

# 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 zawieszynie 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<sub>4</sub>E<sub>3</sub>, heksyloamina) także wynosi 8. Natomiast w obecności zbieracza (O-etylo-ksantogian 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 <sup>3</sup>	0,22	0,66	0,61
Cu, mg/dm <sup>3</sup>	0,202	4,8	2,02
Zn, mg/dm <sup>3</sup>	0,168	0,320	0,672
Pb, mg/dm <sup>3</sup>	<0,005	0,478	1,50
As, mg/dm <sup>3</sup>	<0,005	0,038	<0,005
Mg, mg/dm <sup>3</sup>	265	253	121,5
Ca, mg/dm <sup>3</sup>	1325	1614	994
Na, mg/dm <sup>3</sup>	6162	7827	12171
So <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	2810	2829	2994
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000
Cl <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	11150	13438	19728
substancje rozpuszczalne, mg/dm <sup>3</sup>	24180	29820	43450
zawiesiny ogólne, mg/dm <sup>3</sup>	9,0	18	56
indeks nadmanganianowy, mg/dm <sup>3</sup>	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000	nie oznaczono, chlorki >1000
zasadowość, mg/dm <sup>3</sup>	2,22	1,66	1,6
twardość ogólna, DH	247	284	167,2
sucha pozostałość, mg/dm <sup>3</sup>	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

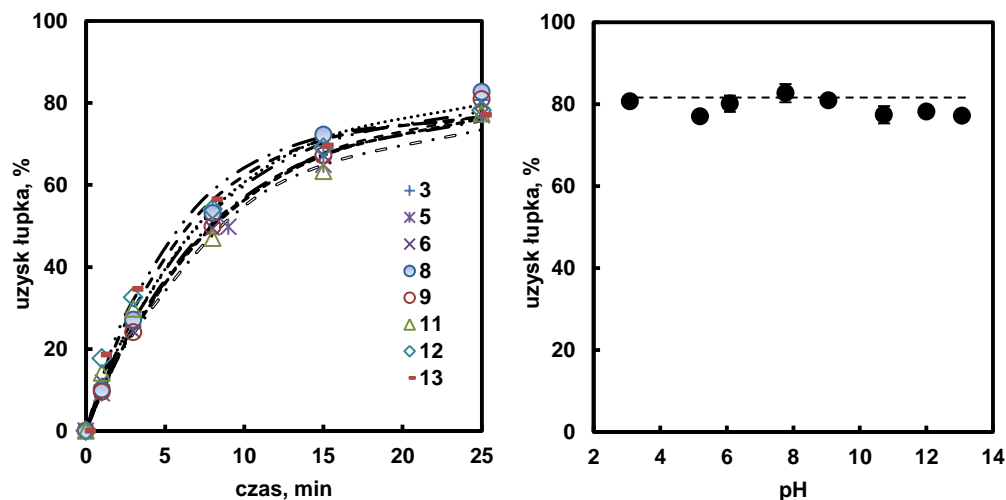
Do badań laboratoryjnych zastosowano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego z ZG Polkowice-Sierszowice. Materiał został skruszony w kruszącej szczękowej, a następnie przesiany. Do każdej flotacji wykorzystano 40 g materiału (frakcja poniżej 200  $\mu\text{m}$ ). Przygotowany materiał flotowano w maszynie mechanicznej typu Mechanobr, w celce o pojemności 300  $\text{cm}^3$ , przy przepływie powietrza 40-50  $\text{dm}^3/\text{h}$  oraz stałych obrotach wirnika wynoszących  $2450 \pm 160$  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 zachodzą w podobnym tempie. Analizując wyniki można stwierdzić, że flotacje 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 Swebodzińskiej 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 najprostszycy 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.

- KIĘDRACHA M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH reulowanego nietypowymi reagentami*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczuk 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 Wroclawska, 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 Górnicy, Materiały Konferencyjne, Drzymała J., Kowalczuk 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., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61-64.
- PISZCZAŁKA K., KOWALCZUK P.B., 2016. *Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: Monografia Łupek miedzionośny II cz., Drzymała J., Kowalczuk 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., KOWALCZUK P.B., 2016. *Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH*. w: Łupek miedzionośny II, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 113-117.
- TROCHANOWSKA J., KOWALCZUK P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym*. W: Monografia Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk 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 Wroclawska