

Właściwości łupka miedziowego z rejonu LGOM

Tomasz Ratajczak

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tomasz.ratajczak@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono najważniejsze wyniki dotychczasowych badań nad łupkiem miedzionośnym, w zakresie jego charakterystyki geologiczno-chemicznej, gęstości oraz podatności na rozdrabnianie chemiczne, koagulację, flokulację, sedymentację, analizę termiczną, flotację, flotację solną, aglomerację olejową oraz separację elektryczną. Z przeprowadzonego wstępnie przeglądu literaturowego na temat właściwości łupka miedzionośnego wynika, że jest to bardzo trudny materiał do przerobu mineralurgicznego i wymagający dalszych badań w tym zakresie.

Wprowadzenie

Łupek miedzionośny z rejonu LGOM jest kopaliną, która może być cennym nośnikiem minerałów miedzi, na co wskazują analizy geologiczno-chemiczne oraz jego wykorzystanie przemysłowe przez KGHM Polska Miedź SA. Jednakże, do tej pory jego właściwości fizykochemiczne nie były wystarczająco poznane. W tym celu Laboratorium Przeróbki Kopalini Politechniki Wrocławskiej, a także inne ośrodki naukowe w Polsce, przeprowadziło szereg badań łupka miedziowego w zakresie poznania jego cech fizykochemicznych, co opisano w dwóch dotąd wydanych monografiach (Łupek miedzionośny, 2014; Łupek miedzionośny II, 2016). W tej pracy przedstawiono najważniejsze wyniki dotychczasowych badań nad łupkiem miedzionośnym z nadzieją, że będzie to przydatny materiał dla tych którzy badają ten ciekawy i użyteczny materiał. Niniejsza praca ma charakter przeglądowy, głównie wyników badań zamieszczonych w Łupku miedzionośnym I (2014), Łupku miedzionośnym II (2016) i częściowo w obecnym Łupku miedzionośnym III (2017), dlatego w tej pracy nie opisywano metodologii badawczej tylko najważniejsze wyniki badań.

Ogólna charakterystyka geologiczno-chemiczna łupka miedziowego

Definicja skały łupkowej nie jest jednoznaczna, gdyż jej skład i tekstura zależą od wielu czynników. Skały te zawierają przeważający udział minerałów ilastych, krzemionkę, zróżnicowaną ilość węglanów, składników detrytycznych, a także cząstki rozproszone w skalnej materii organicznej. Heterogeniczność łupka wynika z procesów zachodzących w czasie deponowania materiału skalnego w zbiorniku śródlądowym, a także w czasie kolejnych przemian, wynikających z interakcji z organizmami żywymi, transformacji materii mineralnej i organicznej oraz w wyniku kontaktu z płynami złoże. Łupek miedzionośny (Kupferschiefer, copper shale) tworzył się w okresie permu, w izolowanym cechsztyńskim zbiorniku śródlądowym, w obszarze szelfu głębokiego (50 m) i płytkiego (30 m) (Konopacka i Zagożdżon, 2014). Na zmienność formacji łupkowych wpływają przemiany chemiczne oraz transformacja materii mineralnej i organicznej, które mogą zachodzić w różny sposób, w zależności od położenia i warunków panujących w złoże (Ptaszyńska i inni, 2016).

W utworach łupka miedzionośnego wyróżnia się czarne lub ciemnoszare łupki ilasto-bitumiczne (smolące), łupki ilasto-dolomityczne, łupki dolomityczne oraz łupki margliste (Konopacka i Zagożdżon, 2014; Drzymała i inni, 2017). Ciemny kolor łupka ilasto-organicznego świadczy o obecności substancji organicznej. W składzie łupka dolomitycznego przeważa dolomit (około 60%), a minerały ilaste stanowią około 30%. Pozostała część to substancja organiczna (około 5%) i minerały siarczkowe miedzi (około 5%). Łupek smolisty ma w swoim składzie głównie minerały ilaste (około 70%), substancję organiczną (około 10%) oraz około 5% węglanów i kwarcu. Pozostała część (10–15%) stanowią minerały siarczkowe miedzi. Minerały miedzionośne w łupku występują jako ziarna o średnicy około 5–40 μm (Bakalarz, 2014).

