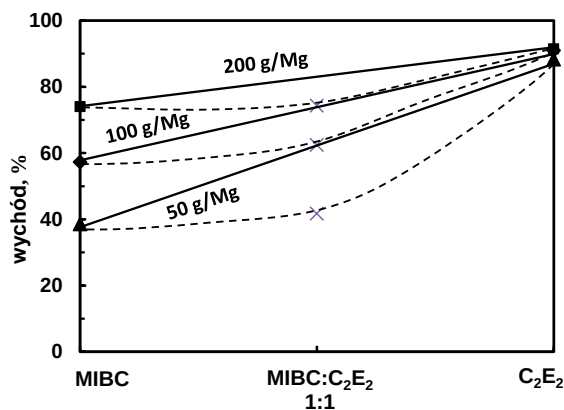
Nazwa produktu	Czas	Czas flotacji	50g/Mg	100g/Mg	200 g/Mg
	[min]	[min]	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$
Koncentrat 1	2	2	3,86	4,14	10,43
Koncentrat 2	5	7	8,00	20,00	22,14
Koncentrat 3	8	15	15,86	34,29	44,00
Koncentrat 4	15	30	38,57	57,29	74,00
Nadawa			100,00	100,00	100,00

Tabela 2.
Wyniki flotacji łupka w obecności C_2E_2

Nazwa produktu	Czas	Czas flotacji	50g/Mg	100g/Mg	200 g/Mg
	[min]	[min]	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$
Koncentrat 1	2	2	16,14	17,71	19,57
Koncentrat 2	5	7	48,14	49,85	52,00
Koncentrat 3	8	15	73,43	79,14	81,43
Koncentrat 4	15	30	88,29	91,00	91,43
Nadawa			100,00	100,00	100,00

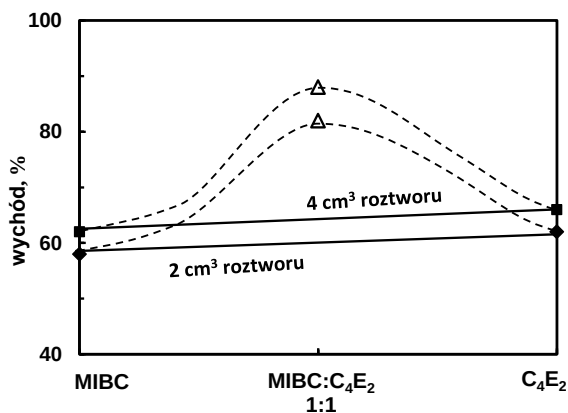
Tabela 3.
Wyniki flotacji łupka z MIBC i C_2E_2 o stężeniu 50 g/Mg

Nazwa produktu	Czas	Czas flotacji	50g/Mg	100g/Mg	200 g/Mg
	[min]	[min]	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$
Koncentrat 1	2	2	5,86	8,00	9,57
Koncentrat 2	5	7	13,72	22,86	24,00
Koncentrat 3	8	15	26,58	40,72	44,71
Koncentrat 4	15	30	41,72	62,43	74,28
Nadawa			100,00	100,00	100,00



Rysunek 1.

Zestawienie wychodów maksymalnych (po 30 minutach flotacji) łupka przy użyciu MIBC oraz C₂E₂ i ich mieszanin 1:1 o stężeniach spieniacza wynoszących 50, 100 i 200 g/Mg. Z rysunku wynika antagonistyczny efekt mieszania użytych spieniaczy zmieszanych w proporcji 1:1 dla trzech stosowanych dawek zmieszanych spieniaczy



Rysunek 2.

Porównanie wyników flotacji łupka miedzionośnego spieniaczami MIBC i C₄E₂ oraz ich 1:1 mieszaninami. Linia dolna przerywana i ciągła przy użyciu 2 cm³ 0,1% (30 g/Mg) spieniacza, linia górna przerywana i ciągła przy użyciu 4 cm³ 0,1% (60 g/Mg). Linia ciągła dla spodziewanych wartości wychodu a linia przerywana dla eksperymentalnych wartości wychodu łupka. Z rysunku wynika synergiczny efekt mieszania użytych spieniaczy zmieszanych w proporcji 1:1 dla dwóch stosowanych dawek zmieszanych spieniaczy

PODSUMOWANIE

Z zaprezentowanych badań wynika, że użycie mieszaniny 1:1 MIBC oraz C₂E₂, które wykorzystano jako spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego, pogorsza wydobywalności maksymalne flotacji otrzymane po 30 minutach procesu, rozpatrywane w stosunku do teoretycznych wychodów, gdyby nie było efektów synergicznych ani antagonistycznych

działania mieszaniny spieniaczy. Zatem użycie spieniaczy w postaci metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru monoetylowo-dietylenoglikolowego (C_2E_2), zmieszanych w proporcji jak 1:1, prowadzi do efektu antagonistycznego flotacji łupka miedzionośnego. Przeciwny efekty, ponieważ synergiczny obserwowano w przypadku użycia mieszaniny MIBC oraz C_4E_2 .

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierskie prace dyplomowe M. Łakoty i J. Lasi oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki
- FINCH J.A., ELMAHDY A. M., 2013. *Effect of frother blends on hydrodynamic properties*. International Journal of Mineral Processing 123, 60–63.
- KHOSHDAST H., MIRSEKARI S., ZAHAB-NAZOURI A., 2015. *A model for predicting dynamic frothability index value for dual-frother blends*, Journal of Mining and Environment, Vol. 6, No.1, 2015, 119-124.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDZON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12.
- LASIA J., 2015, *Flotacja łupka miedzionośnego za pomocą mieszaniny spieniaczy*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- LASKOWSKI J.S., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- ŁAKOTA M., 2015. *Synergizm działania spieniaczy we flotacji łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- SZYSZKA D., PAŹIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 103-106
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZYK P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.

Wpływ mieszanych spieniaczy na flotację łupka miedzionośnego

Paulina M. Pązik, Jan Drzymała, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, paulina.pazik@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego poddany był flotacji w obecności dwóch spieniaczy metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru butylowo-trójkpropylenoglikowego (C_4P_3) oraz ich mieszanek w stosunku MIBC: C_4P_3 1:9, 5:5 i 9:1. Wykazano, że wykorzystanie mieszanek spieniaczy nieznacznie poprawia wychód łupka (około 6%), w porównaniu z wynikami flotacji czystymi spieniaczami. Najlepszy wynik flotacji osiągnięto dla mieszaniny MIBC i C_4P_3 , 9:1 i wyniósł on 91% maksymalnego wychodu łupka miedzionośnego. Zatem zaobserwowano efekt synergiczny flotacji dzięki zastosowaniu mieszanych spieniaczy w postaci MIBC i C_4P_3 .

WSTĘP

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych form wzbogacania surowców mineralnych jest flotacja. Wpływ spieniaczy na flotację łupka miedzionośnego został już szeroko zbadany i opisany w pierwszej części monografii Łupek Miedzionośny (2014). W tej monografii badano różne spieniacze flotacyjne (MIBC, n-oktanol, butanol, C_2E_2 , C_4E_1 , C_4E_2 , C_4E_3 , C_4P_3 , $C_{16}E_{20}$) i ich wpływ na właściwości i flotację łupka (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Peng i Drzymała, 2014a; Szyszka i inni, 2014; Peng i Drzymała, 2014b; Drzymała, 2014; Witecki i inni, 2014; Szajowska i inni, 2014; Cichański i Drzymała, 2014; Szyszka i inni, 2014).

Mieszanie spieniaczy i ich oddziaływanie na proces było już wielokrotnie badane z różnym efektem. Celem takich badań jest sprawdzenie czy mieszanek spieniaczy może przynieść lepsze efekty w procesie flotacji niż zastosowanie tych samych spieniaczy osobno. Laskowski i in. (2003) oceniał właściwości mieszanych spieniaczy składających się z metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i glikoli polipropylenowych. Podstawą oceny ich działania były pomiary wielkości pęcherzyków gazowych i dynamicznego wskaźnika pienienia (DFI). Badania wykazywały, że dodanie niewielkiej ilości poliglikoli do MIBC zdominowały właściwości całej mieszanki (Laskowski i inni, 2003). Elmahdy i Finch (2009) badali wpływ mieszanek spieniaczy (poliglikoli z alkoholami) na rozmiar pęcherzyków gazowych, wielkość przepływu powietrza i wysokość piany. Według ich badań wielkość pęcherzyków została znacznie zredukowana stosując mieszanekę w porównaniu do wielkości pęcherzyków przy zastosowaniu czystych spieniaczy (Elmahdy i Finch, 2009). Tan i inni (2005) odkryli synergizm połączenia glikoli polipropylenowych z MIBC. Według ich badań mieszanie spieniaczy skutkowało lepszymi właściwościami pieniącymi niż czystych spieniaczy (Tan i inni, 2005). Shobhana i inni (2014) badali wpływ mieszanek spieniaczy na flotację węgla. Połączenie glikoli polietylenowych z MIBC skutkowało spadkiem napięcia powierzchniowego w układzie. Najlepsze wyniki otrzymano dla mieszaniny MIBC:glikol 90:10. Według nich dodatek 10% glikolu do mieszanki poprawiło zdolności spieniające MIBC jak i selektywność samego glikolu (Shobhana i inni, 2014). Ten sam efekt synergizmu uzyskano w badaniach

Ngoroma i in. (2013) nad mieszankami spieniaczy przy flotacji platynowców. Do eksperymentów zastosowano poliglikole i alkohole. Wyniki flotacji także wskazywały, że najlepsze efekty uzyskano stosując mieszanki 80:20 i 20:80, czyli mieszanki w których dodano niewielkie ilości drugiego spieniacza.

Celem tej pracy było zbadanie wpływu mieszania metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru butylowo-trójpropylenoglikowego (C_4P_3) we flotacji naturalnie hydrofobowego łupka miedzionośnego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego z ZG Polkowice-Sieroszowice. Badany materiał zawierał 7,11% miedzi i 8,26% węgla organicznego (Bakalarz, 2014). Łupek miedzionośny poddany był kruszeniu w kruszarce szczękowej, a następnie w dezintegratorze palcowym. Do flotacji wykorzystano łupek o rozmiarze ziaren mniejszych niż 200 μm . Rozdrobniony materiał flotowano w maszynce mechanicznej typu Mechanobr. Eksperymenty przeprowadzano w celce flotacyjnej o pojemności 250 cm^3 przy stałych obrotach wirnika wynoszących 2680 obrotów/min i przepływie powietrza 40-50 dm^3/h . Flotacje dla danej mieszanki były przeprowadzone dwukrotnie. Natomiast wyniki zostały uśrednione. Otrzymywane produkty były suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 $^{\circ}C$.

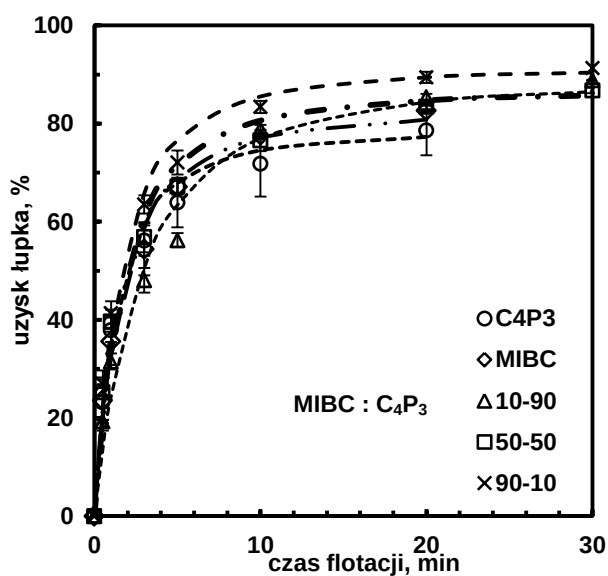
Jako spieniacze do badań stosowano metyloizobutylokarbinol (MIBC) oraz eter butylowo-trójpropylenoglikowy (C_4P_3) o stężeniach odpowiednio 0,13 g/dm^3 i 0,028 g/dm^3 . Charakterystyka wybranych spieniaczy została przedstawiona w tabeli 1. Mieszanki przygotowywano w proporcjach 1:9, 5:5 i 9:1 (MIBC: C_4P_3).

Tabela 1.
Charakterystyka wybranych spieniaczy

Właściwości	MIBC	C_4P_3
Formuła	$(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$	$CH_3(CH_2)_3O(C_3H_6O)_2C_3H_6OH$
Wzór chemiczny	$C_6H_{14}O$	$C_{13}H_{28}O_4$
Stężenie, g/dm^3	0,13	0,28
Gęstość, g/cm^3	0,802	0,932
Masa molowa, g/mol	102,17	248,36

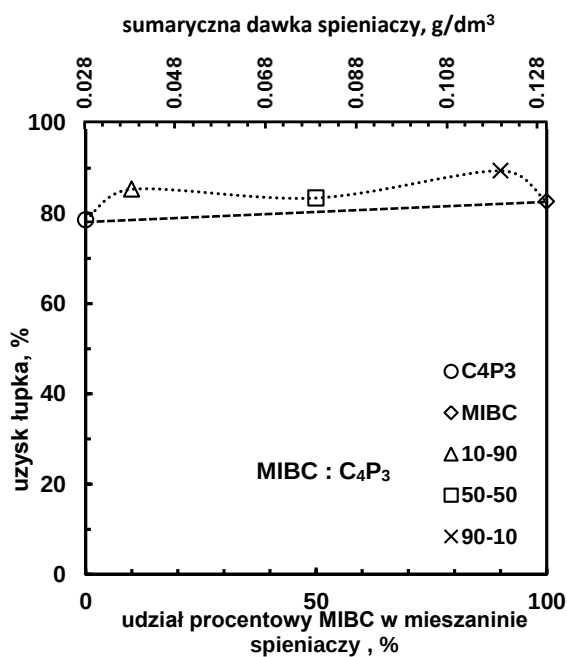
WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Na rysunku 1. przedstawiono wykres kinetyki flotacji dla łupka miedzionośnego w obecności czystych i mieszanych spieniaczy opisano równaniem kinetyki rzędu 3/2. Flotacja z użyciem 10% MIBC i 90% C_4P_3 w mieszaninie zachodzi początkowo wolniej od flotacji w obecności samych spieniaczy i mieszanek w innych proporcjach. Reszta flotacji przebiega w podobnym tempie. Maksymalne wychody wahały się w zakresie od 78 do 92%. Flotacje z wykorzystaniem spieniaczy MIBC i C_4P_3 prowadzono przez 20 min, otrzymując maksymalny wychód odpowiednio 83 i 79%. Mieszanki tych spieniaczy flotowano przez 30 min, a maksymalne wychody wyniosły w przypadku 1:9 (MIBC: C_4P_3) 89%, 5:5 wyniósł 87% i 9:1 osiągnął 91%. Dla porównania w 20 min flotacji łupka miedzionośnego w obecności mieszanek otrzymano wychody 1:9 85%, 5:5 83% oraz dla 9:1 89%. Wyniki przedstawione na rys. 1. wskazują, że najlepszy rezultat uzyskano we flotacji dla mieszaniny spieniaczy w stosunku 9:1 (MIBC: C_4P_3), czyli z niewielkim dodatkiem drugiego spieniacza.



Rysunek 1.

Wykres kinetyki łupka miedzionośnego w funkcji czasu dla badanych speniaczy i ich mieszanek (gdzie pierwsza liczba w mieszance to procentowa zawartość MIBC, a druga C_4P_3).



Rysunek 2.

Wykres maksymalnego wychodu łupka miedzionośnego od stężenia speniacza, czas flotacji 20 min (gdzie pierwsza liczba w mieszance to procentowa zawartość MIBC, a druga C_4P_3).

Na rysunku 2. porównano efekt działania mieszanek spieniaczy po 20 min flotacji. Nachylna linia prosta łącząca wychody dla czystego MIBC i czystego C_4P_3 wskazuje spodziewane wyniki flotacji gdy nie istnieją żadne synergiczne czy antagonistyczne efekty ich stosowania we flotacji. Jeśli punkty pomiarowe wychodów flotacji nie leżą na tej prostej, wówczas wskazuje to na działanie synergiczne (usprawniające) lub antagoniczne (pogarszające) badanych mieszanek. Otrzymane wyniki wskazują, że zbadane mieszanki spieniaczy polepszyły wyniki flotacji łupka miedzionośnego średnio o około 6% we flotacji MIBC: C_4P_3 9:1. Obserwowany efekt synergiczny nie zależy od użytego sposobu wyrażania stężeń spieniaczy. Podobne wyniki synergizmu zaobserwowano dla mieszaniny spieniaczy MIBC i eteru monoetylowo-dietylenoglikolowego (C_4E_2), a efekty antagonistyczne dla mieszanin MIBC i eteru butylowo-dwuetilenoglikolowego (C_2E_2) (Lasia i inni, 2016) oraz dla mieszanek alfa-tepineolu i soli NaCl (Bajek i inni, 2016).

WNIOSKI

Otrzymane wyniki wskazują, że połączenie takich odczynników spieniających metyloizobutylokarbinol z eterem butylowo-trójpropylenoglikowym nieznacznie poprawiły otrzymane wyniki flotacji o średnio 6%. Najlepszy rezultat osiągnięto przy zastosowaniu mieszanki 90% poliglikolu z dodatkiem 10% alkoholu MIBC gdyż maksymalny wychód wyniósł $91 \pm 1\%$. Z wyników flotacji można zaobserwować, że mieszaniny spieniaczy wykazały nieznaczny efekt synergiczny.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BAJEK K., RATAJCZAK T., 2016. *Wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 188-191.
- BAKALARZ, A. 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicka-Głogowskiego okręgu miedzionośnego*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13-18
- BEDNAREK P., KOWALCZYK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 51-55
- CICHAŃSKI J., DRZYMAŁA J., 2014. *Flotacja łupka miedziożowego w obecności gamma-walerolaktonu jako spieniacza*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 99-102
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82
- ELMAHDY, A.M., FINCH, J.A., 2009. *Effect of frother blends on hydrodynamic properties in Advances in Mineral Science*. 7th UBC-McGill-UA International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing, 23-26, 125-134.
- KLIMPEL, R.R., 1991. *Some industrial implications of changing frother chemical structure*. Int. J. Miner. Process. 33 (1-4), 369.
- LASIA J., ŁAKOTA M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego za pomocą spieniaczy i ich mieszanin*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 170-174.

- LASKOWSKI, J.S., TLHONE, T., WILLIAMS, P., DING, K., 2003. *Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers*, International Journal of Mineral Processing 72, 289–299.
- NGOROMA F., WIESE J., FRANZIDIS J.P., 2013. *The effect of frother blends on the flotation performance of selected PGM bearing ores*, Minerals Engineering 46–47, 76–82.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014a. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014b. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 71-76
- RAO S., LEJA J., 2004. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Second Edition, Volum 2, Reagents and Mechanisms, New York
- SHOBHANA D., SANTOSH P., RATNAKAR S., 2014. *Study of interactions of frother blends and its effect on coal flotation*, Powder Technology 260, 78–83
- SZAJOWSKA J., WEJMAN K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 91-98
- SZYSZKA D., PAZIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 103-106
- SZYSZKA D., SIWIAK M., KOWALCZUK P.B., 2014. *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C₄P₃)*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 65-70
- TAN S. N., PUGH R.J., FORNASIERO D., SEDEV R., RALSTON J., 2005. *Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures*, Minerals Engineering 18, 179–188
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 83-90

Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody

Agnieszka Skowrońska, Jan Drzymała

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy opisano flotację łupka miedzionośnego prowadzoną w wodnych roztworach elektrolitów pełniących rolę speniaczy. Stosowane elektrolity zmieniały napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, przy czym NaCl je podwyższał, HCl nie zmieniał, a CH_3COOH je obniżał. Jednakże flotacja łupka z tymi elektrolitami zachodziła podobnie z dużym, powyżej 90%, wychodem maksymalnym. Sugeruje to, że napięcie powierzchniowe w badanych zakresach stężeń elektrolitów nie wpływa na flotację łupka..

