

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 rozdziału 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 Kowalczyk, 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 Przesudeckiej 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 (Swobodzińska i Kowalczyk, 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

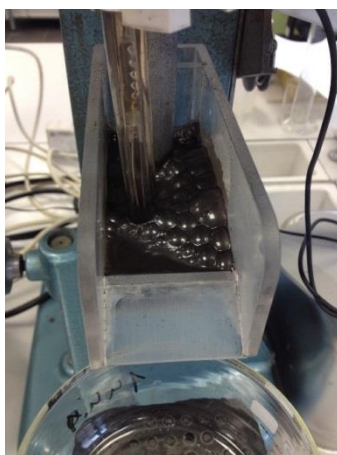
się z wydzieleniem silnego utleniacza tlenu, a także pewnej ilości obecnego w handlowym NaClO nieprzereagowanego gazowego chloru.

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 rozpoczęciem 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 problemem 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 speniaczy. Dla uzyskania pH=4 użyto kwasu szczawowego i dla porównania kwasu solnego, a środowisko zasadowe wytwarzano za pomocą tlenku wapnia CaO oraz podchlorynu sodu NaClO.

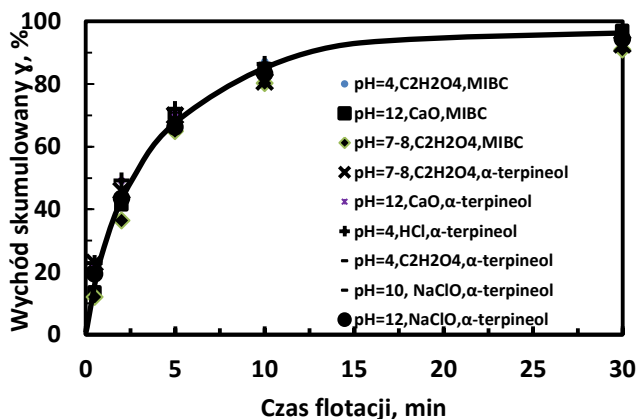


Rysunek 1.

Wodna zawiesina łupka miedzionośnego do procesu flotacji

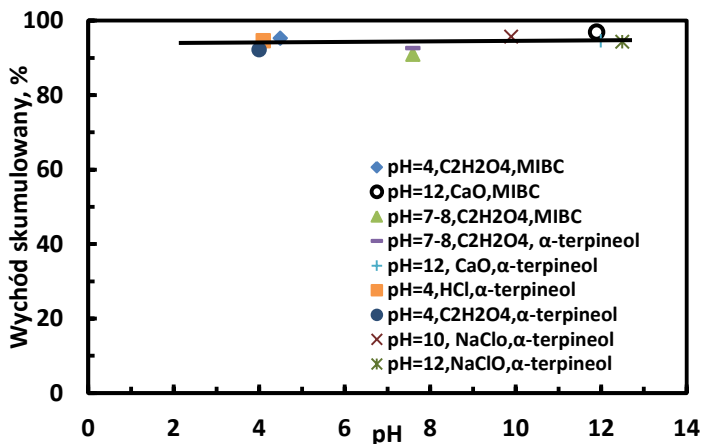
WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

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., Kowalczuk 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., Kowalczuk 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 Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KONIECZNY A., PAWLOS W., KRZEMINSKA M., KALETA R., KURZYDLO 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., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12
- LASKOWSKI J.S., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalni*. 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, Kowalczuk 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