Pod względem chemicznym w łupkach miedzionośnych przeważa krzemionka oraz CaO, MgO i CO₂, Zn, Pb, S, występująca w łupkach miedzionośnych w postaci siarczków i siarczanów. Zawartość miedzi w łupku wynosi 4 - 21% i jest ona wyższa w łupkach smolących niż dolomitycznych. W ilościach poniżej 1,5% występuje TiO₂, Fe, Co, Ni, Ag, MnO, Mo, V, Sb, Sn, Au, Cr, Bi, As, Hg, Re, Se, Te, Ge (Konopacka i Zagożdżon, 2014; Bakalarz, 2014). W wyniku badań stwierdzono, że skład chemiczny łupków zależy od miejsca ich pochodzenia, o czym świadczą zróżnicowane zawartości miedzi oraz węgla organicznego w badanych próbkach łupków, wynoszące odpowiednio 2,29–7,11% i 8,26–9,86%. Za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych MLA wykazano, że badany łupek, pochodzący z obszaru ZG Rudna, zawierał około 50% glinokrzemianów, powyżej 10% kwarcu oraz ponad 18% minerałów siarczkowych, głównie bornitu, pirytu, chalkopirytu i galeny (Bakalarz, 2014).

Ruda łupkowa, ze względu na wysoką zawartość miedzi, a także cennych pierwiastków towarzyszących, jest uznawana za najważniejszą spośród warstw litologicznych tworzących złożę LGOM (Bakalarz, 2014).

Gęstość

Gęstość łupka miedzionośnego z LGOM-u zależy od rodzaju próbki i wynosi od 2,38 do 2,66 g/cm³ (Cependa i inni, 2014). Rozpiętość gęstości wiąże się ze zmianami zawartości minerałów rudnych w łupku, jak również zmniejszaniem się zawartości minerałów ilastych kosztem dolomitu i kalcytu oraz siarczków.

W wyniku badań densymetrycznych łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego stwierdzono (Stodulski i Drzymała, 2014), że przy gęstości 2,93 g/cm³ we frakcji tonącej, stanowiącej około 23% masy wyjściowej próbki łupka, mogą dominować wolne lub w dużym stopniu uwolnione minerały siarczkowe. Przy zmniejszających się gęstościach, w zakresie gęstości od 2,93 do 2,58 g/cm³, ilość tonącego łupka systematycznie rosła, co świadczy o malejącej zawartości minerałów siarczkowych w łupku, a rosnącej w nim ilości substancji węglowej (Stodulski i Drzymała, 2014).

Rozdrabnianie chemiczne łupka miedzionośnego

Rozdrabnianie chemiczne łupka w obecności kwasów HCl, H₂SO₄ i HNO₃ o stężeniach 2 i 3 M nie powoduje znaczących zmian składu ziarnowego łupka miedzionośnego (Polesiak i Kowalczyk, 2014). Podobnie jest w obecności kwasu fluorowodorowego (Mizera i Drzymała, 2016). Ubytek masy łupka z użyciem HF kwasu wynosi 35-40%, zmienia się jego wygląd

zewnątrzny (pojawiają się szczeliny i bruzdy), ale tylko nieznacznie zmienia jego skład ziarnowy. Brak rozkładu łupka potwierdził także Kowalczuk i Chmielewski (2016) w procesie ługowania nieutleniającego samym kwasem siarkowym oraz atmosferycznego (ługowanie kwasem siarkowym w obecności tlenu). Podobnie jest z cieczami jonowymi. Na przykład łupek zwilża się cieczą jonową 1-butylo-3-metylo-imidazoliową trifluorometanosulfonianu (Kącka i Drzymała, 2014), ale nie zachodzą żadne reakcje. Struktura łupka nie ulega zniszczeniu też rozpuszczalnikami organicznymi (tetralina, pirydyna, toluen), mimo że zachodzi ekstrakcja bitumin z łupka, których w łupku jest mało (Karczmarz i Drzymała, 2014). Zmiana składu ziarnowego łupka w wyniku prażenia są także niewielkie (Grzeszczuk i Drzymała, 2016). W wyniku prażenia następuje zmiana barwy łupka szaro-czarnej na czerwono-brunatną, zapewne powodowana powstawaniem tlenków żelaza(III).

