

# FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

---

## STRESZCZENIE

W pracy pokazano, że pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego lupek miedzionośny, mimo że jest naturalnie hydrofobowy, nie flotuje w wodzie, gdy w układzie nie ma ani spieniacza ani zbieracza. Oznacza to, że mimo naturalnej hydrofobowości łupka, jego hydrofobowość flotometryczna jest zerowa. Dla porównania w pracy pokazano, że gips, który ma podobną do łupka gęstość i nie ma hydrofobowości naturalnej także nie flotuje, podczas gdy flotacji ulega krzem pierwiastkowy, który ma podobną gęstość i jest naturalnie hydrofobowy. Wskazuje to, że hydrofobowość jest warunkiem koniecznym, lecz nie wystarczającym, do naturalnej flotacji bezpianowej łupka oraz wskazuje na rolę filmów cieczy między ziarnem a pęcherzykiem gazowym w flotacji. W przypadku łupka, dodanie spieniacza powoduje jego flotację, a "aktywowana" przez spieniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością spieniacza od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 43 stopni, odpowiadającego naturalnej hydrofobowości łupka.

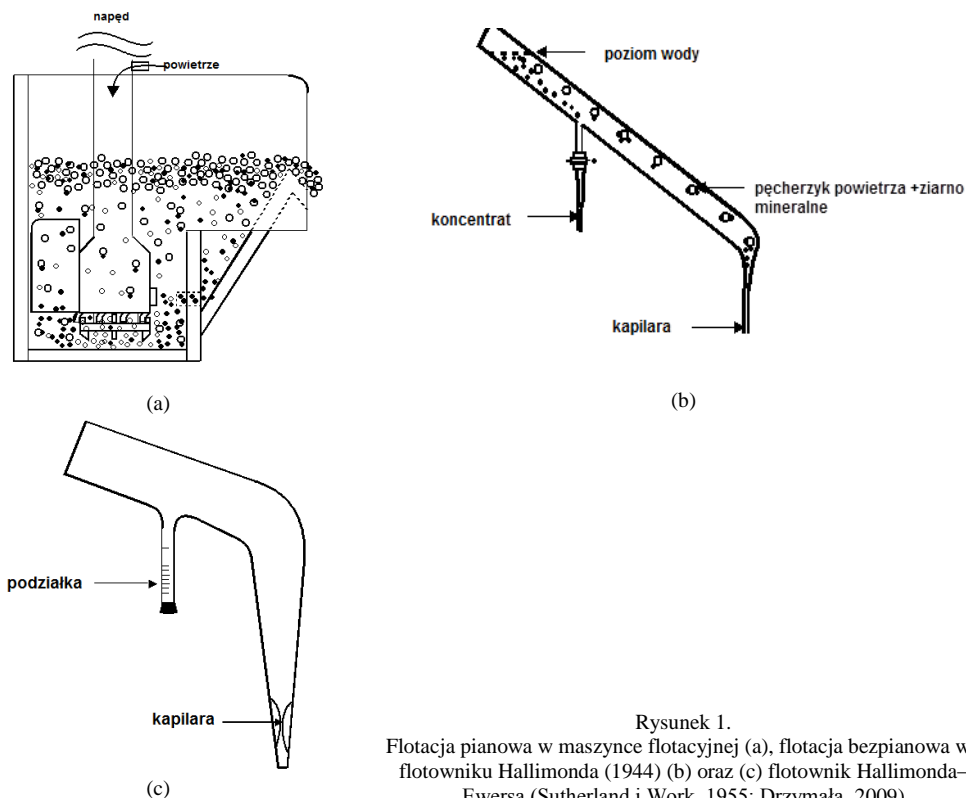
---

## WPROWADZENIE

Najczęściej stosowany sposób flotacji polega na przyczepianiu się jonu, cząsteczki, cząstki koloidalnej czy ziarenka do pęcherzyka powietrza i transporcie powstałego agregatu cząstka/pęcherzyk ku górze dzięki dominacji siły wyporu. Sposób usuwania wyflotowanych obiektów z układu flotacyjnego może być różny i zwykle polega na gromadzeniu i usuwaniu wyflotowanego materiału z warstwą piany (rys. 1a) lub na pękaniu pęcherzyka gazu niosącego cząstkę i opadaniu uwolnionej cząstki do specjalnego zbiornika (rys. 1b). Pierwszy ze sposobów nazywa się flotacją pianową, a drugi flotacją bezpianową. Flotację pianową prowadzi się w maszynach przemysłowych i laboratoryjnych oraz kolumnach flotacyjnych, a bezpianową w takich urządzeniach jak na przykład flotownik Hallimonda (Hallimond, 1944). Obecnie w doświadczeniach mikroflotacyjnych najczęściej stosuje się zmodyfikowany flotownik zwany celką Hallimonda-Ewersa (rys. 1c) (Drzymała, 2009).