WPROWADZENIE

Flotacja to metoda wzbogacania służąca do rozdziału ziarn mineralnych, które różnią się hydrofobowością, czyli zdolnością do niepełnego powierzchniowego zwilżania wodą w obecności gazu (Drzymała, 2009). Flotacja polega na łączeniu się ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza w rezultacie czego otrzymujemy agregat ziarno-pęcherzyk gazowy. Agregaty ziarno-pęcherzyk powietrza mające gęstość mniejszą od roztworu wodnego, w którym prowadzona jest flotacja, wynoszone są ku górze co nazywane jest flotacją. Ziarna hydrofilne nie łączą się z pęcherzykiem gazowym, w wyniku czego opadają na dno zbiornika wodnego (Laskowski, 1989). O hydrofobowości ciał decyduje szereg czynników, w tym napięcie powierzchniowe wody. Zwykle znaczne obniżanie napięcia powierzchniowego roztworu wodnego powoduje pogorszenie flotacji, co znana jest jako gamma-flotacja (Drzymała, 2009). Z kolei nieznaczne obniżanie napięcia powierzchniowego roztworu wodnego speniaczami zwykle polepsza flotację (Kowalczuk i inni, 2015) z wyjątkiem bardzo hydrofobowych jak PTFE, którego kąt zwilżania jest wyższy od 90° (Zawała et al., 2016). Dlatego celem tej pracy było sprawdzenie, jaki wpływ na flotację łupka miedzionośnego mają elektrolity, które mogą zarówno podwyższać jak i obniżać napięcie powierzchniowe wody (Ratajczak i Drzymała, 2003), gdyż zmiana napięcia powierzchniowego zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej oraz jego stężenia w roztworze (Pigoń i Rózewicz, 1980).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Etapem początkowym badań laboratoryjnych było skruszenie łupka miedzionośnego dostarczonego przez KGHM z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Łupek miedzionośny pochodzący z LGOM-u został szczegółowo scharakteryzowany jako tzw. łupek smolący (Konopacka, Zagożdżon, 2014). W celu otrzymania łupka w postaci rozdrobnionej rudę kilkakrotnie kruszono w dezintegratorze, a następnie przesiewano na ręcznych sitach o wielkości oczek równych 0,1 mm, aby uzyskać frakcję wymaganą do procesu flotacyjnego tj.

< 0,1 mm. Na każde badanie zużyto 36 g łupka miedzionośnego, a do wszystkich wykonanych flotacji zużyto ok. 360 g Rudy.

Badania przeprowadzono przy użyciu maszynki flotacyjnej Mechanobr wyposażonej w celkę flotacyjną o pojemności 300 cm³. Przeprowadzono łącznie 10 eksperymentów: po 3 testy dla każdego elektrolitu przy różnym ich stężeniu. Dziesiątą flotacją było powtórzone badanie dla roztworu soli kuchennej o stężeniu 1 mol/dm³. Flotacje prowadziło 30 minut zbierając kolejno koncentrat i 4 produkty pośrednie po czasie 30 s, 2 min, 5 min, 10 min oraz 30 minutach flotacji. Pozostałość po flotacji stanowiła odpad. Przed suszeniem produktów, ze względu na duże stężenia roztworów, każdy produkt odwadniano i przemywano za pomocą lejka Büchnera. W czasie flotacji utrzymywano stałą objętość roztworu flotacyjnego oraz stałe stężenie użytych elektrolitów.

Do badań użyto trzech substancji, którymi były sól kuchenna NaCl, kwas octowy CH₃COOH oraz kwas solny HCl. Substancje, odpowiednio zwiększają, zmniejszają i nie zmieniają napięcia powierzchniowego wody, co przedstawia tabela 1. Ze względu na to, że łupki miedzionośne nie flotały w samej wodzie (Drzymała, 2014), użyte elektrolity spełniały funkcję spieniacza.

Tabela 1.
Zmiana napięcia powierzchniowego od stężenia wybranych substancji
w temperaturze 21 °C. Napięcie powierzchniowe czystej wody wynosi 72,8 mN/m.
Źródło danych: Praca zbiorowa (1974)

Sól kuchenna NaCl						
Stężenie molowe	M	mol/dm ³	0,5	1	1,5	2
Napięcie powierzchniowe	σ	mN/m	73,57	74,39	74,53	74,67
Kwas solny HCl						
Stężenie molowe	M	mol/dm ³	1	1,5	2	4
Napięcie powierzchniowe	σ	mN/m	72,47	72,37	72,27	71,9
Kwas octowy CH ₃ COOH (80%)						
Stężenie procentowe	%	%	1	5	10	
Napięcie powierzchniowe	σ	mN/m	67,98	60,11	54,56	

Flotacje w roztworach soli kuchennej wykonano przy stężeniach 0,5, 1 oraz 1,5 mol/dm³. Obliczono, że do uzyskania takich roztworów o objętości 1,2 dm³ dla roztworu 0,5 mol/dm³, należy dodać 35,4 g soli, dla roztworu 1 molowego o objętości równej 1,3 dm³ należy dodać 76,7 g NaCl, natomiast dla sporządzenia roztworu 1,5 molowego rozpuszczono 141,6 g soli kuchennej w objętości 1,6 dm³ wody. Łącznie zużyto 330,4 g soli, ponieważ jedną z flotacji soli powtórzono.

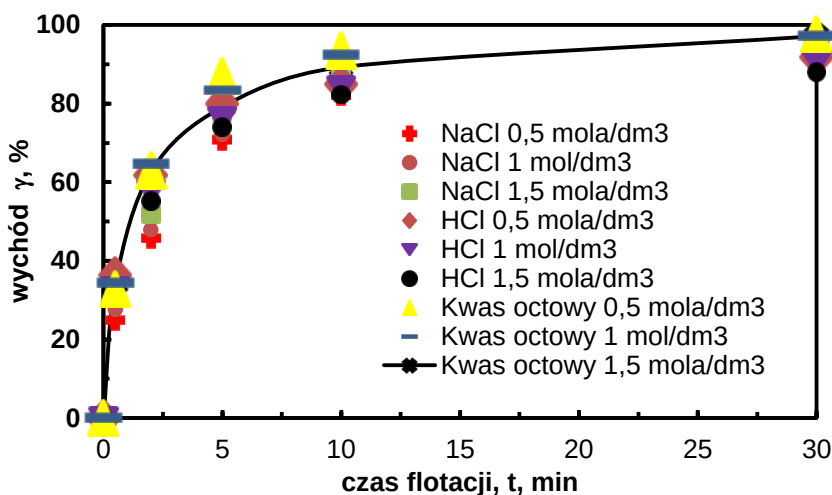
Flotacje w roztworach kwasu solnego 37% również wykonano przy stężeniach 0,5, 1 oraz 1,5 mol/dm³. Stężenie kwasu solnego wynosiło 37 %, więc do każdego roztworu zużyto kolejno 42,6, 85,3 oraz 127,9 cm³ na 1 dm³ wody. Łącznie zużyto ok. 255,8 cm³ kwasu solnego 37%.

Flotacje w roztworach kwasu octowego, który był 80%, zostały przeprowadzone przy takich samych stężeniach, jak w przypadku poprzednich substancji. Dla sporządzenia roztworu o stężeniu 0,5 mola/dm³ potrzebowano 78,6 cm³ (2 dm³ roztworu). Roztwór 1 molowy uzyskano w wyniku połączenia 1,5 dm³ wody oraz 118,1 cm³ kwasu, a 1,5 molowy w wyniku połączenia 1,2 dm³ wody i 141,6 cm³ kwasu octowego. Łącznie zużyto 338,3 g kwasu octowego 80%.

WYNIKI I Dyskusja badań

Na podstawie otrzymanych wyników badań, sporządzono krzywe przedstawiające zmianę wychodu łupka od czasu flotacji, czyli w postaci krzywych kinetyki flotacji. Kinetyki flotacji dla roztworów wodnych NaCl, HCl oraz CH_3COOH przedstawiono na rys. 1.

Z rysunku 1 wynika, że wszystkie flotacje są podobne. Oznacza to, że rodzaj zmiany napięcia powierzchniowego wody powodowanej użytymi w tej pracy elektrolitami, to jest NaCl, HCl i CH_3COOH nie wpływa na flotację badanego łupka miedzionośnego. Ponadto w czasie flotacji odnotowano następujące dwa zjawiska. We flotacji z HCl i CH_3COOH zachodziła gwałtowna reakcja pomiędzy roztworem kwasu, a łupkiem miedzionośnym. Wytwarzała się również wysoka piana, utrzymująca się przez cały okres trwania flotacji w przypadku NaCl oraz CH_3COOH , natomiast w roztworze wodnym HCl, pomimo uzupełniania roztworu o stężeniu równym początkowemu dla danego badania, duża ilość piany flotacyjnej w ostatnich 10 minutach zmniejszała się.



Rysunek 1.

Kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów zmieniających napięcie powierzchniowe wody: NaCl (zwiększa), HCl (nie zmienia), kwas octowy (zmniejsza) (Skowrońska, 2015)

WNIOSKI

W pracy badano wpływ napięcia powierzchniowego roztworu wodnego elektrolitów na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowane elektrolity, mimo że NaCl powodował podwyższenie napięcia powierzchniowego, HCl nie zmieniał, a CH_3COOH je obniżał, to flotacji łupka w badanych zakresach stężeń elektrolitów była praktycznie taka sama.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (A. Skowrońska) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy metalurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław, 2009.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12.
- KOWALCZYK P.B., MROCZKO D., DRZYMAŁA J., 2015. *Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 51(2), 547–558.
- KOWALCZYK P.B., ZAWAŁA J., KOSIOR D., DRZYMAŁA J., MALYSKA K., 2016. *The relationship between time of three-phase contact formation and flotation performance of polytetrafluoroethylene in the presence of frothers*. Ind. Eng. Chem. Res. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04293.
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka Kopalin*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1989.
- PIGOŃ K., RÓZIEWICZ Z., 1980. *Chemia fizyczna*, Warszawa, 1980.
- PORADNIK FIZYKOCHEMICZNY, 1974. Praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- SKOWROŃSKA A., 2015. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.

Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli

Martyna Kuklińska, Tomasz Ratajczak

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, tomasz.ratajczak@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ rodzaju oraz stężenia soli na flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Flotację łupka przeprowadzono w wodnych roztworach NaCl, KCl oraz Na₂SO₄ w zakresie od krytycznego stężenia koalescencji do 2 M. Potwierdzono, że flotacja solna łupka miedzionośnego zależy od rodzaju i stężenia soli.

WSTĘP

Flotacja, jako fizykochemiczna metoda wzbogacania, wykorzystywana jest do rozdzielenia ziarn mineralnych o bardzo małych rozmiarach. Proces ten polega na selektywnym przyłączaniu się tych ziarn do pęcherzyków gazu w wodnym roztworze. Powstały w ten sposób agregat ziarno-pęcherzyk jest lżejszy od roztworu, wobec czego zostaje wynoszony na jego powierzchnię, a następnie jest zbierany jako produkt. Flotacji ulegają tylko ziarna o naturalnej lub wymuszonej hydrofobowości, ziarna hydrofilne zaś opadają na dno naczynia, w którym przeprowadza się ten proces.

W celu wymuszenia flotacji ziarn hydrofilnych i zwiększenia jej selektywności stosuje się odpowiednie odczynniki flotacyjne. Odczynnikami takimi mogą być kwasy, zasady, sole oraz różne związki organiczne. Wszystkie te środki oddziałują na trzy granice fazowe, przy czym najsilniej działają na jedną z nich. Pośród związków wpływających na wzrost hydrofobowości wyróżnia się kolektory, spieniacze, aktywatory i depresory (Drzymała, 2009).

Jednym z parametrów opisujących spieniacze jest krytyczne stężenie koalescencji (CCC). Stanowi ono najmniejsze stężenie tego odczynnika, przy którym nie zachodzi koalescencja, czyli łączenie pęcherzyków w czasie flotacji. Poniżej CCC nie tworzy się piana i nie zachodzi flotacja. Quinn i jego współpracownicy (2014), w warunkach laboratoryjnych w maszynie flotacyjnej, zbadali wskaźnik CCC dla różnych soli nieorganicznych. W oparciu o ich wyniki (tabela 1) przeprowadzono w tej pracy flotację łupka miedzionośnego dla NaCl, KCl i Na₂SO₄ przy początkowych stężeniach równych krytycznemu stężeniu koalescencji.

Tabela 1.
Krytyczne stężenie koalescencji (CCC) dla wybranych soli (Quinn i inni, 2014)

	CCC, M
KCl	0,31
NaCl	0,31
Na ₂ SO ₄	0,13
CaCl ₂	0,11
MgSO ₄	0,07

Ważnym rodzajem flotacji jest flotacja solna, której istotą jest zwiększenie wydzielania ziarn mineralnych z roztworu wodnego do warstwy piany w obecności soli rozpuszczalnych

w wodzie, bez stosowania odczynników zbierających lub spieniaczy. Według dotychczasowych badań nad flotacją solną, stwierdzono wzrost flotowalności ziarn naturalnie hydrofobowych, jednak tylko w określonych przedziałach stężeń dla odpowiednich rodzajów soli. Według badań Laskowskiego (1963), przy stężeniach soli poniżej 0,1 M następuje pogorszenie flotacji (Ratajczak i Drzymała, 2003).

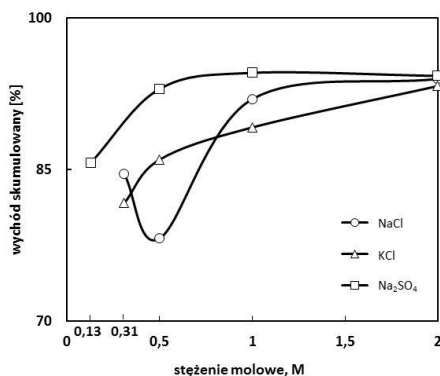
Celem pracy było określenie wpływu wodnych roztworów soli (NaCl, KCl oraz Na_2SO_4) na flotację łupka miedzionośnego. Przedstawiona, w dalszej części metodyka i analiza wyników była szerzej opisana w pracy dyplomowej Kuklińskiej (2016).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowił łupek miedzionośny w Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego o rozmiarze ziarn $<0,1$ mm. Solami wykorzystanymi jako odczynniki flotacyjne w badaniach były NaCl, KCl oraz Na_2SO_4 . Flotacje przeprowadzono w maszynie flotacyjnej typu mechanicznego Mechanobr, wyposażonej w celkę o pojemności 250 cm^3 . Produkty pianowe zbierano w sposób frakcjonowany w czasie 1, 5, 10 i 17 min. Każdy z zebranych produktów przepłukano wodą destylowaną i przesączono na lejku Büchnera. Naczynia z produktami flotacji pozbawionymi zawartości soli umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C na 24 godziny. Po wysuszeniu każdy z produktów został zważony i wartości tych wychodów stanowią wyniki badań.

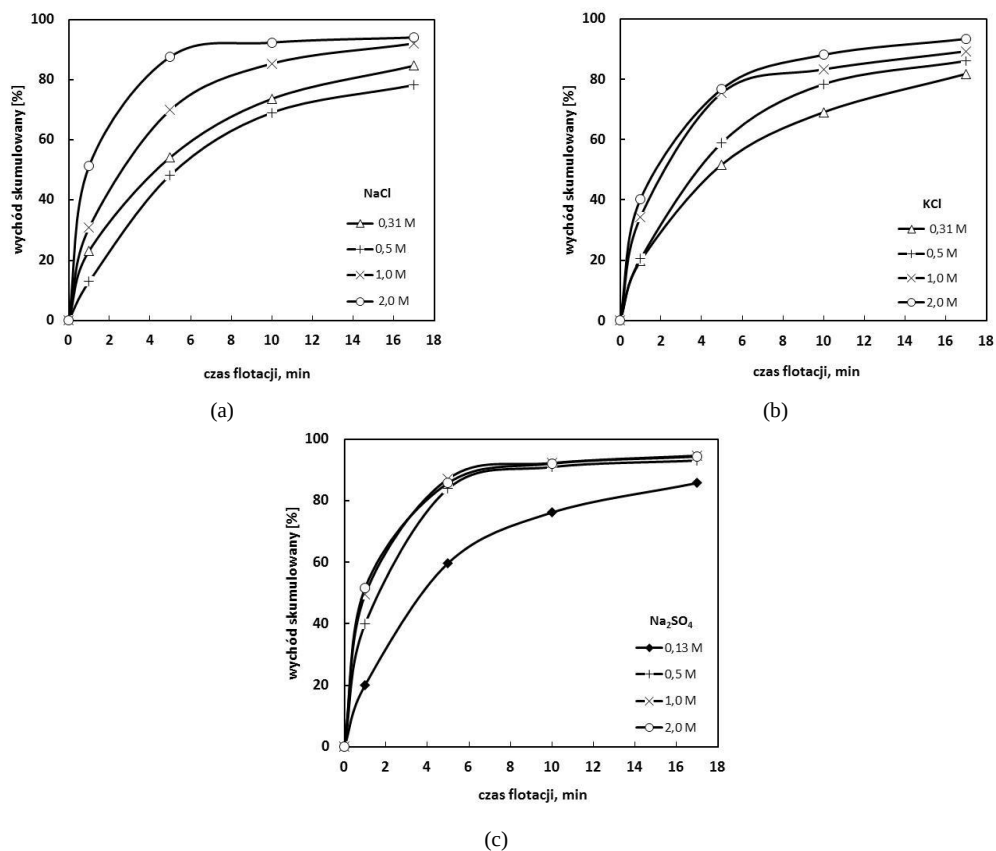
WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Odczynnikiem, w którym łupek flotował najlepiej w zakresie badanych stężeń wodnych roztworów soli była sól Na_2SO_4 . Wychód koncentratu w obecności roztworu Na_2SO_4 o stężeniu powyżej 1,0 M był niemal taki sam, można więc założyć, że powyżej tego stężenia flotacja nie wzrasta. Nie przeprowadzono flotacji w roztworze Na_2SO_4 o stężeniu 0,31 M, więc tylko na podstawie wyników flotacji w stężeniach 0,13 i 0,5 M można założyć, że flotacja stale wzrasta i przy stężeniu 0,31 M prawdopodobnie przebiega lepiej w porównaniu do roztworów NaCl i KCl. Flotacja łupka miedzionośnego, przy stężeniu 2,0 M wodnego roztworu soli, najlepiej przebiegała w obecności Na_2SO_4 oraz niewiele słabiej w roztworach NaCl i KCl. Przy stężeniach 0,31 i 2,0 M flotacja łupka zaszła najgorzej w wodnych roztworach KCl, natomiast przy stężeniu 0,5 M w roztworze NaCl oraz przy 1,0 M w roztworze KCl (rys. 1 i 2).



Rysunek 1.

Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli. Czas flotacji 17 min



Rysunek 2.
Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w roztworach soli
a) NaCl, b) KCl, c) Na₂SO₄

W przypadku soli NaCl przy stężeniu 0,5 M zachodzi wyraźny spadek flotacji w stosunku do stężenia 0,31 M (rys. 1 i 2). Takie zjawisko może wynikać z błędnie wykonanego badania, którego nie zweryfikowano poprzez ponowną flotację. Zakładając jednak poprawność wyników, obniżenie flotacji można utożsamić z efektem Jonesa i Raya dla KCl, o którym wspominają Ratajczak i Drzymała (2003). Tłumaczą oni bowiem spadek flotacji w niskich stężeniach soli wpływem na napięcie powierzchniowe roztworu. Podobne wyniki w badaniach nad flotacją w roztworze NaCl otrzymał Lipniarski i inni (2015). Badania te nie dotyczyły jednak łupka miedzionośnego a węgla kamiennego.