Koagulacja

Zachowanie się łupka w wodzie jest ważną cechą mającą wpływ na procesy wzbogacania rudy miedziowej zawierającej także ten składnik. Kruszakin i Drzymała (2014) wskazali, że największą prędkość opadania ziaren łupka miedziowego obserwuje się przy niskich i wysokich wartościach pH. Oznacza to, że punkt izoelektryczny (iep) dla łupka występuje przy niskim pH, podczas gdy koagulacja przy wysokim pH zachodzi w punkcie rewersji, powodowanym obniżaniem się ładunku elektrycznego granic fazowej łupek/woda w wyniku wytrącania się wodorotlenków. Wyniki pomiaru koagulacji łupka są zgodne z pomiarami dzeta potencjału badanego łupka, którego iep wynosi 3,5 (Peng i Drzymała, 2014a). Z kolei Polowczyk (2016b) zaobserwowała zwiększenie niestabilności zawiesiny łupka miedziowego poniżej pH naturalnego wodnej zawiesiny łupka. Badania potencjału dzeta łupka miedziowego potwierdzają zmniejszenie wartości potencjału wraz z obniżaniem pH roztworu, co powoduje koagulację oraz destabilizację zawiesiny. Wyższa wartość współczynnika niestabilności zawiesiny (TSI) w środowisku silnie alkalicznym jest następstwem wytrącania wodorotlenków przy pH powyżej 12. Wzrost siły jonowej roztworu (NaCl) powodował również zmniejszenie stabilności zawiesiny. Jest to wynikiem kompresji podwójnej warstwy elektrycznej.

Punkt zerowego ładunku (pzc) łupka miedziowego w obecności speniaczy (MIBC, heksyloamina, C4E3) i O-etylo-ksantogenian potasu jako zbieracza (Piszczalka i Kowalczuk, 2016) nie zmienia się. Wartość pzc łupka, zarówno w wodzie jak i w obecności speniaczy wynosi 8, natomiast w obecności zbieracza 9. Otrzymane wyniki wskazują, że użyte speniacze nie zmieniają właściwości powierzchniowych badanego łupka miedziowego. Należy zauważyć znaczną różnicę pomiędzy pzc (~8) a iep (~3,5) łupka.

Flokulacja i sedymentacja

Flokulacja i sedymentacja wodnej zawiesiny łupka miedziowego w obecności polimerów najszybciej zachodzi z flokulantem niejonowym oraz kationowym, z uwagi na ujemny potencjał dzeta cząstek łupka w badanym zakresie pH (Polowczyk, 2016a). Jednocześnie obserwowano, rosnącą ze stężeniem flokulantu, niestabilność zawiesiny łupka. Współczynnik stabilności dla niejonowego i kationowego polimeru był większy niż dla anionowego poliakrylamidu (Polowczyk, 2016b).

Przy flokulacji łupka miedziowego w obecności surfaktantów (siarczan dodecylowo-sodowy, heksyloamina) wykazano niekorzystny ich wpływ na proces koagulacji w zakresie 3-12 pH roztworu. Natomiast, zaobserwowano przyspieszenie prędkości opadania ziarn łupka przy użyciu flokulantów. Największe prędkości dla flokulanta anionowego i kationowego zostały osiągnięte w środowisku kwaśnym. Dla flokulanta niejonowego największe prędkości opadania ziarn otrzymano w środowisku silnie zasadowym (Niedźwiecki i Kowalczyk, 2016).

Analiza termiczna

Analiza termiczna łupka polegająca na ogrzewaniu łupka (Szwaja i Kowalczyk, 2016) wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury masa próbki maleje w wyniku spalania oraz rozkładu węglanów. Badania termiczne wykazały również, że niezależnie od miejsca pobrania, stopnia rozdrobnienia, a także zawartości C_{org} w łupku, nie ma korelacji między zawartością węgla organicznego a stratami prażenia.

Flotacja

Hydrofobowość łupka, mierzona w postaci kąta zwilżania, istotnie zależy od zawartości w nim węgla organicznego (Drzymała i inni, 2017). Wynosi ona od bardzo niskich kątów do nawet 80°. Kąty zwilżania łupka w obecności spieniaczy (MIBC, C4E2, n-oktanol) (Bednarek i Kowalczyk (2014) zmieniają się nieznacznie.