Ponieważ flotacja zależy przede wszystkim od hydrofobowości, wyrażanej zwykle kątem zwilżania (Adamson, 1967), ilości wyflotowanej substancji zarówno we flotacji pianowej jak i naturalnej (bezpianowo-bezkoletorowej) mogą być użyte do wyznaczenia kąta zwilżania badanej substancji. Metoda ta nazwana została flotometrią i oznacza pomiar właściwości układu ciało stałe (lub ciecz)/woda/gaz za pomocą flotacji. Po raz pierwszy została zastosowana do układów testowanych we flotowniku Hallimonda (Drzymała i Lekki, 1989). Flotometria zwykle wykorzystuje bilans sił biorących udział w flotacji ziarna (dla ziarna, które jeszcze może flotować, ale jest bliskie oderwania się od pęcherzyka). Pozwala to na wyznaczenie hydrofobowości w postaci kąta zwilżania. Ostatnio flotometria została rozszerzona do flotowników pianowych (Kowalczyk i inni, 2011; Witecki i Kowalczyk, 2014).

Obecnie wiadomo, że łupek miedzionośny jest hydrofobowy. Jego postępujący kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, wynosi około 42 stopnie (Bednarek i Kowalczyk, 2014, Peng, 2014). Jednakże w pracy Drzymała i Bogosińskiego (1995) wykazano, że łupek miedzionośny nie flotuje w czystej wodzie w celce Hallimonda, co sugeruje, że łupek miedzionośny jest flotometrycznie hydrofilny (Kowalczyk i Drzymała, 2011). Dla wyjaśnienia tych przeciwnych sobie obserwacji, w tej pracy podjęto próbę interpretacji obu zjawisk.



Rysunek 1.  
Flotacja pianowa w maszynie flotacyjnej (a), flotacja bezpianowa we flotowniku Hallimonda (1944) (b) oraz (c) flotownik Hallimonda–Ewersa (Sutherland i Work, 1955; Drzymała, 2009)

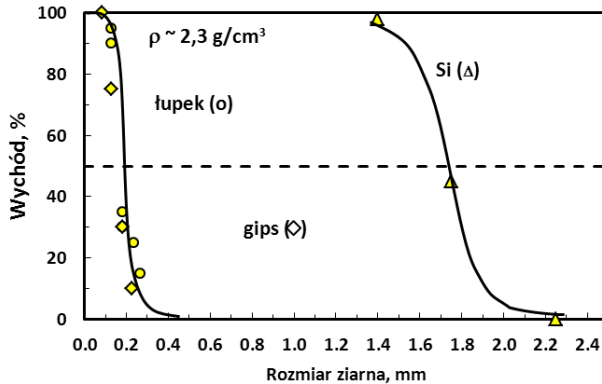
## FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ NATURALNA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

Na rysunku 2. przedstawiono wyniki flotometrycznych badań łupka miedzionośnego przeprowadzone we flotowniku Hallimonda (Drzymała i Bogosiński, 1995). Wyniki te porównano z flotacją hydrofilnego gipsu i hydrofobowego krzemu pierwiastkowego. Obserwowany na rys. 2. pewien uzysk łupka w czasie flotacji wynika wyłącznie z tak zwanego wyniesienia mechanicznego w celce Hallimonda, które dla warunków prowadzenia flotacji i użytej celki Hallimonda determinuje równanie (Drzymała, 1994):

$$d_{\max} \cdot (\rho_p - \rho_w) / \rho_w = L = 0.023 \pm 0.002 \text{ cm} \quad (1)$$

gdzie  $d_{\max}$  oznacza maksymalny rozmiar flotującego ziarna wyznaczany z krzywej rozdziału jako  $d_{50}$ ,  $\rho_p$  oznacza gęstość ziarna, a  $\rho_w$  gęstość wody.

Ponieważ dla łupka obserwuje się  $d_{\max} = d_{50} = 0.15$  mm, a gęstość łupka wynosi  $2,4 \pm 0,2$  g/cm<sup>3</sup>, zatem stała flotometryczna  $L_H$  dla łupka miedzionośnego wynosi 0,0021 cm, co jednoznacznie wskazuje na to, że łupek we flotacji bezpianowo-bezkolektorowej nie flotuje, lecz jest wynoszony mechanicznie.



Rysunek 2.

