

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 odczynnikiemami flotacyjnymi (Muzenda i in., 2011).

W literaturze istnieje wiele prac opisujących wpływ pH na flotację minerałów siarczkowych pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu-Miedziowego (Szczyba, 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_4E_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

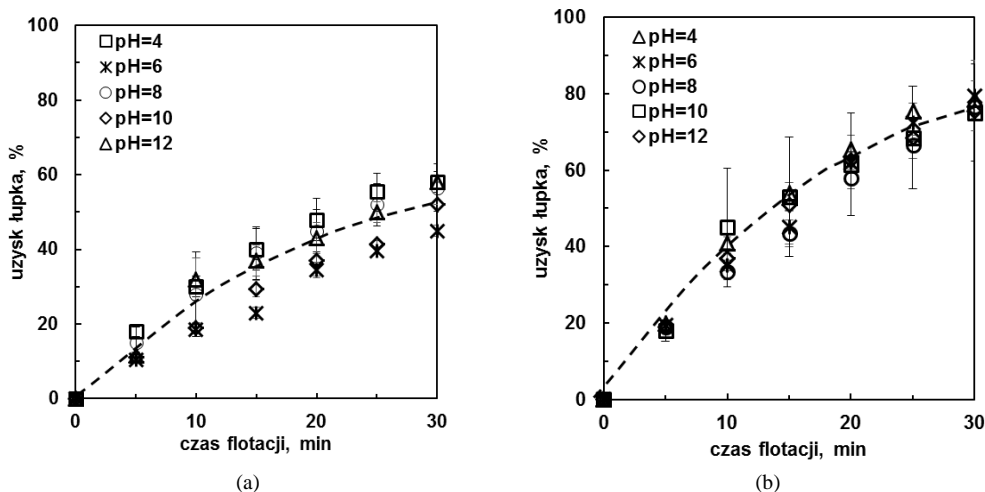
poprzecznym $0,625 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ i pojemności 200 cm^3 . Wszystkie eksperymenty wykonano przy stałym przepływie powietrza wynoszącym $6,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Każdy eksperyment przeprowadzono dwukrotnie. Przedstawione w pracy wyniki są średnią arytmetyczną.

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 $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ eteru monobutyloвого 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 Dyskusja BADAŃ

Na rysunku 1. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w wodzie i wodnym roztworze surfaktantu niejonowego C_4E_3 o stężeniu $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 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 spiniacza C_4E_3 polepsza uzysk flotacji o około 30% w porównaniu do flotacji w samej wodzie destylowanej.

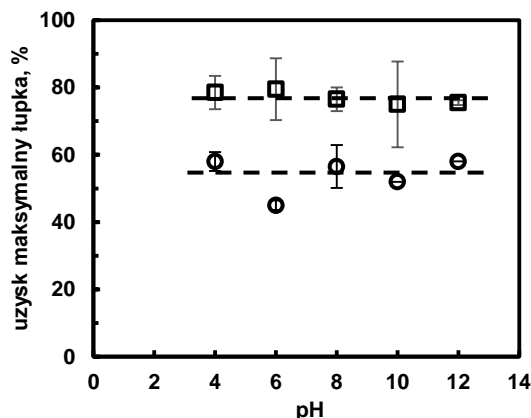


Rysunek 1.

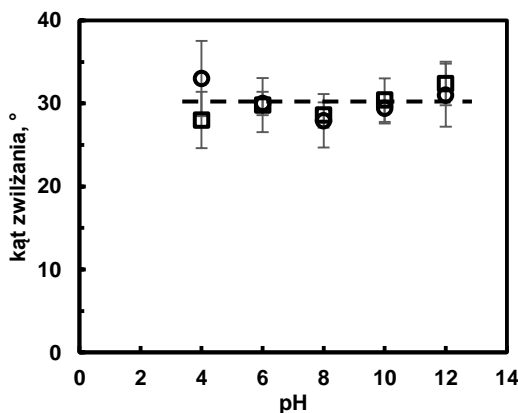
Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w zależności od pH w (a) wodzie i (b) C_4E_3 o stężeniu $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$

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 speniacza. Badania te potwierdzają wyniki otrzymane przez Kowalczyka i in. (2014), którzy wykazali, że flotację łupka miedzionośnego można przeprowadzić jedynie w obecności speniaczy.



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 speniacza 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):

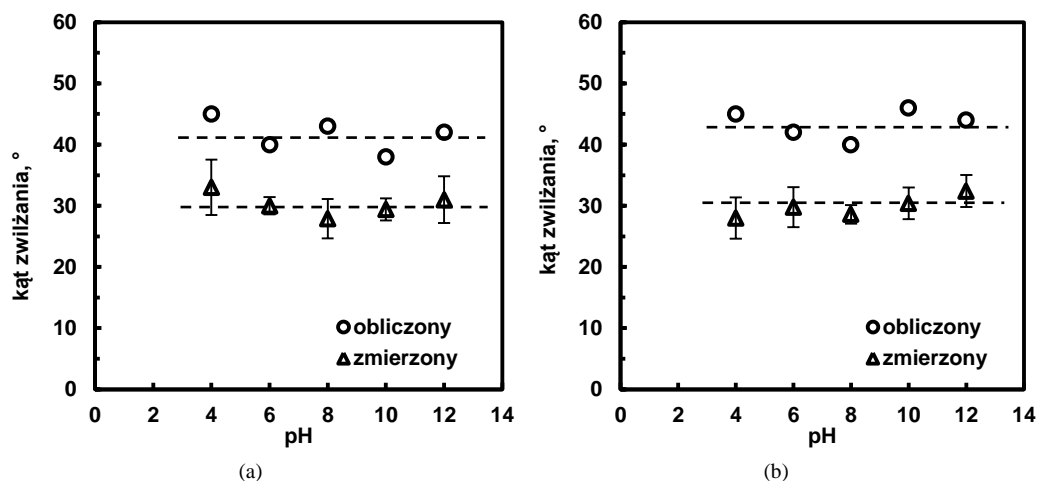
$$\theta_s = \arcsin \left[\frac{d_p}{d_b} \sin \left(\frac{\theta_e}{2} \right) \right] + \frac{\theta_e}{2} \quad (2)$$

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

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 mg/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 Wroclawska 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 Wroclawska Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.