PODSUMOWANIE

Celem pracy było zbadanie flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w roztworach soli nieorganicznych NaCl, KCl oraz Na₂SO₄. Przeprowadzone badania miały za zadanie wykazanie wpływu stężenia tych soli na skuteczność flotacji.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono zależność skuteczności flotacji zarówno od rodzaju soli jak i od stężenia ich roztworów. Obserwując wychody koncentratów w flotacjach przy różnych stężeniach roztworów poszczególnych soli, zaobserwowano ich wzrost wraz ze zwiększającym się stężeniem. Wyjątek stanowiła sól NaCl, w której flotacja nie wzrastała, a uległa pogorszeniu w zakresie stężeń 0,31-0,5 M. W przypadku soli KCl i Na₂SO₄ wraz ze zwiększającym się stężeniem notowano wzrost flotacji, jednak w przypadku soli Na₂SO₄ wzrost ten pomiędzy stężeniami 1,0 a 2,0 M był nieznaczny. Można więc założyć, że powyżej stężenia 1,0 M, flotacja nie wzrasta. W przypadku soli KCl najmniejszą różnicę w wychodach zauważono pomiędzy stężeniami 0,31 a 0,5 M.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (M. Kuklińska) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy Mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław.
- KUKLIŃSKA M., 2016. *Flotacja solna łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa, opiekun T. Ratajczak, WGGG PWr, Wrocław.
- LIPNIAŃSKI M., RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2015. Weryfikacja hipotez o soli we flotacji na przykładzie węgla kamiennego w wodnych roztworach NaCl i KPF₆. III Polski Kongres Górniczy, Mineralurgia i wykorzystanie surowców mineralnych, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), 14-16 września 2015, Wrocław, WGGG PWr, 35-39.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 2000. *Flotacja*. Instrukcja do ćwiczeń z Przeróbki Kopalin, strona internetowa www.ig.pwr.wroc.pl/minproc/zpkio (dostęp: 19.12.2015 r.).
- QUINN J.J., SOVECHLES J.M., FINCH J.A., WATERS K.E., 2014. *Critical coalescence concentration of inorganic salt solutions*. Minerals Engineering, 58, 1-6.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

Wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego

Kamil Bajek, Tomasz Ratajczak

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, tomasz.ratajczak@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego. Zbadano kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w wodnym roztworze NaCl oraz w obecności spieniacza (alfa-terpineolu). Końcowym etapem było badanie kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w układzie mieszanym roztworu NaCl i alfa-terpineolu. Stwierdzono efekt antagonistyczny w działaniu spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego.

WSTĘP

Łupek miedzionośny w swojej nazwie określa utwory łupkowe wchodzące w skład złóż miedzi, takie jak czarne lub ciemnoszare łupki ilasto-bitumiczne (smołące), łupki ilasto-dolomityczne, łupki dolomityczne i łupki margliste. W utworach łupka miedzionośnego przeważa krzemionka, gdyż jest ona głównym składnikiem minerałów ilastych, tworzących te skały. Zauważalna jest również zawartość CaO, MgO i CO₂, która jest zmienna. Duży udział w tworzeniu złoża LGOM odegrała siarka, występująca w łupkach miedzionośnych w postaci siarczków i siarczanów. Zawarte w minerałach ilastych oraz węglanach w postaci domieszki, pojawia się również żelazo (ok. 1%) (Konopacka i Zagożdżon, 2014).

Łupek miedzionośny określany jest jako materiał hydrofobowy, a jego postępujący kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, wynosi około 43 stopnie. Jak podaje Drzymała (2014), wykazane zostało, że łupek miedzionośny w celce Hallimonda nie flotuje w czystej wodzie. Można więc stwierdzić, że jest flotometrycznie hydrofilny i jest wynoszony mechanicznie (Drzymała, 2014).

Flotacja jest jednym ze sposobów separacji ziarn mineralnych. Polega on na przyłączeniu się ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza, a w momencie utworzenia stabilnego agregatu tych dwóch elementów, do jego wyniesienia na powierzchnię roztworu flotacyjnego (Drzymała, 2009).

Cechą niezbędną, warunkującą zdolność rozdziału ziarn w przypadku flotacji jest różnica stopnia zwilżalności zwanego hydrofobowością, czyli zdolnością ciał do powierzchniowego zwilżania się wodą w obecności gazu, którym najczęściej jest powietrze. Substancje mogą być w różnym stopniu hydrofobowe o czym świadczy kąt zwilżania, czyli kąt θ , jaki tworzy pęcherzyk powietrza z powierzchnią ziarna mineralnego w wodzie w miejscu, gdzie wszystkie trzy fazy mają wspólny punkt kontaktu (Drzymała, 2009).

Jedną z odmian flotacji jest flotacja solna, która polega na flotacji ziarn mineralnych w wodnych roztworach soli (Ratajczak i Drzymała, 2003). Flotacji solnej ulegają tylko substancje hydrofobowe. O flotacji solnej decydują napięcie powierzchniowe roztworu oraz kąt zwilżania powierzchni mineralnej, które wywołują zmiany innych parametrów takich jak rozpuszczalność powietrza, wielkość pęcherzyków powietrza, czy też ich stabilność. We flotacji solnej istotny wpływ ma rodzaj soli, a raczej kationy które je budują, wpływając

w różny sposób na kąt zwilżania powierzchni mineralnej oraz napięcie powierzchniowe roztworu. Wpływ wymienionych parametrów może decydować o flotacji. Zazwyczaj obserwuje się pogarszanie flotacji przy niskich stężeniach soli (poniżej około 0,1 M) oraz jej wzrost przy wysokich jej stężeniach (powyżej 0,1 M) (Ratajczak i Drzymała, 2003).

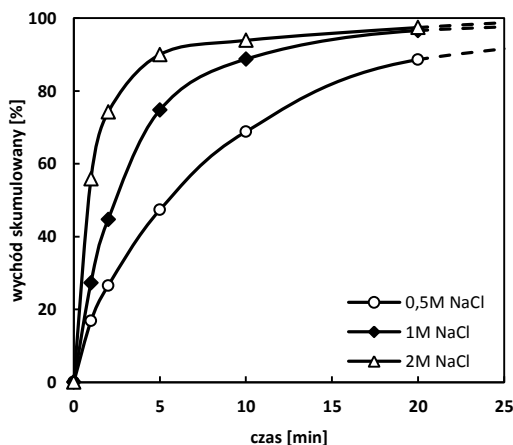
Celem pracy było sprawdzenie wpływu spiniacza (alfa-terpineolu) na flotację solną łupka miedzionośnego. Przedstawiona w dalszej części metodyka i analiza wyników została szerzej opisana w pracy dyplomowej Bajka (2016).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Naważkę 30 g łupka miedzionośnego o uziarnieniu $<75\ \mu\text{m}$ flotowano w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności $250\ \text{cm}^3$ w obecności roztworu flotacyjnego. Jako roztworu flotacyjnego używano wodnego roztworu NaCl o stężeniach 0,5 M; 1 M oraz 2 M, wodnego roztworu alfa-terpineolu ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) o stężeniach 10 oraz $20\ \text{mg/dm}^3$, a także mieszaniny roztworów 2 M NaCl i $20\ \text{mg/dm}^3\ \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ wykonanej w trzech stosunkach objętościowych NaCl: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, tj. 3:1, 1:1 oraz 1:3. Produkty pianowe zbierano w czasie: 1, 2, 5, 10 i 20 min. Po wysuszeniu produkty zważono i określono ich wychody. W przypadku flotacji przeprowadzanych z użyciem NaCl, przed umieszczeniem do suszarki produkty, poddano płukaniu i sączeniu przy pomocy kolby próżniowej i lejka Buchnera.

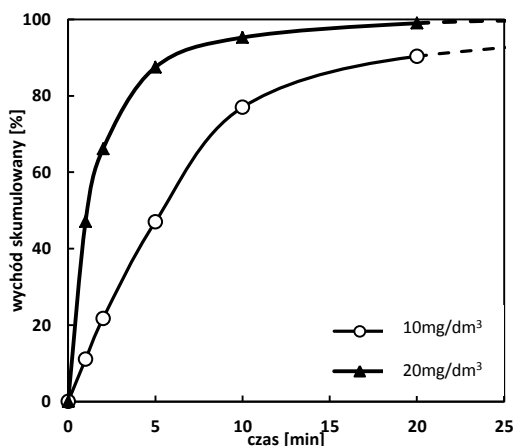
WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

W przypadku flotacji łupka miedzionośnego w wodnym roztworze NaCl (rys. 1), wyraźnie widać wzrost dynamiki przebiegu flotacji wraz ze zwiększeniem stężenia roztworu solnego NaCl. Dla stężeń 1 M oraz 2 M wychód produktów jest na poziomie około 97%, natomiast dla stężenia 0,5 M jest on nieznacznie mniejszy i osiąga wartość poniżej progu 90%. Obserwacje oraz wyniki przedstawione za pomocą krzywych kinetyki pozwalają stwierdzić, że w przypadku zwiększania stężenia roztworu solnego następuje szybsze wynoszenie materiału do produktu pianowego.



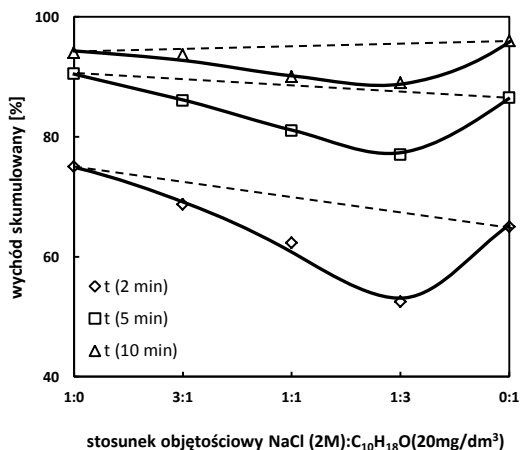
Rysunek 1.
Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w wodnym roztworze NaCl

Na rysunku 2. przedstawiono krzywe kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności alfa-terpineolu przy stężeniach 10 i 20 mg/dm³. Analizując przebieg krzywych kinetyki można stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem stężenia spieniacza obserwujemy zwiększenie się dynamiki flotacji, a więc w przypadku tych badań spieniacz nie tylko zapewniał stabilność i trwałość piany, ale również przyspieszył czas potrzebny na wyniesienie materiału na jej powierzchnię.



Rysunek 2.
Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w wodnym roztworze alfa-terpineolu

Na rysunku 3. przedstawiono flotację łupka miedzionośnego w roztworze flotacyjnym, składającym się z roztworu NaCl o stężeniu 2 M oraz roztworu alfa-terpineolu o stężeniu 20 mg/dm³ dla różnych stosunków objętościowych (NaCl):(C₁₀H₁₈O).



Rysunek 3.
Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w obecności roztworu NaCl i alfa-terpineolu przy różnych stosunkach objętościowych. Czas flotacji 20 min

Na podstawie rysunku 3. można zauważyć, że wraz ze zwiększającym się udziałem spieniacza w roztworze flotacyjnym, czyli jednoczesnym zmniejszaniem udziału roztworu solnego, następuje obniżanie dynamiki flotacji. Zatem obserwuje się efekt antagonistyczny w działaniu spieniacza na flotację łupka miedzionośnego w obecności soli. Dodanie alfa-terpineolu do wodnego roztworu NaCl pogorszało flotację łupka miedzionośnego. Efekt ten malał w stosunku do czasu flotacji i najmniejszy był przy wychodzie uzyskiwanym na poziomie >90%. Z rys. 3. (linia przerywana) wynika również, że flotacja (w czasie 2 i 5 minut) łupka miedzionośnego w wodnym roztworze soli bez spieniacza (1:0) przebiegała lepiej niż w obecności samego spieniacza (0:1).

WNIOSKI

Analizując wyniki przedstawione na rys. 1-3, można stwierdzić, że najwolniej flotują układy w których zastosowano roztwory flotacyjne w postaci 0,5 M NaCl oraz 10 mg/dm³ alfa-terpineolu. Natomiast najszybciej flotowały układy, w których roztworami flotacyjnymi były roztwór NaCl o stężeniu 2 M, roztwór alfa-terpineolu o stężeniu 20 mg/dm³. Dodatkowo największy wychód osiąga się w momencie zakończenia flotacji.

Reasumując, można stwierdzić, że mieszanie alfa-terpineolu i soli NaCl pogarsza flotację solną łupka miedzionośnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (K. Bajek) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BAJEK K., 2016. *Flotacja solna łupka miedzionośnego w obecności spieniacza*. Praca dyplomowa, opiekun T. Ratajczak, WGGG PWr, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2. zm., Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.

Flotacja łupka miedziowego w obecności dodecylofenolu

Engin Tünbel, Yücel Katmer, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Naturalnie hydrofobowy łupek miedziowy, poddany flotacji w obecności wysokocząsteczkowego alkoholu jakim jest dodecylofenol, nie ulega flotacji z powodu braku piany. Dodatek spieniacza do układu flotacyjnego łupek-dodecylofenol-woda w postaci metyloizobutylokarbinolu powoduje jego dobrą flotację. Jednakże, z przeprowadzonych badań wynika, że wpływ dodecylofenolu na flotację łupka jest znikomy.

WSTĘP

Alkohole i jego modyfikacje są reagentami chemicznymi, które łatwo powodują flotację łupka miedziowego (Kowalczuk i in., 2014; Szyszka et al., 2014). Mechanizm ich działania polega na wytwarzaniu piany, co umożliwia flotację naturalnie hydrofobowego łupka (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Peng i Drzymala, 2014). Zachodzi jednak pytanie, czy wszystkie alkohole są zdolne do flotacji tego cennego składnika polskiej rudy miedzi. Z opublikowanych prac o flotacji łupka (Kowalczuk i in., 2014) wynika, że wyższe alkohole niezbyt dobrze flotują łupek. Dlatego podjęto próbę sprawdzenia, czy bardzo wysokocząsteczkowe i jednocześnie słabo rozpuszczalne w wodzie alkohole mogą być użyte do flotacji łupka miedziowego jako spieniacze. Wybór padł na dodecylofenol (DDF, 4-dodecylofenol, $C_{12}H_{25}C_6H_4OH$), którego masa molowa wynosi 262,43 g/mol, a rozpuszczalność w wodzie tylko 2,1 mg/dm³ (SI Group, 2015). DDF jest to znany reagent flotacyjny, który znakomicie umożliwia flotację niepalnych części niektórych popiołów lotnych, które nie poddają się flotacji tradycyjnymi zbieraczami w postaci wysoko cząsteczkowych węglowodorów alifatycznych, czy też oleju napędowego (Drzymala i in., 2005).

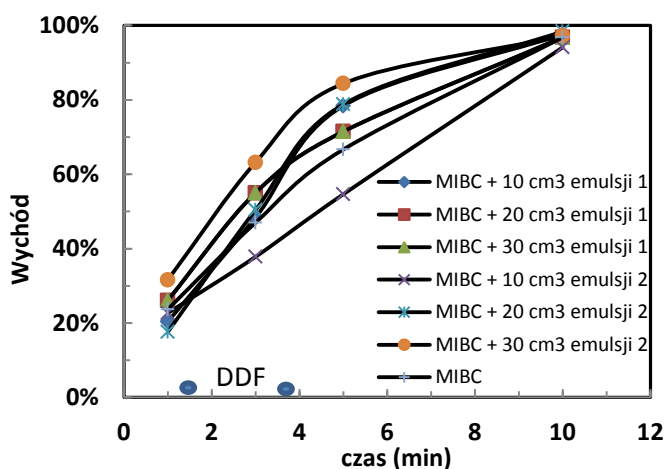
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedzionośnego LGOM pochodzącego z O/ZWR Rudna, a scharakteryzowanego już w części I monografii Łupek miedzionośny (łupek A) (Bakalarz, 2014). Do każdej flotacji użyto 25 gramów łupka, a rozmiar jego ziarn wynosił poniżej 100 µm. DDF był używany w postaci emulsji wodnej. Do badań użyto 10, 20 oraz 30 cm³ emulsji. Użyto dwóch emulsji DDF: 0.038 g DDF w 200 cm³ roztworu (emulsja 1) oraz 0.138 g DDF w 200 cm³ roztworu (emulsja 2). Gdy do badań stosowano 10 cm³ emulsji 1, stężenie DDF w flotacji wyniosło 7,6 mg/dm³ lub 76 g/Mg, a dla 10 cm³ emulsji 2 stężenie DDF wynosiło 27,6 mg/dm³ lub 276 g/Mg. Jako speniacz użyto metyloizobutylokarbinolu (MIBC). Stężenie spieniacza we wszystkich flotacjach było 6 cm³ spieniacza o stężeniu 0,075% na 0,25 dm³ wody, co daje stężenie spieniacza równe 18 mg na dm³ roztworu lub 140 g spieniacza na megagram łupka. Eksperymenty przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej Mechanobr o pojemności celi 250 cm³.

W celu przeprowadzenia flotacji łupek mieszano z wodą destylowaną przez 5 minut dla zwilżenia jego powierzchni. Następnie dodawano DDF i mieszano dalsze 3 minuty. Kolejno dodawano MIBC i mieszano zawiesinę przez 1 minutę. Flotację rozpoczynano przez otwarcie wlotu powietrza, a za czas flotacji $t = 0$ uznawano moment pojawienia się piany. Produkty flotacji zbierano do naczyń, odwadniano i suszono dla określenia ich wychodów.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych flotacji łupka miedzionośnego w obecności tylko DDF oraz tylko MIBC, a także w obecności obu odczynników, czyli MIBC +DDF, zamieszczono na rys.1. Z rysunku tego wynika, że z powodu braku piany nie obserwuje się flotacji, jeżeli do flotacji użyje się tylko DDF, który może grać rolę kolektora flotacyjnego (Drzymala et al., 2005). Natomiast dobra flotacja zachodzi wtedy, gdy flotację prowadzi się w obecności tylko MIBC, a także gdy stosuje się dwa odczynniki, to jest DDF jako kolektor oraz MIBC jako spieniacz. Z rysunku 1 wynika także, że DDF nie zmienia, w granicach błędu pomiarowego, wyników flotacji łupka otrzymywanych z samym spieniaczem.



Rysunek 1.

Wyniki flotacji łupka miedziowego w obecności MIBC (140 g/Mg) oraz MIBC (140 g/Mg) + DDF, a także brak flotacji łupka w obecności tylko DDF (276 g/Mg) + 0 g/Mg MIBC

WNIOSKI

Badany łupek miedzionośny nie ulega flotacji w obecności samego DDF. Wynika to najpewniej z braku jego rozpuszczalności w wodzie, co powoduje niemożność wytworzenia piany. Ten sam łupek łatwo flotuje w obecności MIBC, a dodatek do układu flotacyjnego DDF nie prowadzi do większych zmian we flotacji. Oznacza to, że wpływ dodecylofenolu na flotację łupka jest znikomy.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S50167.

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18
- BEDNAREK P., KOWALCZUK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014, 51-55.
- DRZYMAŁA J, GORKE T, WHEELLOCK, T.D., 2005. *A flotation collector for the separation of unburned carbon from fly ash*. Coal Preparation, 25, 67-80.
- KOWALCZUK P. B., BULUC, B. SAHBAZ, O. DRZYMAŁA, J., 2014. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50(2), 835-840.
- PENG, M., DRZYMAŁA, J., 2014. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75
- SI GROUP, 2015, Product Safety Summary, *para-dodecylphenol*, <http://www.siiigroup.com/EHSPdf/PDDPGPS.pdf>
- SZYSZKA D., PAŻIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butyloetylenoglikolowego i butylo-dwuetylenoglikolowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 103-1065.