Łupki pochodzące z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego są naturalnie hydrofobowe, ale nie flotują w czystej wodzie (Drzymała, 2014). Wprowadzenie do wody dowolnego spieniacza powoduje flotację łupka, jeżeli proces prowadzi się w maszynach flotacyjnych, ale zwykle nie zachodzi we flotowniku Hallimonda (Kurkiewicz i Ratajczak, 2017; Smólska i Ratajczak, 2017). 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. Łupek flotuje w obecności metyloizobutylokarbinolu (MIBC), butanolu oraz eteru heksadecyloeoicosaetylenoglikolowego C16E20, podczas gdy kwarc, mając kąt zwilżania około 18 stopni, nie flotuje (Peng i Drzymała, 2014b). Łupek flotuje w obecności produktów rozkładu celulozy, takich jak gamma-walerolakton (Cichański i Drzymała, 2014). Kaczmarska i inni (2016) badali wzbogacanie łupka miedzionośnego metodą bezkolektorowej flotacji, z użyciem sześciu różnych odczynników z grupy związków alkilopoliglikolowych: etery glikoli etylenowych C_nE_2 i etery glikoli propylenowych C_nP_m . Na podstawie otrzymanych wyników oraz sporządzonych krzywych wzbogacania stwierdzono brak wzbogacania koncentratu łupkowego w miedź, a nawet zubożenie koncentratów flotacyjnych w miedź w testach flotacji z wybranymi spieniaczami. Największe zubożenie koncentratu flotacyjnego łupka w miedź zanotowano dla eteru monometylowego glikolu dietylenowego (C2E2). Do flotacji łupka można także zastosować aminy krótkołańcuchowe, z liczbą atomów węgla C w łańcuchu alkilowym równą $C = 2$, $C = 4$ i $C = 6$, które w szerokim zakresie stężeń, nie wykazują właściwości hydrofobizujących powierzchni łupka miedzionośnego (Załęska i Kowalczyk, 2016).

Rodzaj stosowanego gazu ma niewielki wpływ na wyniki flotacji. Najlepsza flotacja zachodzi w powietrzu, gorzej w dwutlenku węgla, a najgorzej w azocie (Jastrzębski i Kowalczyk, 2016).

Temperatura mętów flotacyjnych w bardzo małym stopniu wpływa na kinetykę flotacji łupka w obecności takich speniaczy jak alkohole (α -terpineol i MIBC) oraz sole (NaCl). Oszacowana energia aktywacji dla flotacji łupka miedzionośnego w obecności MIBC wynosi 2,96 kT (Redlicki i Drzymała, 2016). Także Kaczmarska i Bakalarz (2016) nie stwierdziły jednoznacznego wpływu temperatury (15, 25, 35 °C) na flotację łupka w obecności sześciu odczynników z grupy związków alkilopoliglikolowych (C1P3, C1,1P2, C3P3, C2E2, C4E2, C6E2) podawanymi do zawiesiny w jednej stałej dawce 50 g/Mg. Podobnie Chyla i Bakalarz (2016) stwierdziły niewielkie obniżenie szybkości flotacji łupka miedzionośnego w obecności wybranych speniaczy z grupy alkilopoliglikolowych (eteru etyloowo-dietylenoglikolowego (C2E2), eteru butyloowo-dietylenoglikolowego (C4E2) oraz eteru heksyloowo-dietylenoglikolowego (C6E2)) w temperaturach 15, 25 i 35 °C.

pH roztworu nie wpływa na flotację i hydrofobowość łupka (Swebodzińska i Kowalczuk, 2016). Także Kiędracha i Kowalczuk (2016) stwierdzili, że rodzaj speniacza (α -terpineolu oraz metyloizobutylokarbinolu MIBC) 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 speniaczami 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. Dodatkowym potwierdzeniem, że pH nie wpływa na flotację łupka miedziowego są badania Pązik i innych (2016a). Badali oni wpływ pH na flotację łupka miedzionośnego w wodzie technologicznej w zakresie pH 3–13. Ze względu na obecność rozpuszczonych soli nieorganicznych w zawieszynie flotacyjnej możliwa była flotacja bez zastosowania dodatkowych reagentów.

Wpływu wybranych zbieraczy apolarnych na flotację łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako speniacza badali Więcewicz i Drzymała (2016). Jako kolektora użyto heptanu, toluenu oraz sulfolanu. Łupek miedzionośny ulegał flotacji w obecności samego speniacza, a dodatek węglowodoru polepszał wyniki flotacji tylko nieznacznie.