Flotometria substancji w celce Hallimonda-Ewersa: łupka miedzionośnego (Bigosiński i Drzymała, 1995), gipsu (Kowalczyk i Drzymała, 2011) oraz pierwiastkowego krzemu (Drzymała, 1994b)

Dla porównania, na rysunku 2. pokazano także flotacje gipsu, który ma podobną do łupka gęstość. Ponieważ wyniki flotacji hydrofilnego gipsu (jego kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli wynosi zero) są podobne do flotacji łupka, oznacza to, że obie substancje są flotometrycznie hydrofilne. Na rysunku 2. dodatkowo pokazano flotometryczną hydrofobowość pierwiastka Si, który ma podobną gęstość i jest naturalnie hydrofobowy, gdyż jego flotometryczny kąt zwilżania wynosi 35°, a spoczynkowy kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, wynosi 48° (postępujący 65±6°, cofający 32±6°) (Drzymała, 2000). Pokazuje to, że dla łupka hydrofobowość jest warunkiem koniecznym, lecz nie wystarczającym, do naturalnej flotacji bezpianowej. Sugeruje to występowanie we flotacji łupka trwałych filmów wodnych pomiędzy ziarnem łupka a pęcherzykiem.

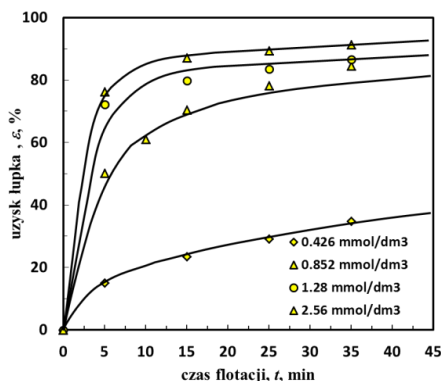
## FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO WE FLOTACJI PIANOWEJ

Zupełnie inny obraz flotacji łupka obserwuje się we flotacji pianowej w obecności spieniaczy. Z wielu prac (Kowalczyk i inni, 2014), w tym prac zamieszczonych w tej monografii (Szyszka i in., 2014; Witecki i in., 2014, Peng i Drzymała, 2014) wynika, że w obecności spieniaczy łupki miedzionośne flotują. Wiadomo również, że spieniacze, w zakresach stężeń flotacyjnych, nie zmieniają hydrofobowości ziarn. Oznacza, to że spieniacze grają jeszcze jedną ważną rolę we flotacji, gdyż obok tworzenia piany, przyspieszania flotacji, zmniejszenia rozmiaru pęcherzyka dodatkowo „aktywują” hydrofobowość ziarna, najprawdopodobniej przez minimalizowanie bariery flotacyjnej w postaci cienkiego filmu pomiędzy ziarnem a pęcherzykiem gazowym. Następuje to prawdopodobnie poprzez zmniejszenie stabilności cienkiego filmu występującego między ziarnem a pęcherzykiem.

Oszacowanie kąta zwilżania substancji we flotacji pianowej można dokonać, na przykład, w oparciu o kinetykę flotacji w obecności różnych dawek spieniacza (rys. 3) oraz model flotacji Varbanowa-Forssberga-Hallina (1993) (równanie 2). W modelu tym kąt zwilżania wyznacza się stosując uproszczone równanie oparte o probabilistyczno-kinetyczny model flotacji:

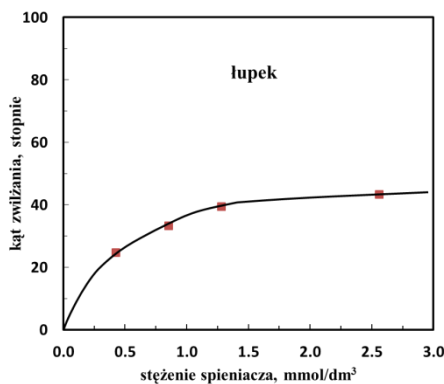
$$\theta = \arccos\left(1 - k \frac{4\pi r_b^2 S}{3r_p Q}\right) \quad (2)$$

gdzie  $k$  to pierwszorzędowa stała szybkości flotacji,  $\pi=3.14$ ,  $r_b$  promień pęcherzyka,  $S$  powierzchnia przekroju maszyny flotacyjnej,  $r_p$  promień ziarna, a  $Q$  to przepływ powietrza w maszynie flotacyjnej.



Rysunek 3.

Kinetyka flotacji łupka w obecności eteru butylotrójpropylenoglikolowego ( $C_4P_3$ ) jako spieniacza (dane eksperymentalne otrzymane w maszynce flotacyjnej typu Mechanobr zaczerpnięto z pracy Szyszki i in., 2014)



Rysunek 4.