Wpływ chlorku sodu i octanu sodu na flotację solną węgla antracytowego jako modelu substancji bogatych w kerogen

Piotr Merta, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

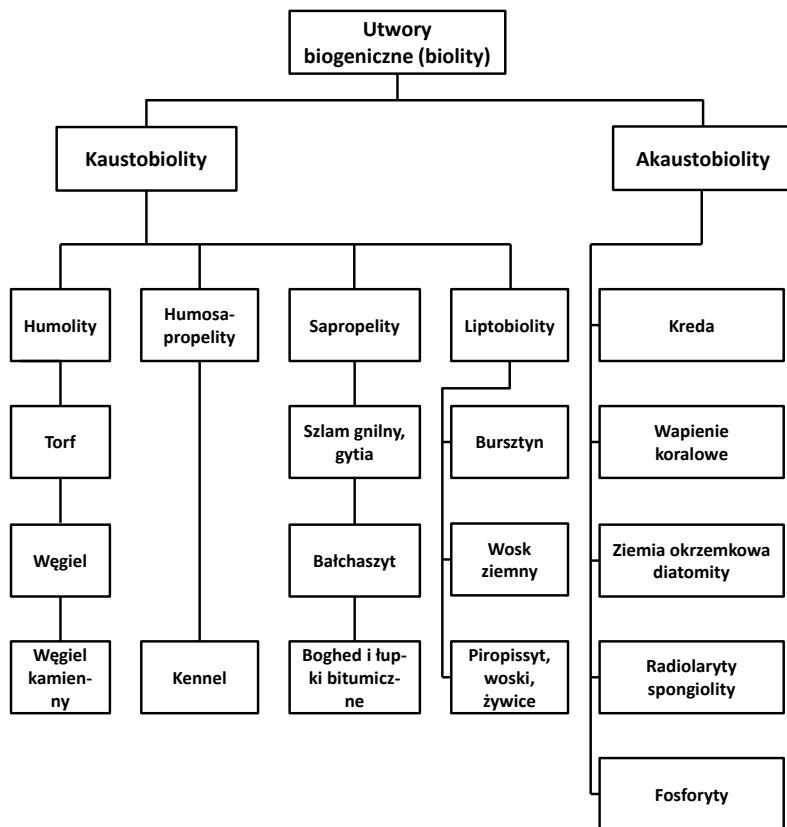
W pracy wykazano, że węgiel antracytowy nie flotuje w wodzie destylowanej, ale łatwo ulega flotacji w wodnym roztworze soli kuchennej, która podwyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Pojawienie się flotacji w roztworach wodnych zawierających NaCl związane jest z powstawaniem stabilnej piany flotacyjnej powodowaną solą kuchenną. Zupełnie inne zjawisko obserwuje się, jeżeli do flotacji węgla antracytowego użyje się octanu sodu, który obniża napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, gdyż badany węgiel antracytowy nie ulegał flotacji w roztworze wodnym tej soli. Jeżeli do flotacji zostanie użyta mieszanina soli kuchennej i octan sodu, wtedy octan sodu pogarsza flotację solną węgla antracytowego. Fakty te potwierdzają, że energia powierzchniowa roztworu wodnego może grać istotną rolę we flotacji solnej prowadzonej bez dodatku innych odczynników. Ze względu na podobieństwo węgla antracytowego z łupkiem miedzionośnym, gdyż zawierają one duże ilości kerogenu, należy spodziewać się zbliżonych wyników flotacji solnej, to jest braku flotacji łupka miedzionośnego w obecności soli nieorganicznej, które obniżają napięcie powierzchniowe roztworu wodnego.

WSTĘP

W przyrodzie istnieje wielu substancji zawierających węgiel organiczny. Ogólnie nazywane są one biolitami, a ich podział za Gruszczykiem (1974) podano na rys. 1. Łupki bitumiczne i węgiel antracytowy są kaustobiolitami o dużym stopniu uwęglenia, przy czym łupki powstają z organicznych produktów morskich (sapropeli), podczas gdy węgiel antracytowy powstaje z substancji roślinnych (humolitów) (Gruszczyk, 1974). W ujęciu chemicznym zarówno łupek bitumiczny jak i węgle kopalne zawierają bituminy i kerogeny (Hutton et al., 1994). Z kolei w ujęciu petrograficznym łupki bitumiczne i węgle kopalne zawierają macerały, zwłaszcza witrinit i inertynit (Hutton et al., 1994; Gabzdyl i Gorol, 2006; Róg i Sablik, 1996). Zatem obie substancje są do siebie bardzo podobne, z tym, że węgle są bardziej bogate w węgiel organiczny niż łupki. Z kolei łupki zawierają w sobie więcej substancji nieorganicznych.

Wśród bituminów zawartych w substancjach węglowych wyróżnia się bitumin typu I, który ulega ekstrakcji cieczami organicznymi oraz bitumin typu II, który jest ekstrahowalny cieczami organicznymi po częściowej lub całkowitej demineralizacji łupka (rys. 2, Ptaszyńska, 2015; Holman et al., 2014). Pozostała, nieekstrahowalna cieczami organicznymi substancja, to kerogen. Istnieją cztery typy kerogenu (I-IV) (Hutton et al., 1994), które posiadają charakterystyczne wartości stosunku zawartości wodoru do węgla (H/C) oraz tlenu do węgla (O/C). Podział kerogenu na typy opisano w Tabeli 1 oraz na rys. 2. Poszczególne typy

kerogenu można powiązać z istnieniem odpowiednich macerałów węglowych, co także pokazano w tabeli 1 oraz na rys. 2.



Rysunek 1.

Klasyfikacja substancji kopalnych pochodzenia biologicznego (Gruszczuk, 1972)

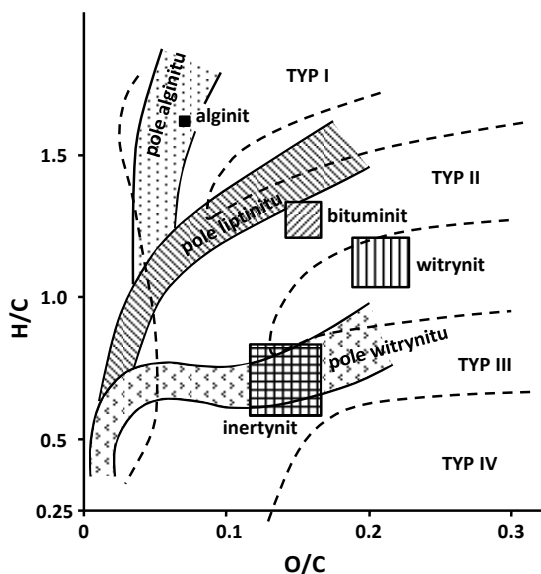
Tabela 1.

Typy kerogenu według Huttona i innych (1994)

Typ kerogenu	H/C	O/C	uwagi
I	>1,5	<0,1	zawiera związki typu alifatycznego, bogaty w alginity
II	1,0÷1,4	0,05÷0,15	zawiera więcej niż w kerogenie typu I zarodków poliaromatycznych, ketonów heteroatomowych i grup karboksylowych
III	÷0,9	0,1÷0,3	bogaty w bituminit
IV	<0,6	>0,1	pochodzi z roślinności ziemskiej, bogaty w witrinit
			bogaty w inertynit

Cechsztyński łupek miedzionośny (Sawłowicz, 1984), jak i inne łupki (Ptaszyńska, 2015), zawiera bitumin I, bitumin II oraz kerogeny (tabela 2). Z kolei węgiel antracytowy zawiera witrinit i inertynit (Gabzdyl i Gorol, 2006), czyli kerogen typu III (rys. 2) (Hutton et al. 1994). Zatem mają one w dużym stopniu podobną charakterystykę, a zatem i właściwości. Dlatego węgiel antracytowy może pod pewnymi względami stanowić model łupka miedzionośnego.

Zatem węgiel antracytowy może służyć jako substancja modelowa kerogenu, zwłaszcza kerogenu III. Dlatego otrzymane w tej pracy wyniki badań flotacji, otrzymane dla węgla antracytowego, mogą być pomocne przy charakteryzowaniu flotacji kerogenu łupka miedzionośnego, który jest bardzo trudno z łupka wyizolować.



Rysunek 2.

Podział kerogenu na typy z wykazaniem ich składu macerałowego (według Huttona et al., 1994)

Tabela 2.

Przykładowy zawartość substancji organicznych w łupku miedzionośnym (według Sawłowicza, 1984)

Substancja	Zawartość
Kwasy humusowe	<0,04 % wag
Bituminy (I oraz II)	0,1 do 0,8% wag.
Kerogen (frakcja asfaltenowa, struktura grafitopodobna, H/C=0,4 do 1,2)	reszta*

*średnia zawartość C_{org} w łupku miedzionośnym wynosi 8% (Konopacka i Zagożdżon, 2014; Kucha, 2007), co daje około 10% substancji organicznej w łupku

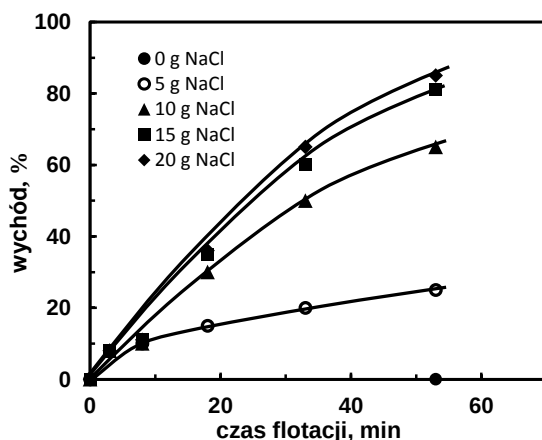
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Użyty do badań węgiel antracytowy pochodził z Rosji. Poddano go rozdrabnianiu przez ręczne kruszenie, a następnie mieleniu w młynku agatowym firmy FRITSCH i przesiewaniu przez sito dla otrzymania uziarnienia węgla -0,2 mm. Odważoną ilość węgla antracytowego (50 g) wsypywano do komory maszyny flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności 250 cm³ (rys. 3) i dodawano wody destylowanej oraz, gdy tego wymagał eksperyment, sól kuchenną (NaCl). We flotacji z octanem sodu (CH₃COONa) stosowano 1 molowy roztwór wodny tej soli. Gdy węgiel został zwilżony roztworem wodnym, odkręcano zawór, który doprowadza powietrze do komory maszyny flotacyjnej. W ten sposób na powierzchni roztworu obecnego w komorze flotacyjnej powstała piana, którą ręcznie zbierano do naczyń. Produkty pianowe były zbierane do szklanych naczyń po całkowitych czasach flotacji wynoszących 3, 5, 10, 15, 20 min. Po zakończeniu flotacji wszystkie produkty poflotacyjne (koncentraty) i odpad

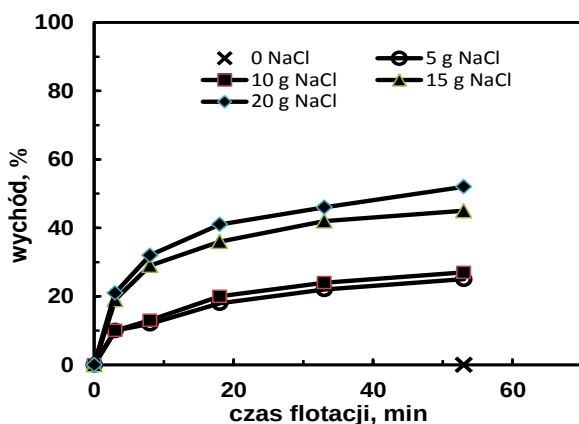
poddawano procesowi odsączania z użyciem lejka Büchnera w celu pozbycia się soli i uzyskania odsolonego koncentratu węglowego. Wszystkie produkty flotacyjne i odpad, po odsączeniu, umieszczano wraz z naczyniami w suszarce o temperaturze 105 °C. Po całkowitym wysuszeniu próbki ważono i określano masę wychodu koncentratów i odpadu.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Badany węgiel antracytowy nie flotował w wodzie destylowanej (rys. 3). Nie flotował on również w 1 M wodnym roztworze octanu sodu (rys. 4). Flotacja węgla antracytowego zachodziła dopiero wtedy, gdy do roztworu wodnego dodano chlorek sodu zwanego solą kuchenną. Flotacja solna węgla była tym lepsza, im wyższe było stężenie soli (rys. 3).



Rysunek 3.
Wpływ stężenia NaCl na kinetykę flotację węgla antracytowego



Rysunek 4.
Wpływ NaCl na kinetykę flotacji węgla antracytowego w obecności 1 M octanu sodu

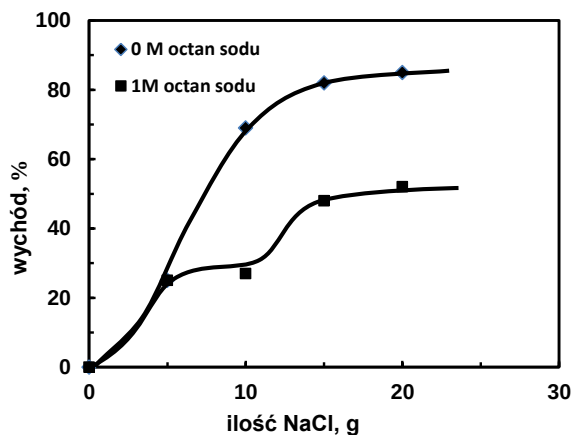
Stosowany we flotacji chlorek sodu jest przedstawicielem substancji, które podnoszą, wraz z ich stężeniem w wodzie, energię powierzchniową wody (Pugh et al., 1997; Grabowski i Drzymala, 2008). Dlatego dla lepszego poznania właściwości flotacyjnych substancji węglowych w obecności soli nieorganicznych do dalszych badań użyto octanu sodu, który znany jest z tego, że obniża energię powierzchniową wody (Pugh et al., 1997; Grabowski i Drzymala, 2008).

Wstępne testy flotacyjne wykazały, że badany antracyt nie flotuje w roztworach octanu sodu (rys. 4). Aby jednak flotował on w roztworach octanu sodu niezbędne stało się dodanie do roztworu octanu sodu odpowiednich ilości NaCl. Rysunek 4. pokazuje, że brak flotacji w 1 molowym roztworze octanu sodu można właśnie przewyciężyć solą kuchenną.

Posumowanie przeprowadzonych badań zawiera rys. 5. Przedstawia on zależność wychodu flotacji węgla antracytowego w zależności od ilości zużytego NaCl po 60 minutach flotacji. Z rysunku 5. wynika jednoznacznie, że sól kuchenna usprawnia flotację badanego węgla, podczas gdy octan sodu flotację uniemożliwia lub znacznie pogarsza flotację.

Biorąc pod uwagę to, że sól kuchenna podwyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, a octan sodu ją obniża, wydaje się być słuszną teza Ratajczaka i Drzymały (2003), mówiąca o tym, że flotacja solna jest ściśle związana z napięciem powierzchniowym roztworu wodnego. Mechanizm tego zjawiska nie jest dobrze znany i wymaga dalszych badań.

Ze względu na podobne właściwości węgla antracytowego do wielu innych substancji węglowych należy spodziewać się, że także łupki bitumiczne będą flotować w obecności soli i nie flotować w obecności octanu sodu. Może to być ewentualnie wykorzystane do selektywnego wydzielania łupka węglowego z polskiej rudy miedzy w tak zwanym procesie pre-flotacji (Konieczny et al., 2013).



Rysunek 5.

Wpływ stężenia NaCl na flotację węgla antracytowego w wodzie destylowanej i wodzie destylowanej zawierającej CH_3COONa 1mol/dm^3 po czasie flotacji wynoszącym 60 min

WNIOSKI

Węgiel antracytowy łatwo ulega flotacji w wodnym roztworze soli kuchennej, która podwyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Inne zjawisko obserwuje się, jeżeli do flotacji węgla antracytowego użyje się octanu sodu, który obniża napięcie powierzchniowe

roztworów wodnych, gdyż badany węgiel antracytowy nie ulegał flotacji w roztworze wodnym tej soli. Jeżeli do flotacji zostanie użyta mieszanina soli kuchennej i octan sodu, wtedy octan sodu pogarsza flotację solną węgla antracytowego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S50167.

LITERATURA

- GABZDYŁ W., GOROL M., 2006. *Występowanie i jakość antracytów w krajach Azji*. Górnictwo i Geologia, Tom 1, Zeszyt 1, 51-68.
- GRABOWSKI B., 2004. *Flotacja w obecności soli zmniejszających napięcie powierzchniowe wody*. Praca magisterska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- GRABOWSKI B., DRZYMAŁA J., 2008. *Graphite flotation in the presence of sodium acetate*. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska - Lublin - Polonia, Vol. LXII, 6, Section AA, 58-72.
- HOLMAN A.I., GRICE K., JARAULA C.M.B., SCHIMMELMANN A., 2014. *Bitumen II from the Paleoproterozoic 1 Here's Your Chance Pb/Zn/Ag deposit: implications for the analysis of depositional environment and thermal maturity of hydrothermally-altered sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 8, 139:98-109.
- HUTTON A., BHARATI S., ROBL, T., 1994. *Chemical and petrographic classification of kerogen/macerals*. Energy and Fuels, 8, 1478-1488.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by preflotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(1), 2013, 189-201.
- KONOPACKA Ż., ZAGOZDŻON K.D. 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWi, Wrocław, 2014, 7-12.
- KUCHA H., 2007. *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- PTASZYŃSKA A., 2015, *The role of mineral and organic matter constituents in kerogen transformation ratio*. Praca doktorska (j. ang.), Politechnika Gdańska.
- PUGH R. J., WEISSENORN P., PAULSON O., 1997. *Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recovery of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility*. Int. J. Miner. Process. 51, 125-138.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- RÓG L., SABLİK J., 1996. *Charakterystyka petrograficzna i refleksyjność frakcji węglowych o różnej krytycznej energii powierzchniowej*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 30, 41-48.
- SAWŁOWICZ Z., 1984. *Badania substancji organicznej z łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej*. Przegl. Geol., 7, 383-386.

Hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności amin

Emilia Załęska, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ stężenia dietylo-, butylo- i heksyloaminy na hydrofobowość łupka miedzionośnego wyrażoną jako postępujący i cofający kąt zwilżania mierzony metodą siedzącej kropli. Wykazano, że badany łupek miedzionośny jest naturalnie hydrofobowy ponieważ jego postępujący i cofający kąt zwilżania w wodzie jest większy od zera i wynosi odpowiednio $49\pm 5^\circ$ i $12\pm 2^\circ$. Stwierdzono również, że badane aminy nie zmieniają hydrofobowość łupka i w procesie flotacji mogą pełnić rolę spieniaczy.