Wpływ ksantogenianów jako zbieracza na flotację łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako speniacza rozpatrywali Hammoudeh i Drzymała (2016). Badany łupek, ulegał flotacji w obecności samego speniacza, jak również po dodaniu różnych stężeń ksantogenianu. Badania wykazały ponadto, że istnieje pewien maksymalny pułap wychodu łupka, który niezależnie od stężenia ksantogenianu, nie można przekroczyć. Stwierdzono, że ksantogenian etyloowy nie wpływa znacząco na kinetykę flotacji łupka procesu, natomiast istotne jest stężenie speniacza.

Dzięki łatwej flotacji łupka w obecności tylko spinaczy zachodzi możliwość jego rozdziału od minerałów płonnych takich jak kwarc. Szajowska i inni (2014) zbadali wpływ typu oraz stężenia speniaczy na proces flotacyjnego rozdziału ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w jednopęcherzykowej celce Hallimonda. Wykazano, że zarówno kwarc jak i łupek miedzionośny nie flotują w wodzie destylowanej, a ich niewielkie uzyski spowodowane są wyniesieniem mechanicznym. Dopiero użycie odczynników speniających inicjuje proces flotacji, a uzysk ziarn łupka i kwarcu rośnie wraz ze stężeniem speniacza. Wyższe stężenie speniacza przyspiesza proces flotacji oraz powoduje, że czas tworzenia kontaktu na granicy faz ciało stałe-ciecz-gaz jest krótszy. Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku flotacji łupka w mieszaninie z kwarcem, możliwy jest ich rozdział, przy zastosowaniu odpowiednich typów i dawek odczynników speniających bez użycia kolektorów.

Mieszanie spieniaczy w procesie flotacji jest częstą praktyką przemysłową. Jednakże efekt takiego działania może dać bardzo różny efekt. Lasia i inni (2016) wykazali, że użycie mieszaniny 1:1 metyloizobutylokarbinol (MIBC) oraz eteru monoetylowo-dietylenoglikolowy (C2E2) dostarcza mniejszych wychodów maksymalnych łupka niż wynika to ze stosowania niemieszanych spieniaczy. Zatem mieszanie obu spieniaczy prowadzi do antagonistycznego efektu we flotacji łupka miedzionośnego. Przeciwny efekt, bo synergiczny, obserwowano w przypadku użycia mieszaniny MIBC oraz eteru monobutylowo-dietylenoglikolowego (C4E2). Natomiast Pązik i inni (2016b) wykazali, że stosując spieniacze metyloizobutylokarbinol (MIBC) i eter butylowo-trójpropylenoglikolowy (C4P3) w stosunku 1:9, 5:5 i 9:1, poprawiają wychód łupka o około 6%, w porównaniu z wynikami flotacji czystymi spieniaczami. Najlepszy wynik flotacji osiągnięto dla mieszaniny MIBC i C4P3 w stosunku 9:1. Tym samym, zaobserwowano efekt synergiczny flotacji przy zastosowaniu mieszaniny spieniaczy MIBC i C4P3.

Dla sprawdzenia jak zachodzi flotacja łupka miedziożnego w obecności słabo rozpuszczalnego wysokocząsteczkowego alkoholu Tünbel i inni (2016) użyli dodecylofenolu. Flotacja łupka jednak nie zachodziła z powodu braku piany. Dodatek spieniacza do układu flotacyjnego łupka-dodecylofenol-woda w postaci metyloizobutylokarbinolu powodował jego dobrą flotację. Zatem wpływ dodecylofenolu na flotację łupka jest znikomy.