Wyznaczony z równania 2 flotometryczny kąt zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od stężenia spieniacza  $C_4P_3$ . Dane do obliczeń: maszynka flotacyjna typu Mechanobr, celka flotacyjna  $0.250 \text{ dm}^3$ , przekrój poprzeczny  $4,9 \times 4,6 \text{ cm}$  ( $S = 2,254 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ), prędkość przepływu powietrza  $50 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$  ( $Q = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ), średnica pęcherzyków  $3 \text{ mm}$  (promień  $r_b = 0,0015 \text{ m}$ ), średnia średnica ziarn (71% ziarn w zakresie  $40\text{-}71$  mikrometrów, co daje średnio wymiar  $56 \mu\text{m}$  (średni promień  $r_p = 0,00028 \text{ m}$ ). Stałe prędkości flotacji pierwszego rzędu  $k$  dla poszczególnych stężeń  $C_4P_3$ :  $0,426 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00167 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,852 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00300 \text{ s}^{-1}$ ,  $1,28 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00417 \text{ s}^{-1}$ ,  $1,28 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00500 \text{ s}^{-1}$ . Podobne obliczenia przeprowadzano w pracy Pradla i Drzymały (2000)

Równanie Varbanova-Forsssberga-Hallina określające kąta zwilżania z wykorzystaniem wyników flotacji Szyszki i in. (2014) pozwalają stwierdzić, że dopiero dodanie spieniacza powoduje flotację łupka, a „uzewnętrzniona” przez spieniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością spieniacza, od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 43° (rys. 4). Odpowiada to naturalnej hydrofobowości łupka miedzionośnego.

## PODSUMOWANIE

Pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego łupek miedzionośny jest naturalnie hydrofobowy, ale nie flotuje on w czystej wodzie. Wprowadzenie do wody dowolnego spieniacza powoduje flotację łupka. Dane te wskazują, że hydrofobowość łupka jest warunkiem koniecznym do zajścia jego flotacji pianowej lecz niewystarczającym do jego naturalnej bezkolektorowo-bezpianowej flotacji. Dane te także wskazują na znaczącą rolę filmów między ziarnem a pęcherzykiem powietrza we flotacji łupka. W przypadku łupka, dodanie spieniacza powoduje jego flotację, a „uzewnętrzniona” przez spieniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością spieniacza od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 40 stopni. Odpowiada to naturalnej hydrofobowości łupka.

## PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

## LITERATURA

- Adamson A.W., 1967, *Physical chemistry of surfaces*, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley, New York.
- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 2014, 51-55.
- Drzymala, J., 1994a, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: Maximum size of entrained particles*, Int. J. Miner. Process., 42, 139-152.
- Drzymala, J., 1994b, *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).
- Drzymala, J., 2000, *Atlas flotometryczny*, dane niepublikowane.
- Drzymala, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2. zm., Ofic. Wyd. PWR, Wrocław.
- Drzymala, J., Bigosinski, J., 1995, *Collectorless flotation of sulfides occurring in the Fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26(1), 63-73.
- Drzymala, J., Lekki, J., 1989, *Flotometry-another way of characterizing flotation*, J. Colloid Interface Sci., 130, 205-210.
- Hallimond A.F., 1944, *Laboratory apparatus for flotation tests*, Mining Magazine, 70, 87-91.
- Kowalczyk, P.B., Drzymala, J., 2011, *Contact angle of bubble with immersed-in-water particle of different materials*, Ind. Eng. Chem. Res., 50(7), 4207-4211.
- Kowalczyk, P.B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2011, *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng., 2011, 24(8), 766-771.
- Kowalczyk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymala, 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. 2014, *Separation of copper-bearing carbonaceous shale from quartz by flotation in the presence of frothers*, praca dyplomowa magisterska, opiekun J. Drzymala, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Peng, M., Drzymala, J., 2014, *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności speniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75.
- Pradel, K., Drzymala, J., 2000, *Wyznaczanie hydrofobowości flotacyjnej minerałów w oparciu o probabilistyczne modele flotacji*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wroclawskiej 88, Konferencje 25, 169-178.
- Sutherland K.L., Wark I.W., 1955, *Principles of flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.
- Szyska, D., Siwiak, M., Kowalczyk, P.B., 2014, *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 65-69.
- Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993, *On the modelling of the flotation process*, Int. J. Miner. Process., 37, 27-43.
- Witecki, K., Kowalczyk, P.B., 2014, *Wielkość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.