WSTĘP

Jednym z procesów separacji jest flotacja, będąca dominującym sposobem wzbogacania rud i surowców mineralnych. Wykorzystuje ona różnice we własnościach powierzchniowych flotowanych minerałów. Minerale hydrofobowe tworzą agregaty ziarno-pęcherzyk powietrza i w procesie flotacji wynoszone są do powierzchni piany, podczas gdy minerale hydrofilowe toną. Dzięki różnicy we właściwościach powierzchniowych flotowanych ciał stałych możliwa jest ich separacja. Miara hydrofobowości jest kąt zwilżania zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granic fazowych ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz w punkcie kontaktu trzech faz (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). We flotacji używane są odczynniki flotacyjne, które można podzielić na odczynniki zbierające, spieniające i modyfikujące (Drzymała, 2001). Do stosowanych odczynników flotacyjnych należą również aminy I-rzędowe (Laskowski and Kitchener, 1969; Drzymała, 2001; Laskowski, 2013). W literaturze naukowej można spotkać się z przypisywaniem właściwości zbierających aminom długo i krótkołańcuchowym (Fuerstenau i in., 1964). W pracy Kowalczuka (2015) przedstawiony został wpływ heksyloaminy (należącej do amin I-rzędowych) na flotację i własności powierzchniowe kwarcu. Wykazano, że w procesie flotacji heksyloamina pełni rolę spieniacza ponieważ wykazuje właściwości spieniające i adsorbuje się na granicy faz ciecz-gaz. Celem tej pracy było sprawdzenie wpływu amin krótkołańcuchowych na hydrofobowość łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Wykonano pomiary postępujących i cofających kątów zwilżania w wodzie oraz w obecności dietyloaminy, butyloaminy i heksyloaminy. Kąty zwilżania mierzono metodą siedzącej kropli.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

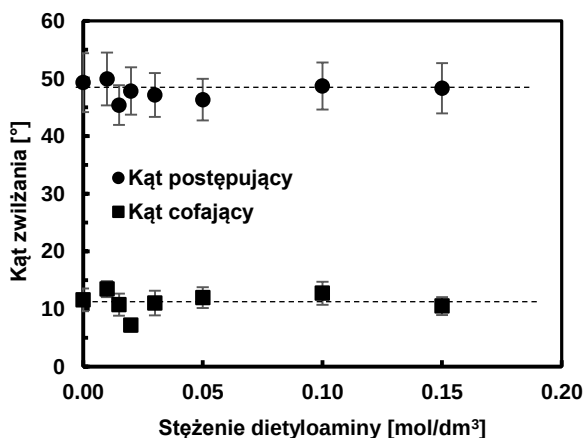
Do pomiarów kąta zwilżania użyto trzech próbek łupka miedzionośnego pobranego w Oddziale Zakłady Górnicze „Polkowice-Sieroszowice” (Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy, KGHM Polska Miedź S.A.). Każda próbka była szlifowana papierem ściernym o ziarnistości kolejno 100, 800, 2000 oraz 2500. Ostatni etap obróbki przy użyciu papieru 2500 wykonywano w obecności wody, był on przeprowadzany każdorazowo przed rozpoczęciem

pomiarów. Podczas badań wykorzystano wodę destylowaną oraz wodne roztwory etyloaminy, butyloaminy oraz heksyloaminy.

Badania kąta zwilżania łupka miedzionośnego przeprowadzono przy użyciu statywu z zamocowaną strzykawką o pojemności 2 cm³ napełnianą wodą oraz odpowiednim roztworem reagentów chemicznych. Sterowanie naciskiem na strzykawkę możliwe było dzięki zautomatyzowanemu urządzeniu (typ Surface Electro Optics, model: Phoenix-300) podłączonemu do komputera i sterowanemu przez program ImageXP. Program ten pozwalał na obserwacje kropeł. Zdjęcia kropeł wykonywane były za pomocą kamery CCD. Wykonane podczas pomiarów zdjęcia kropeł na łupku miedzionośnym opracowano w programie graficznym Image J wykreślając i odczytując wartości kątów postępujących i cofających. Następnie obliczono średnie arytmetyczne i odchylenia standardowe dla poszczególnych pomiarów. Dla każdej próbki łupka miedzionośnego wykonywano po 10 zdjęć kątów postępujących i cofających. Ponadto przed rozpoczęciem pomiarów właściwych każdorazowo mierzono kontrolnie kąty zwilżania wodą destylowaną (po 5 pomiarów) (Załęska, 2015).

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

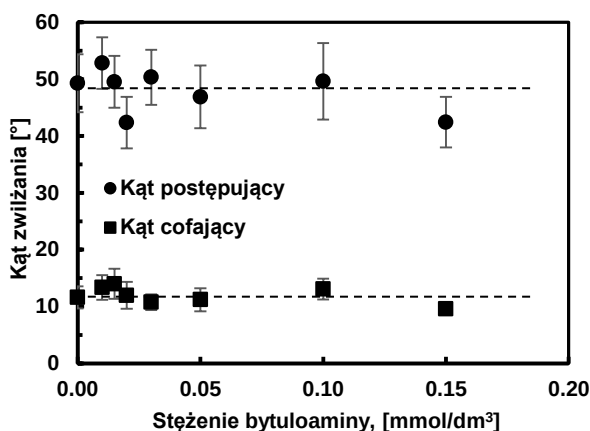
Wyniki badań kąta zwilżania łupka miedzionośnego w wodzie i w obecności wodnych roztworów dietyloaminy, butyloaminy i heksyloaminy przedstawiono na rys. 1-3. Jako stężenie 0 mol/dm³ przyjęto średnią wartość pomiarów dla wody destylowanej. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że łupek miedzionośny wykazuje naturalną hydrofobowość ponieważ jego postępujący kąt zwilżania w wodzie destylowanej jest większy od zera i wynosi około 49±5°, zaś kąt cofający 12±2°. Naturalna hydrofobowość łupka została również potwierdzona w badaniach Bednarek i Kowalczuka (2014). Wartości kątów postępujących i cofających w obecności wody destylowanej wynoszą w ich pracy odpowiednio 43° i 24°. Według Drzymały (2014) naturalna hydrofobowość łupka wyrażona jako flotometryczny kąt zwilżania wynosi około 43°. Hydrofobowość tę potwierdzają również badania Szyszki i Szczepańskiego (2015), gdzie kąt zwilżania mierzony metodą uwiecznionego pęcherzyka wynosił 31° w wodzie destylowanej.



Rysunek 1.

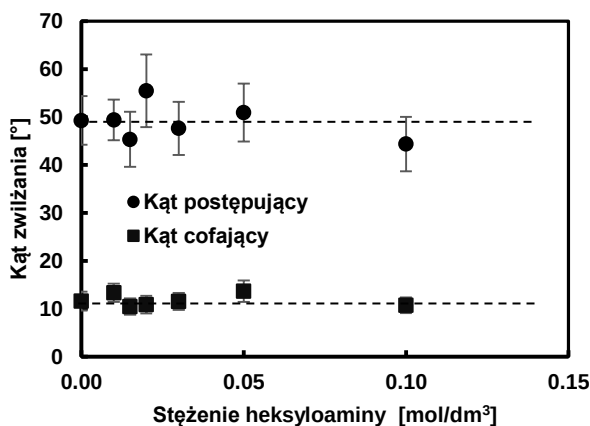
Wykres zależności kątów cofających i postępujących łupka miedzionośnego od stężenia roztworu dietyloaminy

Wyniki badań kąta zwilżania łupka miedzionośnego w obecności amin krótkołańcuchowych (dietyloamina rys. 1, butyloamina rys. 2, heksyloamin rys. 3) podobne są do wartości otrzymanych przy pomiarach w wodzie destylowanej. Maksymalne różnice pomiędzy średnimi wartościami oscylowały wokół 6° w przypadku kątów cofających i 10° w przypadku kątów postępujących. Nie stwierdzono występowania zależności pomiędzy stężeniem odczynnika a zmianą wartości kąta zwilżania (rys. 1-3). Oznacza to, że krótkołańcuchowe aminy, do badanego w tej pracy stężenia 0.15 mol/dm^3 , nie zmieniają hydrofobowości łupka miedzionośnego.



Rysunek 2.

Wykres zależności kątów cofających i postępujących łupka miedzionośnego od stężenia roztworu butyloaminy



Rysunek 2.

Wykres zależności kątów cofających i postępujących łupka miedzionośnego od stężenia roztworu heksyloaminy

W pracy Kowalczuka (2015) wykazano, że heksyloamina wykazuje właściwości spieniające, ponieważ dochodzi do jej adsorpcji na granicy faz ciecz-gaz, a jej użycie prowadzi do powstawania stabilnej piany. Heksyloamina nie wykazywała właściwości

zbierających i w procesie flotacji pełniła rolę spieniacza. Ponadto jej zastosowanie skutkowało zerwaniem filmu wodnego pomiędzy pęcherzykiem gazu a ziarnem mineralnym (Kowalczyk i in., 2015a). Podobne wyniki uzyskała w swoich badaniach Szajowska i wsp. (2014) przeprowadzając flotację pianową ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda. Kowalczyk i wsp. (2015b) w swej pracy zajęli się wpływem typu i stężenia spieniacza we flotacji bezkolektorowej łupka miedzionośnego w kolumnie flotacyjnej. Jednym z zastosowanych przez nich odczynników spieniających była heksyloamina. Fuerstenau i wsp. (1964) przedstawili w swej pracy wpływ długości łańcucha węglowodorowego na właściwości powierzchniowe ciał stałych. Według nich aminy długołańcuchowe (od oktyloaminy) wykazują właściwości hydrofobizujące.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że aminy krótkołańcuchowe, z liczbą atomów węgla C w łańcuchu alkiowym równą C=2, C=4 i C=6, w zakresie badanych w tej pracy stężeń, nie wykazują właściwości hydrofobizujących powierzchni łupka miedzionośnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej autorstwa E. Załęskiej pt. „Pomiar hydrofobowości łupka miedzionośnego metodą siedzącej kropli w obecności różnych odczynników flotacyjnych”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

- BEDNAREK P., KOWALCZYK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014, 51-55.
- DRZYMAŁA J., 2001. *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014., 77-82.
- FUERSTENAU D.W., HEALY T.W., SOMASUNDARAN P., 1964. *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, nr 229, s. 321–323.
- KOWALCZYK P.B., 2015, *Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine*. Int. J. Miner. Process. 140, 66–71.
- KOWALCZYK P.B., ZAWAŁA J., NIECIKOWSKA A., MALYSY K., 2015a. *Flotation hydrophobicity and bubble attachment to the quartz surface in the presence of hexylamine*. Separation science - theory and practice 2015 : proceedings of the IIIrd International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, 6-10 September 2015, Karpacz, Poland, eds. A. Jakubiak-Marcinkowska, A.W. Trochimczuk. Ofic. Wyd. PWr, 61-62.
- KOWALCZYK P. B., MROCZKO D., DRZYMAŁA J., 2015b. *Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, nr 51 (2), s. 547-558.
- LASKOWSKI J., 2013. *From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: a potash ore flotation mechanism*. Miner. Eng., 45, 170–179.

- LASKOWSKI J., KITCHENER J.A., 1969. *The hydrophilic–hydrophobic transition on silica*. J. Colloid Interface Sci., 29 (4), 670–679.
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- SZAJOWSKA J., WEJMAN K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014, 91-97.
- SZYSZKA D., SZCZEPAŃSKI W., 2015. *Porównanie kąta zwilżania łupka miedzionośnego badanego metodą siedzącej kropli i metodą uwięzionego pęcherzyka w obecności wybranych speniaczy*. III Polski Kongres Górniczy, Mineralurgia i wykorzystanie surowców mineralnych, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 75-79.
- ZALĘSKA E., 2015. *Pomiar hydrofobowości łupka miedzionośnego metodą siedzącej kropli w obecności różnych odczynników flotacyjnych*. Praca magisterska, opiekun P.B. Kowalczyk, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska.

Flotacja ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności amin

Kamil Milewski, Tomasz Ratajczak, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, tomasz.ratajczak@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano flotację mieszaniny ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności butyloaminy i heksyloaminy. Na podstawie otrzymanych badań wykazano, że flotacja łupka i kwarcu zachodzi zarówno w roztworze heksyloaminy, jak i butyloaminy, ale przy różnych stężeniach, w zakresie 0,05-1,4 g/dm³. Ustalono, przy jakich klasach ziarnowych oraz w obecności jakich odczynników następuje skuteczny rozdział łupka miedzionośnego od kwarcu.

WSTĘP

Flotacja jest jedną z najważniejszych metod wzbogacania surowców mineralnych. Polega ona na selektywnym rozdzielaniu ziarn hydrofobowych od hydrofilnych za pomocą pęcherzyków gazu rozprowadzonych w środowisku wodnym. Dla zwiększenia skuteczności rozdzielania ziarn mineralnych stosuje się różnego rodzaju odczynniki flotacyjne, które mogą pełnić rolę kolektora, spieniacza lub modyfikatora. W procesie flotacji kolektory mają za zadanie hydrofobizować powierzchnię minerału, spieniacze zwiększać stabilność pęcherzyków gazu, a przez to wytwarzającej się piany, w której są zawieszone hydrofobowe ziarna mineralne, natomiast modyfikatory zmieniać właściwości środowiska wodnego, w którym zachodzi flotacja (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).

Celem tej pracy była ocena możliwości rozdzielania łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności amin (spieniaczy). W tym celu, wykonano flotacje modelowej mieszaniny łupka i kwarcu w roztworach butyloaminy i heksyloaminy. W wyniku przeprowadzonych badań określono efektywne klasy ziarnowe łupka i kwarcu w zależności od typu i dawki zastosowanych odczynników flotacyjnych.

Przeprowadzone w tej pracy badania modelowe rozdzielania łupka od kwarcu mogą stanowić element badań zasadniczych, w których dąży się do oddzielenia z łupka miedzionośnego siarczkowych minerałów miedzi od zanieczyszczeń, przede wszystkim krzemionki.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego z rejonu Polkowice-Sieroszowice wydobywany przez KGHM Polska Miedź S.A. W jego składzie mineralnym wyróżnia się głównie krzemionkę (około 31%), węgiel organiczny (około 9%), dolomit, glinokrzemiany oraz siarczkowe minerały miedzi (m.in. bornit, 0,4 – 1,63%) (Konopacka i Zagożdżon, 2014).

Piasek kwarcowy pochodził z Kopalni i Zakładu Przeróbczego Piasków Szklarskich Osiecznica Sp. z o.o. (KiZPPS, 2015), charakteryzujący się bardzo dużą czystością chemiczną (98% SiO_2 ; 0,05% Fe_2O_3 ; 0,3% TiO_2) (Szajowska i inni, 2014).

Pod względem właściwości flotacyjnych, łupek charakteryzuje się naturalną hydrofobowością, wyrażoną kątem zwilżania θ wynoszącym około 45 stopni (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Drzymała, 2014), natomiast kwarc może być zaliczany do substancji hydrofilnych lub słabo hydrofobowych ($\theta \approx 18^\circ$) (Drzymała, 2009; Kowalczyk, 2015).

Do przeprowadzenia flotacji przygotowano 50 g (w stosunku masowym 1:9) mieszaniny łupka miedzionośnego i piasku kwarcowego, w klasach ziarnowych <0,1; 0,1-0,2; 0,2-0,3; 0,3-0,5 oraz >0,5 mm. Flotacje prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr w obecności heksyloaminy $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ przy stężeniach 0,05; 0,1 i 0,2 g/dm^3 oraz butyloaminy $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ przy stężeniach 0,1; 0,6; 1,0 i 1,4 g/dm^3 . Produkty pianowe (koncentrat) zbierano w czasie 1, 5, 10 i 17 min. Następnie produkty flotacji ważono i poddawano analizie mikroskopowej na zawartość łupka i kwarcu.

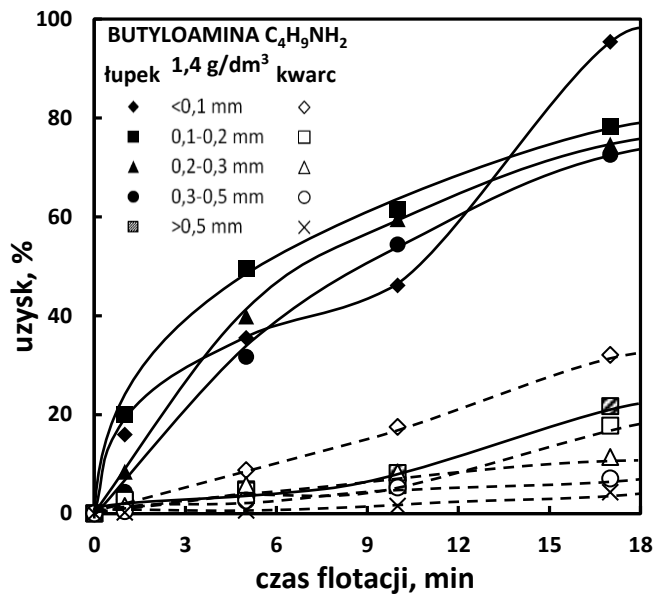
W dalszej części tej pracy przedstawiono wyniki flotacji łupka i kwarcu w poszczególnych ich klasach ziarnowych w obecności badanych amin, przy stężeniach maksymalnych, przyjętych w tej pracy. Następnie pokazano wpływ typu i dawki zastosowanych amin na flotację badanej mieszaniny.

WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

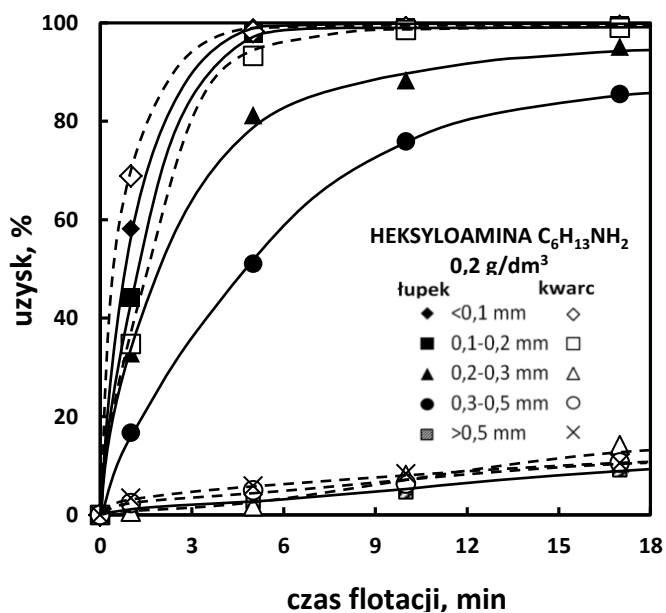
Na rysunku 1. przedstawiono kinetykę flotacji ziarn kwarcu i łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy przy stężeniu 1,40 g/dm^3 . Z rysunku wynika, im dłuższy czas flotacji tym lepsze wzbogacanie w danych klasach ziarnowych łupka miedzionośnego i kwarcu. W czasie 17 minut dla łupka o rozmiarze ziarn poniżej 0,1 mm odnotowano uzysk na poziomie 98%, natomiast dla klas ziarnowych 0,1-0,5 mm około 70-80%. Dla kwarcu skuteczność flotacji była poniżej 30%. Można więc przypuszczać, że obserwowane niewielkie uzyski kwarcu w obecności butyloaminy wynikają z wyniesienia mechanicznego opisanego przez Konopacką (2005). Zatem, istnieje możliwość rozdziału łupka i kwarcu metodą flotacji w obecności butyloaminy w zakresie klas ziarnowych poniżej 0,5 mm.

Na rysunku 2. pokazano uzysk ziarn kwarcu i łupka miedzionośnego od czasu flotacji przy stężeniu 0,20 g/dm^3 heksyloaminy. Z przedstawionej zależności wynika, że im mniejszy rozmiar ziarn kwarcu i łupka tym lepsza jest ich flotacja. Najwyższy uzysk powyżej 90% występuje dla łupka miedzionośnego o rozmiarze ziarn poniżej 0,3 mm oraz dla ziarn kwarcu o wielkości poniżej 0,2 mm. Ponadto, z rysunku 1. wynika, że dla klas ziarnowych od 0,2 do 0,5 mm następuje wyraźny rozdział łupka miedzionośnego od kwarcu, gdy kwarc w zasadzie nie flotuje. Obserwowane niewielkie uzyski kwarcu, poniżej 15%, w obecności heksyloaminy mogą również świadczyć o wyniesieniu mechanicznym.

