

## 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 minerały hydrofilowe toną. Dzięki różnicy we właściwościach powierzchniowych flotowanych ciał stałych możliwa jest ich separacja. Miarą 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

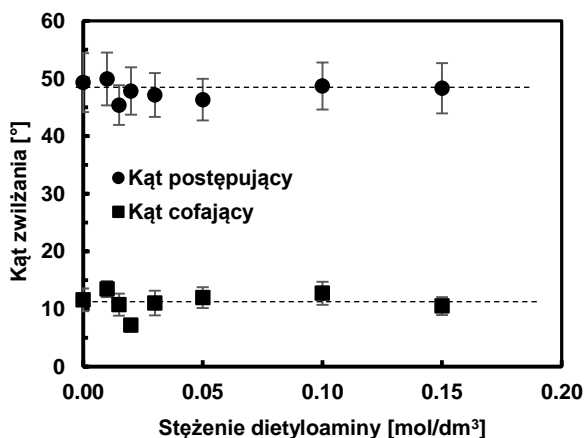
Do pomiarów kąta zwilżania użyto trzech próbek łupka miedzionośnego pobranego w Oddziale Zakłady Górnicze „Polkowice-Sieroszowice” (Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy, KGHM Polska Miedź S.A.). Każda próbka była szlifowana papierem ściernym o ziarnistości kolejno 100, 800, 2000 oraz 2500. Ostatni etap 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 cm<sup>3</sup> 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

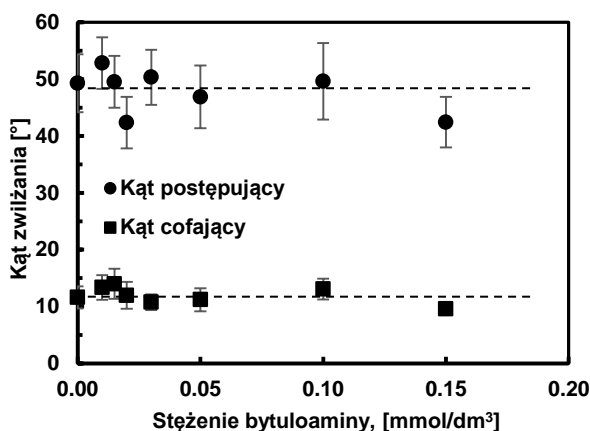
Wyniki badań kąta zwilżania łupka miedzionośnego w wodzie i w obecności wodnych roztworów dietyloaminy, butyloaminy i heksyloaminy przedstawiono na rys. 1-3. Jako stężenie 0 mol/dm<sup>3</sup> przyjęto średnią wartość pomiarów dla wody destylowanej. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że 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 Kowalczyka (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.

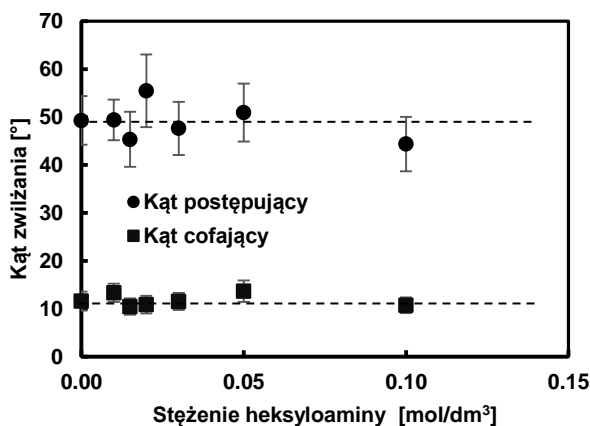
Wykres zależności kątów cofających i postępujących łupka miedzionośnego od stężenia roztworu dietyloaminy

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  $6^\circ$  w przypadku kątów cofających i  $10^\circ$  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  $0.15 \text{ mol/dm}^3$ , 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 Kowalczyka (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 ziarna 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., MRO CZKO 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 kopalni. 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 Wrocławska.