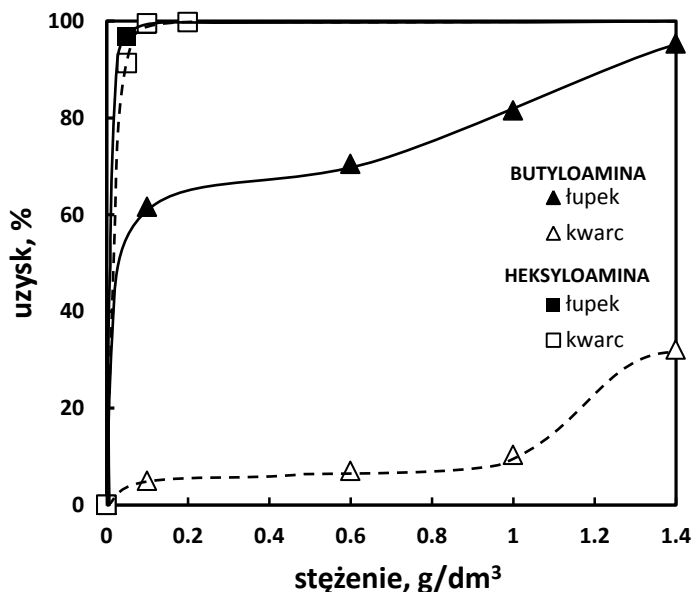
Natomiast na rysunku 3. pokazano zależność uzysku łupka i kwarcu od stężenia aminy po 17 minutach flotacji dla klasy ziarnowej <0,1 mm. Z rysunku wynika, że lepszy rozdział badanych substancji występuje dla ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności butyloaminy. Natomiast flotacyjny rozdział w obecności heksyloaminy nie jest możliwy, w tej klasie ziarnowej, co obserwowali również Szajowska i inni (2014).



Rysunek 1.
 Kinetyka flotacji kwarcu i łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy przy stężeniu 1,4 g/dm³



Rysunek 2.
 Kinetyka flotacji kwarcu i łupka miedzionośnego w obecności heksoaminy przy stężeniu 0,2 g/dm³



Rysunek 3.
Flotacja łupka i kwarcu o rozmiarach ziarn poniżej 0,1 mm w obecności amin.
Czas flotacji 17 min

Porównując wyniki badań flotacji łupka miedzionośnego i kwarcu można stwierdzić, że flotacja przy zastosowaniu heksyloaminy jest lepsza i szybciej zachodzi dla ziarn łupka i kwarcu, niż przy użyciu butyloaminy. Większy uzysk ziarn kwarcu i łupka miedzionośnego w przypadku użycia heksyloaminy $C_6H_{13}NH_2$ w porównaniu do butyloaminy $C_4H_9NH_2$ (pomimo użycia większych dawek butyloaminy) jest spowodowany długością łańcucha węglowodorowego. Aminy wraz z dłuższym łańcuchem węglowodorowym są coraz słabiej i gorzej rozpuszczalne w wodzie oraz posiadają właściwości hydrofobizujące powierzchnię ziarn mineralnych, zwłaszcza kwarcu (Drzymala, 2009). Jeśli liczba węgli jest większa i łańcuch węglowodorowy w cząsteczce amin jest dłuższy to uzysk ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu zwiększa się. Szerzej na temat wpływu długości łańcucha węglowodorowego i stężenia amin na flotację kwarcu przedstawiono w pracy Fuerstenaua i innych (1964).

WNIOSKI

W pracy analizowano wpływ amin na flotację ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu. Wykazano, że we flotacji łupka miedzionośnego i kwarcu następuje wyraźny rozdział tych minerałów dla określonych klas ziarnowych i danym stężeniu spieniaczy. W obecności heksyloaminy o stężeniu $0,20 \text{ g/dm}^3$ skuteczny rozdział łupka i kwarcu następował w klasach ziarnowych od 0,2 do 0,5 mm, natomiast dla butyloaminy o stężeniu $1,40 \text{ g/dm}^3$ w klasach ziarnowych poniżej 0,5 mm.

Pokazano również, że możliwa jest skuteczna flotacja kwarcu (o rozmiarze ziarn poniżej 0,2 mm) w roztworze heksyloaminy przy stężeniu $0,2 \text{ g/dm}^3$, co może być związane z właściwościami hydrofobizującymi heksyloaminy w procesie flotacji. W przeciwieństwie do butyloaminy, w obecności, której kwarc nie flotował, a zaobserwowane niewielkie wartości

uzysku flotacji kwarcu mogą świadczyć o wyniesieniu mechanicznym. Wyniki te potwierdzają badania Penga i Drzymały (2014), którzy wykazali, że kwarc w obecności spieniaczy nie flotuje.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (K. Milewski) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BEDNAREK P., KOWALCZUK P.B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 51-55.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy Mineralurgii*. Wydanie II zmienione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Fotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82.
- FUERSTENAU, D.W., HEALY, T.W., SOMASUNDARAN, P., 1964. *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*, Trans. AIME, 229, 321-323.
- KiZPPS Sp. z o.o., Kopalnia i Zakład Przeróbczy Piasków Szklarskich Osiecznica Sp. z o.o., <http://www.osiecznica.com.pl/index1.htm> (dostęp 2.11.2015 r., godz. 16:48).
- KONOPACKA, Ż., 2005, *Flotacja mechaniczna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 7-12.
- KOWALCZUK P.B., 2015. *Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine*. Int. J. Miner. Process. 140, 66–71.
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- MILEWSKI K., 2016. *Zachowanie się łupka miedzionośnego i kwarcu w maszynie flotacyjnej*. Praca dyplomowa, opiekun T. Ratajczak, WGGG PWr, Wrocław.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014. *Porównanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 71-75.
- SZAJOWSKA J., WEJMAN K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 91-97.

Flotacja łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy, pentyloaminy i heksyloaminy

Danuta Szyszka, Aleksandra Bacia

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, danuta.szyszka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ typu oraz stężenia zastosowanych amin takich jak butyloamina, pentyloamina i heksyloamina w warunkach bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Otrzymane wyniki wykazały, że badane aminy można zastosować jako spieniacze we flotacji łupka miedzionośnego w określonych zakresach stężeń.

WSTĘP

Głównym celem przeróbki kopalin, jest uzyskanie z wydobytej kopaliny produktów handlowych o wymaganej jakości. Wzbogacanie urobku polega na usunięciu z niego, w jak największym stopniu, nieużytecznych ziarn np. skały płonnej tak aby zwiększyć udział ziarn minerału użytecznego. Jedną z metod wzbogacania jest flotacja, podczas którego wykorzystywane są różnice we własnościach powierzchniowych cząstek. Rozdział minerałów użytecznych od skały płonnej w tym procesie zachodzi w wodzie przy wykorzystywaniu różnic w zwilżalności powierzchni ziarn przez wodę.

Szacuje się, że metodą flotacji wzbogacane jest około 80-90 % wydobywanych na świecie rud metali nieżelaznych. W Polsce ta metoda przeróbki jest stosowana przez KGHM Polska Miedź S.A. do wzbogacania siarczkowej rudy miedzi wydobywanej w trzech kopalniach (Łuszczkiewicz, 2010).

W celu poprawy jakości przeprowadzanych flotacji stosuje się różnego rodzaju odczynniki chemiczne takie jak kolektory, aktywatory, depresory oraz spieniacze. Każdy z tych odczynników w inny sposób wpływa na poprawę procesu flotacji (Wills i Napier-Munn, 2006; Drzymała, 2007).

W pracy przebadano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupek jest ważnym technologicznie składnikiem rudy z dużą zawartością metali w tym miedzi dochodzącą nawet do 10%. Ze względu na swoje właściwości (Kijewski i Leszczyński, 2010; Pactwa, 2012) stwarza on różnego rodzaju trudności podczas wzbogacania flotacyjnego. Łupek cechsztyński pochodzący z tego złoża jak wykazały badania flotometryczne jest hydrofilny, ponieważ nie flotuje w obecności wody destylowanej w celce Hallimonda (Drzymała i Bigosiński, 1995). W wielu pracach wykazano jednak, że ulega on flotacji po zastosowaniu wybranych spieniaczy (Szyszka i in., 2014a; Szyszka i in., 2014b; Szyszka i in., 2015; Kowalczuk i in., 2014; Witecki i in., 2014).

Bazując na informacjach pochodzących z Zakładów Wzbogacania Rud, KGHM Polska Miedź S.A. wiadomo, że zawartość rudy łupkowej, kierowanej do procesu flotacji jest różna.

Przykładowo w ZWR Rudna zawartość rudy łupkowej w nadawie wynosi 5,5 %, natomiast w ZWR Lubin – 8,1 % (Bakalarz, 2014).

Celem pracy było zbadanie wpływu odczynników z grupy amin na kinetykę oraz wydajność procesu flotacji łupka miedzionośnego. Badania przeprowadzono z użyciem takich amin jak: butyloamina, pentyloamina i heksyloamina. Wykonane badania stanowiły podstawę do rozważań na temat przydatności wybranych związków w procesie flotacji, sposobu ich działania oraz wydajności przeprowadzonych procesów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badaniu poddano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupek miedzionośny został poddany kruszeniu na kruszarce szczękowej typu LAB-01-65, a następnie materiał kierowano do dezintegratora. W ostatnim etapie przygotowania łupka miedzionośnego do flotacji całość materiału przesiano przez sito o oczkach 0,1 mm (Bacia, 2015).

Rozdrobniony materiał poddano flotacji w laboratoryjnej maszynce typu mechanicznego Mechanobr (MM). Wszystkie eksperymenty flotacyjne przeprowadzono w celce o pojemności 0,25 dm³ przy obrotach wirnika 670 obr./min i przepływie powietrza 87 dm³/h. Badania prowadzono przy użyciu trzech amin występujących po sobie w szeregu homologicznym. Były to odczynniki takie jak butyloamina o wzorze chemicznym C₄H₁₁N, pentyloamina C₅H₁₅N, oraz heksyloamina, której zwór sumaryczny to C₆H₁₅N. W zależności od charakterystyki przebiegu procesu w sytuacji, w której zauważono, że flotacja była mało efektywna zwiększano stężenie danego odczynnika. Natomiast w momencie gdy flotacja przebiegała zbyt gwałtownie stężenie odczynnika zmniejszano o określoną ilość. W tabeli 1. zestawiono wszystkie przebadane stężenia zastosowanych odczynników (Bacia, 2015).

Poszczególne produkty flotacji były zbierane odpowiednio po upływie 1 min pierwszy koncentrat następnie przez 4 min drugi koncentrat i odpowiednio przez 5 min i 7 min był zbierany trzeci i czwarty koncentrat. W trakcie flotacji uzupełniano ubytki cieczy w celce flotacyjnej przygotowanym wcześniej roztworem spieniacza o danym stężeniu.

Otrzymane produkty flotacji suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 °C przez 24 godziny. Po wysuszeniu wszystkie produkty zważono na wadze technicznej o dokładności 0,1 g. Na podstawie otrzymanych wyników policzono bilanse flotacji łupka miedzionośnego.

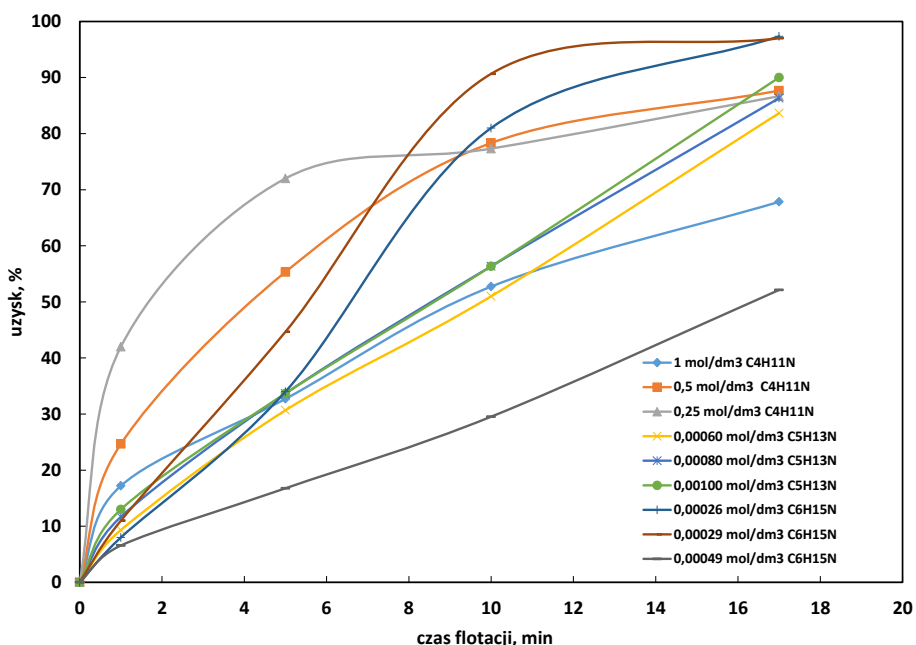
Tabela 1.
Zestawienie stężeń amin użytych do flotacji łupka miedzionośnego

Odczynnik	Masa molowa g/mol	Stężenie		
		g/Mg	g/dm ³	mol/dm ³
Butyloamina C ₄ H ₁₁ N	73,14	91 425	18,28	0,25
		182 850	36,57	0,50
		365 700	73,14	1,00
		731 400	148,28	2,00
Pentyloamina C ₅ H ₁₃ N	87,16	250	0,05	0,0006
		350	0,07	0,0008
		450	0,09	0,0010
		650	0,13	0,0015
Heksyloamina C ₆ H ₁₅ N	101,19	133	0,026	0,00026
		150	0,029	0,00029
		350	0,069	0,00069

WYNIKI I Dyskusja badań

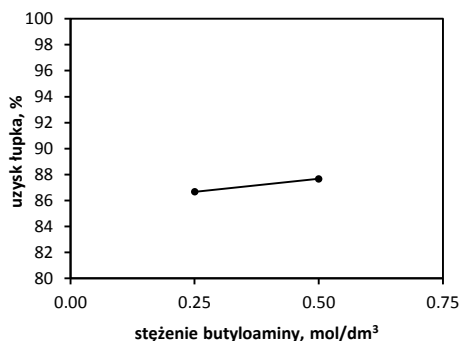
Rysunek 1 przedstawia zebrane wszystkie wyniki flotacji dla badanych amin. Analizując wykresy oraz wcześniej sporządzone tabele można zauważyć, że największe uzyski zostały osiągnięto przy flotacji w obecności heksyloaminy przy stężeniach 0,00026, 0,00029 mol/dm³. Stosunkowo wysokie uzyski zanotowano dla pentyloaminy przy stężeniach 0,00060, 0,00080, 0,00100 mol/dm³ i butyloaminy przy stężeniach 0,25, 0,5 mol/dm³. W tych przypadkach można było zauważyć tendencję wzrostową uzysków, wraz ze wzrostem stężenia badanego odczynnika (rys. 2-4). Pierwszym wnioskiem jaki nasuwa się, to fakt, że aminy wyższych rzędów przy zastosowaniu niższych stężeń dają bardzo wysokie uzyski. Natomiast wyższe stężenia skracają czas flotacji i powodują wyflotowanie całości materiału, łącznie z ziarnami skały płonnej. Fuerstenau i in. (1964), pokazali, że uzysk (kwarcu) w przypadku amin zależy od zastosowanego stężenia i długości łańcucha. Autorzy udowodnili, że im dłuższy jest rodnik węglowodorowy aminy, tym flotacja minerału następuje przy niższym stężeniu. Cenną informacją jaką uzyskuje się analizując wyniki otrzymane w tej pracy jest to, że butyloamina, pentyloamina i heksyloamina dają wysokie uzyski odpowiednio 87, 90, 97% przy stężeniach 0,25, 0,001, 0,00026 mol/dm³.

W procesie technologicznym, gdzie spieniacze stosowane są na dużo większą skalę niż w warunkach laboratoryjnych, ilość stosowanego odczynnika ma ogromne znaczenie. Ważne jest aby stosowany we flotacji odczynnik spieniający, przy zastosowaniu jak najmniejszej ilości, pozwalał na uzyskanie możliwie najwyższych uzysków.



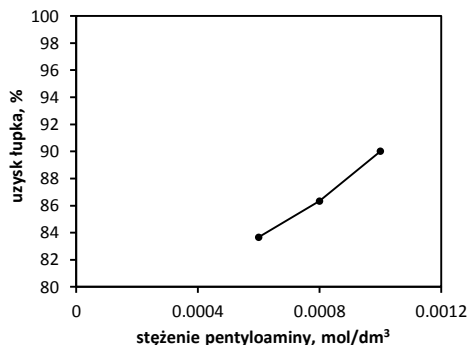
Rysunek 1.

Uzysk łupka miedzionośnego w czasie dla badanych amin przy różnych stężeniach



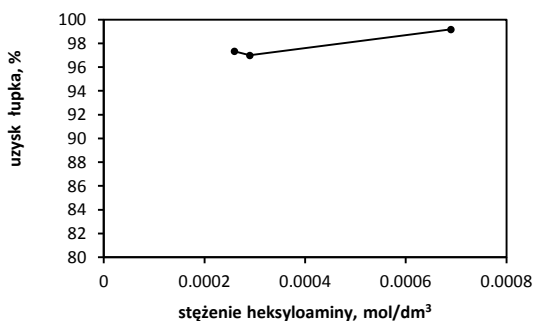
Rysunek 2.

Wpływ stężenia butyloaminy na maksymalny uzysk łupka miedzionośnego



Rysunek 3.

Wpływ stężenia pentyloaminy na maksymalny uzysk łupka miedzionośnego



Rysunek 4.

Wpływ stężenia heksyloaminy na maksymalny uzysk łupka miedzionośnego

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ stężenia zastosowanych amin butyloaminy, pentyloaminy oraz heksyloaminy na uzysk łupka miedzionośnego. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń oraz analizy uzyskanych wyników wykazano, że uzysk oraz szybkość procesu flotacji łupka miedzionośnego są zależne od dawki zastosowanego spieniacza.

Zaobserwowano, że jakość piany wynoszącej ziarna mineralne jest zależna od stężenia odczynnika spieniającego. Im wyższe stężenie spieniacza tym bardziej obfita, gęsta i stabilna piana. Wraz ze zmniejszaniem stężenia odczynnika spieniającego piana była mniej trwała i szybko ulegała zniszczeniu.

Zastosowanie związków chemicznych z grupy amin jako spieniaczy, pozwoliło na otrzymanie wysokich wychodów. Zauważono tendencję wzrostową wychodów, wraz ze wzrostem stężenia odczynnika spieniającego.

Otrzymane wyniki i przeprowadzone obserwacje wskazują na to, że możliwy jest rozdział ziarn mineralnych od ziarn skały płonnej przy zastosowaniu odpowiednich dawek spieniaczy bez użycia kolektorów. Widać również, że zastosowanie niewielkich stężeń badanych odczynników pozwala na uzyskanie dużych uzysków.

Podsumowując użyte odczynniki z grupy amin, mogą być sklasyfikowane jako spieniacze do procesu flotacji, ponieważ przy zastosowaniu odpowiednich dawek powodują utworzenie stabilnej piany, pozwalają na uzyskanie dużych uzysków łupka

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (A. Bacia) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- BACIA A., 2015. *Właściwości i selekcja speniaczy flotacyjnych dla podwyższenia wskaźników wzbogacania w obecności łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun D. Szyszka, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, s.13-18
- DRZYMAŁA J., 2007. *Mineral Processing Foundations of theory and practice of minerallurgy*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- DRZYMAŁA J., BIGOŚIŃSKI J., 1995. *Collectorless flotation of sulfides occurring in the Fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*. Mineralogia Polonica, 26(1), 63-73.
- FUERSTENAU D.W., HEALY T.W., SOMASUNDARAN P., 1964. *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*. Trans. AIME, 229, 321-323.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN nr 79, s. 131-146.
- KOWALCZUK P.B., BULUC B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2014. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 50(2), 835–840.
- PACTWA K., 2012. *Geomorfologiczne i geochemiczne uwarunkowania mineralizacji złoża LGOM*. Przegląd Górniczy, T.68, nr 3, s.158-163
- SZYSZKA D., SIWIAK M., KOWALCZUK P.B., 2014a. *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*. Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, s. 65-69.
- SZYSZKA D., PAŹIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014b. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*. Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 103-106.
- SZYSZKA, D., SZCZEPAŃSKI W., 2015. *Contact angle of copper-bearing shales using the sessile drop and captive bubble methods in the presence of selected frothers*. Mining Science, 22. 183-191.
- WILLS, B., NAPIER-MUNN, T., 2006. *Mineral Processing Technology*. Elsevier Science & Technology Books.

Ocena możliwości wydzielania łupka miedzionośnego z odpadów flotacyjnych z bieżącej produkcji KGHM

Krystian Stadnicki, Magdalena Duchnowska

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, magdalena.duchnowska@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy analizowano możliwości zmniejszenia strat składników użytecznych w odpadach poflotacyjnych wzbogacania rudy miedzi. Przeprowadzono szereg flotacji z różnymi odczynnikami w określonych klasach ziarnowych. Na podstawie bilansów i krzywych wzbogacania stwierdzono, że możliwe jest wydzielenie z odpadów przemysłowych koncentratów łupkowych zawierających ponad 1,5% miedzi z zaznaczeniem, że flotacji zostanie poddana wydzielona z odpadów klasa ziarnowa powyżej 0,071 mm. W tej klasie ziarnowej miedź koncentruje się głównie w nieomielonej frakcji łupkowej.

WPROWADZENIE

Ruda wydobywana przez KGHM zawiera zbyt niskie zawartości miedzi aby mogła być poddana bezpośredniej przeróbce metalurgicznej. Średnia zawartość miedzi w nadawie do wzbogacania wynosi poniżej 2%, dlatego rudy muszą być wzbogacane, aby mogły spełnić wymogi hutnictwa. Proces wzbogacania polega na poddaniu rudy miedzi przeróbce mechanicznej oraz procesowi flotacji w wyniku, którego otrzymuje się koncentrat o zawartości miedzi pozwalającej na jego dalszą przeróbkę w hucie. Oprócz koncentratu powstają też odpady, które kierowane są na składowiska. Odpady stanowią około 95% masy wyeksploatowanego urobku (Konieczny i in., 2006). Obecnie, celem postawionym przez technologów wzbogacających rudę miedzi jest podwyższenie uzysków miedzi w koncentratkach końcowych, przy maksymalizacji w nich zawartości miedzi, a co za tym idzie obniżenie strat miedzi w odpadach wzbogacania (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006).

Na podstawie składu litologicznego geolodzy podzielili rudę miedzi wydobytą ze złoża na trzy odmiany litologiczne: frakcję łupkową o zawartości miedzi dochodzącej do 15%, frakcję węglanową o zawartości miedzi nie przekraczającej 3% oraz frakcję piaskowcową o zawartości miedzi poniżej 1% (Konstantynowicz-Zielińska, 1990). W zależności od rejonu eksploatacji wyeksploatowany ze złoża urobek różni się procentową zawartością poszczególnych odmian litologicznych. W rejonie kopalni Lubin urobek tworzy mieszanina odmian piaskowcowo-węglanowo-łupkowych rud miedzi (Piestrzyński, 1996). Odmienne udziały poszczególnych rud w nadawie do procesu determinują różnice w sposobie ich przeróbki. W Rejonie ZWR Lubin, z uwagi na skład litologiczny wzbogacanie odbywa się w dwóch ciągach produkcyjnych łupkowo-węglanowym (ruda wymagająca wyższego stopnia rozdrobnienia) oraz piaskowcowym–ruda o właściwościach sprzyjających procesom rozdrabniania (Grotowski i in., 1996).

Odpady poflotacyjne powstałe w wyniku przeróbki rudy zawierają około 0,15-0,30% miedzi (Speczik i in., 2003). Główną masę odpadów stanowi kwarc, węglany (dolomit, kalcyt)

i minerały ilaste. Minerały węglanowe zawarte w odpadach utrzymują ich odczyn pH w stanie niemalże obojętnym (lekko alkaliczny) (Piestrzyński, 1996). Odczyn ten zabezpiecza wody gruntowe przed przenikaniem do nich metali ciężkich, które śladowo występują w odpadach. Ich zawartości określane w składowiskach poza miedzią i ołowiem są równe średniemu rozproszeniu w skorupie ziemskiej. Oznacza to, że nagromadzenie tych metali w składowiskach nie stanowi znacznego zagrożenia ekologicznego (Łuszczkiewicz, 2000).

Celem pracy było określenie możliwości zmniejszenia strat łupka miedzionośnego i miedzi w odpadach poflotacyjnych ze wzbogacania lubińskiej rudy miedzi.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań była próbka odpadów poflotacyjnych pobrana z bieżącej produkcji z Rejonu ZWR Lubin z ciągu I (ciąg łupkowo-węglanowy). Próbkę pobrano na początku listopada 2015, w postaci zawiesiny o objętości wynoszącej około 50 dm³.

W pierwszym etapie badań wykonano analizę składu ziarnowego pobranego materiału (tabela 4). Ustalono, że odpady ze wzbogacania lubińskiej rudy miedzi zawierają ponad 50% ziarn poniżej 0,071 mm. Na tej podstawie ustalono, że dalsze badania nad tym materiałem będą prowadzone w dwóch klasach ziarnowych: poniżej 0,071 mm oraz powyżej 0,071 mm.

Tabela 1.
Skład ziarnowy odpadów z Rejonu ZWR Lubin

Klasa ziarnowa, mm	Wychód, %	Wychód kumulowany, Σ%, %
0,315 < powyżej	0,06	0,06
0,2 < 0,315	1,11	1,16
0,1 < 0,2	32,91	34,07
0,071 < 0,1	11,60	45,67
0,040 < 0,071	14,18	59,84
poniżej < 0,040	40,16	100,00
Nadawa	100,00	-

W kolejnym etapie odpady flotacyjne, rozdzielone na dwie klasy ziarnowe i wzbogacano flotacyjnie, w celu wydzielienia z nich frakcji łupkowej i miedzi. Flotacje prowadzono w 1,5 dm³ komórce flotacyjnej maszynki mechanicznej typu Denver. Ustalono, że zagęszczenie części stałych w komórce będzie zbliżone do zagęszczenia nadawy na flotacje czyszczące w zakładzie przemysłowym Rejonu ZWR Lubin i będzie wynosiło około 230 g/dm³. Podczas flotacji regulowano obroty wirnika maszynki (900-1000 obr/min) oraz ilość zasysanego powietrza (40-60 dm³/godz.).

W sumie wykonano trzy serie eksperymentów. Pierwszą serię przeprowadzono wyłącznie z dodatkiem spiniacza, oraz dwóch kolejnych oprócz spiniacza użyto również zbieracza w postaci emulsji wodnej oleju napędowego. Zarówno w przypadku produktu dolnego przesiewania, jak i górnego, metodyka flotacji była zbliżona i polegała na kinetycznym rozflotowaniu odpadu ze zbieraniem koncentratów w określonych odstępach czasu.

Podczas flotacji jako spiniacza użyto przemysłowej mieszaniny Corflotu z Nasfrothem będących mieszaniną związków z grupy eterów alkilopoliglikoloetylenowych, natomiast jako zbieracz stosowano wodną emulsję oleju napędowego. Podczas flotacji spiniacz podawany był na czoło flotacji, natomiast zbieracz dawkowany był w dwóch porcjach: na czoło flotacji oraz po zakończeniu zbierania pierwszego koncentratu. Dawki odczynników użytych do flotacji zamieszczono w tabeli 2.

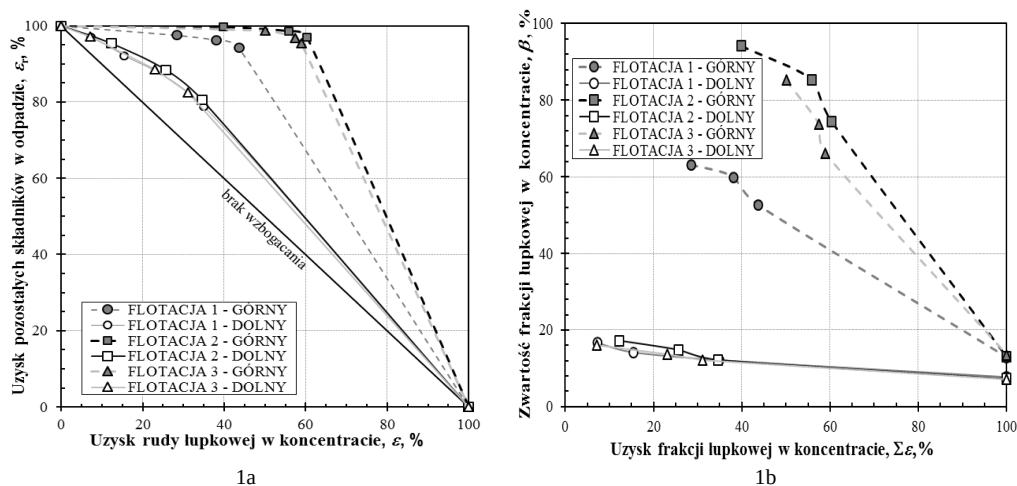
Tabela 2.
Dawki odczynników dla poszczególnych eksperymentów flotacyjnych

Eksperyment	Zbieracz g/Mg olej napędowy	Spiniacz, g/Mg Corflot+Nasfroth
Flotacja 1 – produkt górny	-	30
Flotacja 1 – produkt dolny	-	40
Flotacja 2 – produkt górny	200	10
Flotacja 2 – produkt dolny	200	30
Flotacja 3 – produkt górny	400	30
Flotacja 3 – produkt dolny	400	30

Zawartości frakcji łupkowej w produktach flotacji odpadów z Rejonu ZWR Lubin oraz nadawie na te flotacje określono na podstawie analizy mikroskopowej przy użyciu mikroskopu Motic Images Plus 2.0. W pracy zamieszczono również wyniki analizy zawartości miedzi w otrzymanych produktach.

WYNIKI BADAŃ

Na podstawie analizy krzywej wzbogacania Fuerstenaua stwierdzono, że istnieją istotne różnice podczas wzbogacania łupka z odpadów poflotacyjnych w dwóch klasach ziarnowych. Łupek miedzionośny o uziarnieniu poniżej 0,071 mm charakteryzował się niską selektywnością wzbogacania, bez względu na to czy odpady były flotowane z dodatkiem odczynnika zbierającego czy bez. Krzywe wzbogacania na wykresie Fuerstenaua są położone blisko linii braku wzbogacania (rys.1a).



Rysunek 1.

Krzywe wzbogacania Fuerstenaua i Halbicha dla frakcji łupkowej

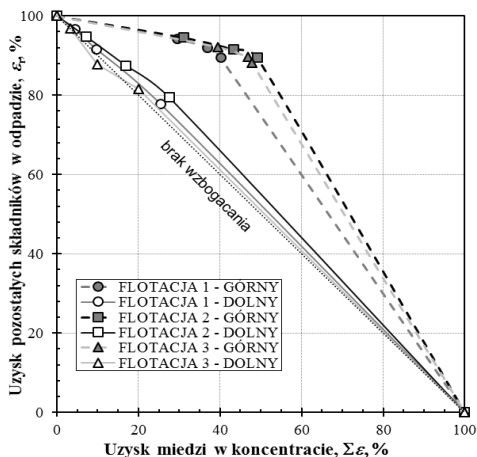
Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku produktu górnego przesiewania – klasy ziarnowej powyżej 0,071 mm. Flotacja łupka charakteryzowała się wysoką selektywnością. Na podstawie wykresu uzysk-uzysk ustalono, że dodatek zbieracza powodował polepszenie selektywności flotacji. Ustalono również, że przy niższej dawce zbieracza flotacja przebiegała lepiej, co może się wiązać z tym, że przy za wysokich dawkach oleju napędowego może

zachodzić wyniesienie mechaniczne ziarn kwarcu, a co za tym idzie obniżenie efektywności wzbogacania łupka.

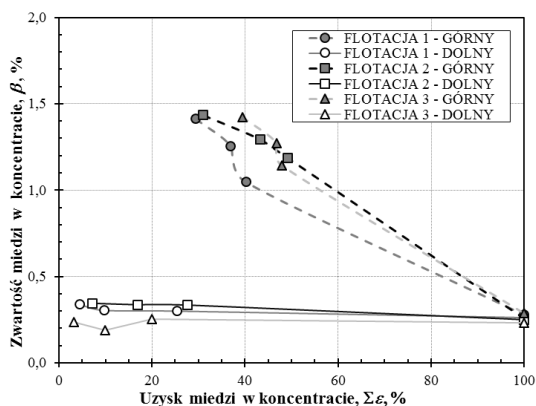
Koncentraty otrzymywane podczas flotacji produktu górnego przesiewania zawierały powyżej 60% łupka, przy jego uzysku w tych koncentratów wynoszącym około 60%. W przypadku flotacji produktu dolnego przesiewania stopień wzbogacenia był nieznaczny, koncentraty charakteryzowały się zawartościami łupka na poziomie nieznacznie wyższym od jego zawartości w nadawie.

Krzywe wzbogacania Fuerstenaua oraz Halbicha dla miedzi mają zbliżony układ do odpowiadających im wykresów wzbogacania dla frakcji łupkowej (rys. 2a-b.). Pozwala to stwierdzić, że obecność miedzi w odpadach poflotacyjnych jest tożsama z obecnością w nich łupka miedzionośnego. Dla klasy ziarnowej poniżej 0,071 mm flotacje charakteryzowały się bardzo niską selektywnością, a koncentraty miedziowe charakteryzowały się zawartością miedzi na poziomie zawartości miedzi w nadawie do procesu – odpadzie flotacyjnym.

Z analizy laboratoryjnej krzywej Halbicha wynika, że możliwe jest odzyskanie z klasy ziarnowej powyżej 0,071 mm około 50% miedzi, zakładając, że koncentrat ze wzbogacania będzie miał zawartość zbliżoną do zawartości miedzi w nadawie do flotacji w Rejonie ZWR Lubin. Produkty dodatkowego doflotowania odpadów z przeróbki miedzi mogłyby być ponownie skierowane do procesu mielenia, a następnie po połączeniu z nadawą na flotację, ponownie poddane wzbogacaniu flotacyjnemu.



2a



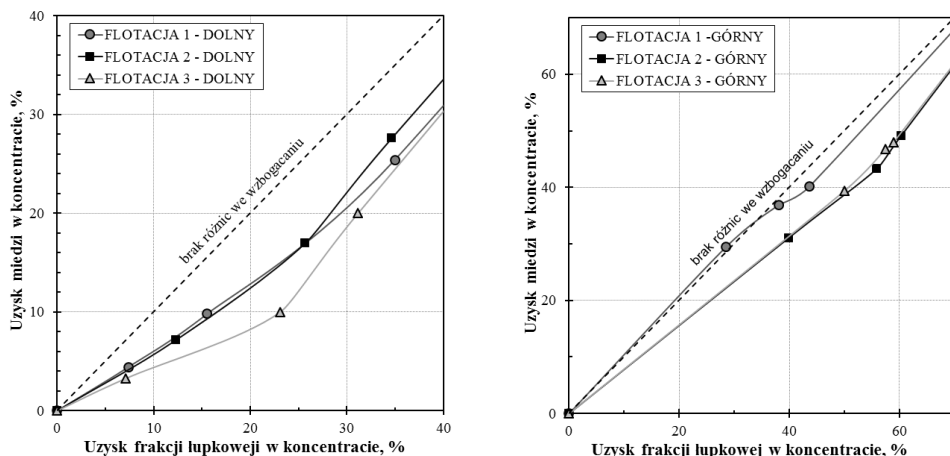
2b

Rysunek 2.

Krzywe wzbogacania Fuerstenaua i Halbicha dla miedzi

Na rysunku 3. przedstawiono analizę porównawczą wzbogacania miedzi i frakcji łupkowej. W przypadku produktu górnego, selektywność łupka i miedzi są na zbliżonym poziomie, zwłaszcza w przypadku flotacji bezkolektorowej. Najprawdopodobniej oznacza to, że w przypadku lubińskich odpadów flotacyjnych, miedź jest związana z niedomieloną frakcją łupkową.

W przypadku klasy ziarnowej poniżej 0,071 mm występują większe różnice we wzajemnym wzbogacaniu miedzi i łupka, co można związać z lepszym uwolnieniem ziarn minerałów siarczkowych z rudy łupkowej dla tej klasy ziarnowej.



Rysunek 3.

Krzywe uzysk-uzysk dla produktu górnego i dolnego przesiewania przez sito 0,071 mm

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przeprowadzono serie eksperymentów flotacyjnych mających na celu określone możliwości odzysku części użytecznych z odpadów po wzbogacaniu lubińskiej rudy miedzi. Odpady flotowano w dwóch klasach ziarnowych, przyjmując średnice ziarna podziałowego 0,071 mm. Do flotacji jako spieniacza użyto przemysłowej mieszanki Corflotu oraz Nasfrothu, natomiast jako odczynnik zbierający użyto emulsji wodnej oleju napędowego. W produktach flotacji analizowano zawartość łupka miedzionośnego oraz zawartość miedzi.

W wyniku analizy bilansów wzbogacania i krzywych wzbogacania ustalono, że flotacje przeprowadzone dla frakcji o uziarnieniu powyżej 0,071 mm charakteryzowały się znacznie wyższą selektywnością wzbogacania niż dla odpadów o uziarnieniu poniżej 0,071 mm. Koncentraty końcowe dla flotacji produktu górnego przesiewania zawierały ponad 60% rudy łupkowej, z jej uzyskiem w tym koncentracie na poziomie wynoszącym 60%.

Koncentraty miedziowe powstałe w wyniku wzbogacania produktu dolnego przesiewania odpadów cechowały się niską zawartością miedzi na poziomie zawartości w nadawie użytej do wzbogacania.

W wyniku flotacji odpadów o uziarnieniu powyżej 0,071 mm ustalono, że możliwe jest odzyskanie około 50% miedzi w nich zawartych, z założeniem, że koncentrat końcowy osiągnie zawartość miedzi zbliżoną do zawartości miedzi w nadawach do flotacji głównej w Rejonie ZWR Lubin.

Zarówno dla miedzi jak i dla rudy łupkowej krzywe wzbogacania mają bardzo zbliżony układ, co potwierdza że zawartość rudy łupkowej w odpadach jest tożsama z zawartością w nich miedzi. Krzywe wzbogacania na wykresie Fuerstenaua dla flotacji odpadów o uziarnieniu poniżej 0,071 mm, znajdują się blisko linii braku wzbogacania, bez względu na warunki w jakich była prowadzona flotacja (dawki zastosowanego zbieracza). W przypadku flotacji górnych produktów przesiewania krzywe wzbogacania znajdują się blisko linii idealnego wzbogacania (wysoka selektywność flotacji).

Największą selektywnością cechowała się flotacja produktu górnego przesiewania, w której użyto 200 g/Mg zbieracza. Ustalono, że zwiększenie dawki emulsji oleju napędowego nie

wpływa pozytywnie na skuteczność flotacji. Użycie zbyt wysokiej ilości zbieracza powoduje wyniesienie mechaniczne kwarcu, które obniża efektywność flotacji.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że korzystne byłoby dla procesu technologicznego wprowadzenie do układu wzbogacania dodatkowej klasyfikacji odpadów z flotacji głównej, która miałaby za zadanie wydzielenie niedomielonej rudy łupkowej. Ponowna flotacja otrzymanego produktu klasyfikacji, po jego wcześniejszym domieleniu, pozwoliłaby na ograniczenie strat miedzi w odpadach ze wzbogacania rudy miedzi.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań zawarte w pracy dyplomowej K. Stadnickiego pt. „Ocena możliwości wydzielania składników użytecznych z odpadów flotacyjnych z bieżącej produkcji KGHM”.

Autorzy dziękują dr A. Bakalarz za pomoc przy opracowywaniu publikacji.

LITERATURA

- GROTOWSKI A., BANACH Z., PLUSKOTA B., 1996. *Stan i ewolucja procesów technologicznych oraz wyposażenia technicznego w zakładach wzbogacania rud*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, s. 649-730.
- PIESTRZYŃSKI A., 1996. *Okruszcowanie*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 200-237.
- KONIECZNY A., GROTOWSKI A., ŁUSZCZKIEWICZ A., TRYBAŁSKI K., 2009. *Materiały Międzynarodowego Kongresu Górnictwa Rud Miedzi*, Lubin.
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA J., 1990. *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne. 35, 5-6, 128-133.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 2000. *Koncepcje wykorzystania odpadów flotacyjnych z przeróbki rud miedzi w regionie legnicko-głogowskim*, Inżynieria Mineralna 1, 25-35.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., WIENIEWSKI A., 2006. *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*. Górnictwo i Geoinżynieria, z. 3/1, 181-196.
- SPECZIK S., BACHOWSKI C., MIZERA A., GROTOWSKI A., 2003. *Stan aktualny i perspektywy gospodarki odpadami stałymi w KGHM Polska Miedź S.A.*, WARSZTATY 2003 z cyklu „Zagrożenia naturalne w górnictwie”.

Krytyczne stężenie koalescencji potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego

Danuta Szyszka

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, danuta.szyszka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zestawiono wyznaczone w badaniach własnych i przez innych autorów wartości krytycznego stężenia koalescencji (CCC) dla potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Otrzymane wartości CCC pozwalają na oszacowanie, w jakich zakresach stężeń danego odczynnika można poprowadzić optymalny proces flotacji.

WPROWADZENIE

Łupek jest ważnym technologicznie składnikiem rudy z dużą zawartością metali, w tym miedzi, dochodzącą nawet do 10%. Ze względu na swoje właściwości (Kijewski i Leszczyński, 2010, Pactwa, 2012) stwarza on różnego rodzaju trudności podczas wzbogacania flotacyjnego. Łupek cechsztyński pochodzący z tego złoża, jak wykazały badania flotometryczne jest hydrofilny, ponieważ nie flotuje w wodzie destylowanej w celce Hallimonda (Drzymała i Bigosiński, 1995). W wielu pracach wykazano jednak, że ulega on flotacji po zastosowaniu wybranych spieniaczy (Szyszka i in., 2014a; Szyszka i in., 2014b; Szyszka i in., 2015; Kowalczuk i in., 2014; Witecki i in.). Znajomość wartości CCC pozwala tak dobrać stężenie danego odczynnika, aby proces flotacji był najbardziej optymalny. Wyniki to z faktu, że najczęściej flotacje w warunkach laboratoryjnych prowadzi się przy stężeniach bliskich CCC.

Wpływ spieniaczy na wielkość pęcherzyków oraz proces flotacji był analizowany przez wielu autorów (Zhang i inni, 2013; Cho i Laskowski, 2002a; Grau i Laskowski, 2005; Gupta i inni, 2007, Finch i inni, 2008). Spieniacze zmniejszają wielkość pęcherzyków i zapobiegają ich koalescencji (CCC) oraz stabilizują pianę. Środki powierzchniowo-czynne stosowane jako spieniacze flotacyjne charakteryzowane są przez wiele parametrów, wśród nich wymienić można krytyczne stężenie koalescencji (CCC) (Cho, Laskowski, 2002a 2002b; Laskowski i inni, 2003; Laskowski, 2004). Krytyczne stężenie koalescencji jest to minimalne stężenie speniacza, które skutecznie zapobiega łączeniu się pęcherzyków powietrza w czasie flotacji w komorze flotacyjnej. Ogólnie obserwuje się, że im większa masa molowa speniacza, tym niższa jest jego wartość CCC (Szyszka i inni, 2008). Zhang i in. (2012), Kowalczuk (2013) i Szyszka (2014) wykazali, że istnieje silna korelacja pomiędzy CCC a masą molową i równowagą hydrofilowo-lipofilową.

Istnieją także inne wskaźniki jakości pian flotacyjnych, w tym dynamiczny wskaźnik pienienia DFI (Malysa i inni, 1978; Czarnecki i inni, 1982), (prędkość przenoszenia wody do piany przy 25% zawartości gazu w pianie $J_{w, eg}=25\%$ (Moyo i inni, 2007) oraz maksymalne wyniesienie mechaniczne drobnych ziarn do piany ε_{max} (Szyszka, 2007). Wstępne badania tych wskaźników sugerują że, z wyjątkiem DFI, są one do siebie podobne (Szyszka i inni, 2008).

Należy dodać, że według Drzymały (2016) wskaźnik DFI staje się podobny do innych wskaźników działania spieniaczy, jeżeli się go stosuje w formie $1/DFI$.

Niniejszy artykuł zawiera zestawienie wyznaczonych wartości krytycznego stężenia koalescencji CCC wybranych związków chemicznych, które były badane w wielu pracach badawczych, w tym te, które były opisane w monografii Łupki miedzionośny jako potencjalne speniace flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

METODYKA BADAŃ

Badania pomiaru krytycznego stężenia koalescencji prowadzono w celce flotacyjnej o pojemności 89 cm^3 . Powietrze do celki było tłoczone przez dwie cienkie kapilary zamocowane sztywno na metalowej płycie za pomocą pompki perystaltycznej. Przepływ powietrza wynosił $5\text{ dm}^3/\text{min}$. Pomiary prowadzono po ustaleniu się stanu równowagi w analizowanym układzie. Proces powstawania pęcherzyków powietrza fotografowano za pomocą aparatu cyfrowego NICON D5000 o matrycy 12,5 mln pikseli wraz z obiektywem NIKKOR AF-S o rozdzielczości 2144×1424 (JPEG). Podczas analizy obrazów oraz pomiarów średnic pęcherzyków powietrza w badanym stężeniu wybierano najlepsze jakościowo zdjęcia. Technika pomiaru wielkości pęcherzyków została szczegółowo przedstawiona w pracy Szyszki (Szyszka, 2006; 2013; 2014).

W pracy wyznaczono wartości CCC dla wodnych roztworów takich związków chemicznych jak eter etylowy glikolu dwuetylenowego (C_2E_2), sulfolan, pirydyna, siarczan dodecylosodowy (SDS), Brij 58P ($\text{C}_{16}\text{E}_{20}$), alkohol dwuacetonowy z tlenkiem mezytylu (ADTM), eter butylowy glikolu dwuetylenowego (C_4E_2), n-oktanol, ftalan dibutyli (FD), 4-Metylo-2-pentanol (metyloizobutylokarbinol) MIBC, p-Cresol, acetal, α -terpineol, chlorowodorek metyloaminy, etyloamina, chlorowodorek propyloaminy, butyloamina, heksyloamina, chlorek amonu, chlorek sodu, chlorek potasu, siarczan sodu. Zestawienie wszystkich parametrów zastosowanych do badań CCC związków przedstawia tabela 1.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Zjawisko koalescencji pęcherzyków powietrza dla w badanych roztworach spieniaczy mierzono w komorze flotacyjnej. Otrzymane średnice pęcherzyków powietrza przy badanych stężeniach przeliczono na średnią średnicę Sautera, a następnie wykreślono krzywe, które posłużyły do wyznaczenia wartości krytycznego stężenia koalescencji metodą aproksymacji (CCC). Wyznaczone wartości krytycznego stężenia koalescencji (CCC) dla wybranych i przetestowanych reagentów chemicznych przedstawiono w tabeli 1. Tabela 1. zawiera oprócz wartości CCC zmierzonych także wartości CCC (CCC_{95}) przytoczone z danych literaturowych (Zhang i inni, 2012).

W procesie technologicznym, gdzie speniace stosowane są na dużą skalę, ilość stosowanego odczynnika ma ogromne znaczenie. Ważne jest, aby stosowany we flotacji odczynnik spieniający, przy zastosowaniu jak najmniejszej ilości, pozwalał na uzyskanie założonych uzysków.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niniejszy artykuł przedstawia wyznaczone oraz literaturowe wartości krytycznego stężenia koalescencji CCC wybranych związków chemicznych, które były badane w wielu pracach jako potencjalne speniace flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

Znajomość wartości CCC pozwala tak dobrać stężenie danego odczynnika aby proces flotacji był najbardziej optymalny.

Podsumowując przedstawione wartości krytycznego stężenia koalescencji poszerzają bibliotekę danych w celu charakteryzowania związków chemicznych jako potencjalne spieniacze flotacji łupka miedzionośnego.

Tabela 1.
Lista związków użytych do badań, wartości CCC wyznaczone eksperymentalnie oraz literaturowe CCC₉₅ ¹Zhang i inni (2012)

Lp.	Rodzina związków	Nazwa			Wzór sumaryczny	Mg/mol	CCC mmol/dm ³		
1.	Acetale	acetal dietylowy aldehydu octowego (1,1-dwuetoksy etan, acetal)			C ₆ H ₁₄ O ₂	132,00	184,7		
2.	Alkohole alifatyczne	metyloizobutylokarbinol MIBC			C ₆ H ₁₄ O	102,17	0,11		
3.		1-propanol			C ₃ H ₇ OH	60	3,933 ¹		
4.		2-Propanol			C ₃ H ₇ OH	60	5,117 ¹		
5.		1-butanol			C ₄ H ₉ OH	74	0,851 ¹		
6.		2-butanol			C ₄ H ₉ OH	74	1,041 ¹		
7.		1-pentanol (alkohol amyłowy)			C ₅ H ₁₁ OH	88,15	0,284 ¹ 0,153		
8.		2-pentanol			C ₅ H ₁₁ OH	88,15	0,341 ¹		
9.		3-pentanol			C ₅ H ₁₁ OH	88,15	0,466 ¹		
10.		1-hexanol			C ₆ H ₁₃ OH	102,17	0,108 ¹		
11.		2-hexanol			C ₆ H ₁₃ OH	102,17	0,108 ¹		
12.		3-hexanol			C ₆ H ₁₃ OH	102,17	0,127 ¹		
13.		1-heptanol			C ₇ H ₁₅ OH	116,2	0,069 ¹		
14.		2-heptanol			C ₇ H ₁₅ OH	116,2	0,078 ¹		
15.		1-octanol			C ₈ H ₁₇ OH	130,23	0,042		
16.		2-octanol			C ₈ H ₁₇ OH	130,23	0,062 ¹		
17.	Alkohole cykliczne	alfa-terpineol			C ₁₀ H ₁₈ O	154,00	0,16		
18.	Etery alkilowe glikolu polietylenowego	Nasfroth	Eter butylowy glikolu etylenowego	C ₄ E ₁	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,17	147,25	1,190	0,12
19.			Eter butylowy glikolu dwuetylenowego	C ₄ E ₂	C ₈ H ₁₈ O ₃	162,23		0,84	
20.			Eter butylowy glikolu trójetylenowego	C ₄ E ₃	C ₁₀ H ₂₂ O ₄	206,28		0,540	
21.		Corflot	Eter butylowy glikolu dwuetylenowego	C ₄ E ₂	C ₈ H ₁₈ O ₃	162,23	170,23	0,84	0,33
22.			Eter etylowy glikolu trójetylenowego	C ₂ E ₃	C ₈ H ₁₈ O ₃	178,23		-	
23.		Eter etylowy glikolu dwuetylenowego		C ₂ E ₂	C ₈ H ₁₈ O ₃	134,17	0,58		
24.		Eter polietylenowy glikolu heksadecylowego Brij 58P		C ₁₆ E ₂₀	C ₅₆ H ₁₁₃ O ₂₁	1124	0,027		

Tabela 1. ciąg dalszy

25.	Etery alkilowe glikolu polipropyleno- wego	Eter metylowy glikolu propylenowego	C ₁ P ₁	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	0,489 ¹ 0,520
26.		Eter propylowy glikolu propylenowego	C ₃ P ₁	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	0,246 ¹
27.		Eter butylowy glikolu propylenowego	C ₄ P ₁	C ₇ H ₁₆ O ₂	132	0,159 ¹
28.		Eter metylowy glikolu dwupropylenowego	C ₁ P ₂	C ₇ H ₁₆ O ₃	148	0,176 ¹ 0,170
29.		Eter propylowy glikolu dwupropylenowego	C ₃ P ₂	C ₉ H ₂₀ O ₃	176	0,091 ¹
30.		Eter butylowy glikolu dwupropylenowego	C ₄ P ₂	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	190	0,063 ¹
31.		Eter metylowy glikolu trójpropylenowego	C ₁ P ₃	C ₁₀ H ₂₂ O ₄	206	0,073 ¹
32.		Eter propylowy glikolu trójpropylenowego	C ₃ P ₃	C ₁₂ H ₂₆ O ₄	234	0,047 ¹
33.		Eter butylowy glikolu trójpropylenowego	C ₄ P ₃	C ₁₃ H ₂₈ O ₄	248	0,028 ¹
34.	Fenole	krezol		C ₇ H ₈ O	108,14	8,51
35.	Ftalany	ftalan dibutyłu		C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34	0,01
36.	Sole sulfonianów alkilowych	dodecylosulfonian sodu, R-SO ₃ Na		C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288,37	0,24
37.	Węglowodory siarkowe	sulfolan		C ₄ H ₈ O ₂ S	120,17	13,37
38.	Tlenek mezytylu w mieszaninie z alkoholem dwuacetonowym	ADTM		C ₆ H ₁₂ O ₂ C ₆ H ₁₀ O	114,36	0,79
39.	Aminy	chlorowodorek metyloaminy		CH ₃ NH ₂ ·HCl	67,56	-
40.		Etyloamina		C ₂ H ₇ N	45,08	553,01
41.		chlorowodorek propyloaminy		C ₃ H ₇ NH ₂ ·HCl	95,61	268,58
42.		butyloamina		C ₄ H ₁₁ N	73,14	30,29
43.		chlorowodorek heksyloaminy		C ₆ H ₁₃ NH ₂ ·HCl	137,65	0,130
44.	Aminy aromatyczne	pirydyna		C ₅ H ₅ N	79,10	12,00
45.	Sole	chlorek sodu		NaCl	58,44	0,014
46.		chlorek potasu		KCl	74,56	0,096
47.		chlorek amonu		NH ₄ Cl	53,49	0,010
48.		siarczan sodu		Na ₂ SO ₄	142,04	0,051

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S 50167.

LITERATURA

- CHO Y. S., LASKOWSKI J. S., 2002a. *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*. Int. J. Miner. Process. 2002, 64, 69 – 80.
- CHO Y.S., LASKOWSKI J. S., 2002b. *Bubble coalescence and its effect on bubble size and foam stability*, Canadian J. Chem. Eng. Vol. 80, 299–305.
- CZARNECKI, J., MAŁYSA, K., POMIANOWSKI, A., 1982. *Dynamic Frothability Index*, J. Coll. Interface Sci. Vol. 86, pp. 570-572.

- DRZYMAŁA J., BIGOŚIŃSKI J., 1995. *Collectorless flotation of sulfides occurring in the Fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26(1), 63-73.
- FINCH J. A., NESSET J., ACUNA C., 2008. *Role of frother on bubble production and behaviour in flotation*. Miner. Eng., 21, 949 – 957.
- GRAU, R., LASKOWSKI J. S., HEISKANEN, K., 2005. *Effect of Frothers on Bubble Size*, Int. J. Mineral Process, pp. 225-233.
- GUPTA A. K., BANERJEE P. K., MISHRA A., SATISH P., PRADIP. 2007. *Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation*. Int. J. Miner. Process. 82, 126 – 137.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010, *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe IGSMIE PAN nr 79, s. 131-146.
- KOWALCZUK P.B., 2013. *Determination of critical coalescence concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers*. Ind. Eng. Chem. Res., 52(33), 11752–11757
- KOWALCZUK, P.B., BULUC, B., SAHBAZ, O., DRZYMAŁA, J., 2014. *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 50(2), 835–840.
- LASKOWSKI J. S., 2004. *Testing flotation frothers*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 13–22.
- LASKOWSKI J.S., TLHON T., WILIAMS P., DING K., 2003. *Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers*. Int. J. Miner. Process. 72, 289–299.
- MALYSA, K., CZUBAK-PAWLIKOWSKA, J., POMIANOWSKI, A., 1978. *Frothing Properties of Solutions and Their Influence on the Floatability*, Proc. 7th Int. Congress Surface Active Substances, Moscow, Vol. 3, pp.513-520.
- MOYO P., GOMEZ C. O., FINCH J. A., 2007. *Characterizing frothers using water carrying rate*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 46, No 3, pp. 215-220.
- PACEK A.W., MAN C.C., NIENOW A. W., 1998. *On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel*. Chemical Engineering Science, 53,11, 2005-2011.
- PACTWA K., 2012. *Geomorfologiczne i geochemiczne uwarunkowania mineralizacji złoża LGOM*. Przegląd Górniczy, T.68, nr 3, s.158-163
- SZYSZKA D., DRZYMAŁA J., ŁUCZYŃSKI J., WILK K.A., PATKOWSKI J., 2006. *Concentration of α -terpineol and (2-dodecanoyloxyethyl)trimethylammonium bromide required for prevention of air bubble coalescence in aqueous solutions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 53-59.
- SZYSZKA D., 2007. *Mechaniczna flotacja hydrofilnych ziarn kwarcu w obecności spieniacza*, Górnictwo i Geologia, r. 31, z. 4, 81-88.
- SZYSZKA D., DRZYMAŁA J., MIELCZARSKI E., MIELCZARSKI J., 2008. *Entrainment of quartz in flotation tests with frothers*, W: Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, IMPC 2008, Beijing, China, 24-28 September 2008 / ed. By Wang Dian Duo [i in.]. Beijing : Science Press, cop. 2008. S. 1068-1073.
- SZYSZKA, D., 2013. *Critical coalescence concentration (ccc) as a parameter for evaluation of selected quaternary ammonium compounds*. Mining Science, 20.
- SZYSZKA, D., SZCZEPAŃSKI W., 2015. *Contact angle of copper-bearing shales using the sessile drop and captive bubble methods in the presence of selected frothers*. Mining Science, 22.
- SZYSZKA, D., 2014. *Critical Coalescence Concentration (CCC) for surfactants in aqueous solutions*, Proceedings of International Mineral Processing Congress, IMPC 2014, October 20-24, Santiago, Chile.
- SZYSZKA, D., SIWIAK, M., KOWALCZUK, P.B., 2014a. *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*, w: Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, s. 65-69.
- SZYSZKA D., PAZIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014b. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetilenoglikolowego*, w: Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 103-106.

- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P. B., 2014. Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy, Łupki miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 83-90.
- ZHANG W., NESSET J.E., RAO, R., FINCH, J.A., 2012. *Concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship*. Minerals 2, 208–227.
- ZHANG W., NESSET J.E., RAO R., FINCH J.A., 2013. *Characterizing Frothers through Critical Coalescence Concentration (CCC)95-Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) Relationship*, Minerals, vol. 2, pp.208-227.