Flotacja solna

Obok spieniaczy, także elektrolity (kwasy, zasady, sole) spieniają roztwory wodne powodując flotację łupka. Jednakże wpływ tych substancji na flotację łupka jest nieco zróżnicowany. Dotychczasowe badania skupiały się na wpływie napięcia powierzchniowego roztworów wodnych elektrolitów na flotację łupka. Z badań Skowrońskiej i Drzymały (2016) wynika, że wpływ ten jest niewielki, jeżeli pod uwagę weźmie się NaCl, który podwyższa napięcie powierzchniowe, HCl który go nie zmieniał oraz CH₃COOH, który je obniżał. Jednakże można było zauważyć, że wzrost napięcia powierzchniowego pogarsza flotację łupka. Podobną prawidłowość zaobserwowali Witan i Ratajczak (2017) dla serii: salmiak, etyloamina i propyloamina. Odwrotna zależność zachodziła dla serii: Na₂SO₄, NaCl, i KPF₆ (Smólska i Ratajczak, 2017) oraz Na₂SO₄, NaCl, i KCl (Kuklińska i Ratajczak, 2016), gdzie im wyższe napięcie powierzchniowe tym flotacja była lepsza. W przypadku badań Smólskiej i Ratajczaka (2017), obserwowana flotacja była flotacją mechaniczną (wyniesieniem) we flotowniku Hallimonda. Także Merta i Drzymała (2016), wykazali, że w przypadku flotacji węgla antracytowego i łupka miedzionośnego, flotacja solna zależy od napięcia powierzchniowego roztworów wodnych. W przypadku NaCl następuje wzrost napięcia powierzchniowego i tym samym wzrost flotacji. Potwierdziły to badania flotacji węgla antracytowego z octanem sodu, który obniża napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, gdyż badany węgiel antracytowy nie ulegał flotacji w roztworze wodnym tej soli (Merta i Drzymała, 2016). Jeżeli do flotacji zostanie użyta mieszanina soli kuchennej i octan sodu, wtedy octan sodu pogarsza flotację solną węgla antracytowego.

Flotacja łupka miedziożnego rośnie wraz stężeniem soli i osobno wraz ze stężeniem spieniacza, na przykład alfa-terpineolu. Jednakże flotacja łupka miedziożnego w obecności NaCl i alfa-terpineolu pogarsza się z powodu efektu antagonistycznego (Bajek i Ratajczak, 2016).

W przypadku bezkolektorowej flotacji łupka miedziowego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego (C4E1) oraz butylowo-dwuetyleno glikolowego (C4E2), związków wchodzących w skład przemysłowego odczynnika spieniającego o nazwie Nasfroth (Szyszka i Bacia, 2016), wykazano, że uzysk flotacji przy zastosowaniu wody technologicznej był największy, ze wszystkich przeprowadzonych flotacji. Wyniki te potwierdziły, że obecność w wodzie rozpuszczonych soli powoduje wzrost wychodu flotacji, ale w odpowiednio dłuższym czasie.

Aglomeracja olejowa

Aglomeracje substancji węglowych przeprowadza się za pomocą olejów. Jednakże łupek miedziowy mimo, że wiąże się z olejem, to jednak jego aglomeracja jest bardzo słaba, przez co nie można odzyskać aglomeratów z roztworu wodnego przez przesiewanie ich przez sito o oczkach 0,5 mm. Dopiero zastosowanie bardzo drobnego sita (0,1 mm) pozwala częściowo odseparować aglomeraty łupkowo-olejowe. Najlepszą separację osiągnięto dla dużej ilości dodecylofenolu (0,42% wagowych oleju do łupka). Zaobserwowano, że MIBC nie ma znaczącego wpływu na aglomerację olejową łupka (Katmer i inni, 2016). Potwierdzają to dane Kuriaty i Drzymały (2016). Natomiast celowa hydrofobizacja ziarn łupka prowadzi do jego aglomeracji. Na przykład, zmieszanie łupka miedziowego z kwasem oleinowym i heptanem, zanim otrzymaną pastę umieści się w wodzie, prowadzi do aglomeracji sferycznej i wysokiego odzysku aglomeratów (Kuriata i Drzymała, 2016). Polowczyk (2016c), w wyniku aglomeracji zawiesiny łupka miedziowego naftą, otrzymała średnie średnice aglomeratów różniące się znacznie, w zależności od ilości dodanych surfaktantów, ale również od kolejności ich zastosowania. Zastosowanie jednocześnie surfaktantu anionowego i kationowego dało efekt synergiczny i pozwoliło na otrzymanie aglomeratów o większych rozmiarach. Przy czym kolejność dodanych surfaktantów, czyli który dodawany był najpierw do zawiesiny, a który później w emulsji z naftą, miało decydujący wpływ na efekt aglomeracji.

Separacja elektryczna

Łupek miedziowy jest podatny na trybolektryzację i separację w polu elektrycznym. Jednakże separacja ta jest nieselektywna (Tyrlicz i Drzymała, 2016). Potwierdzają to również dane Grabskiego (2017). Na tym etapie można stwierdzić, że problemem jest zbyt duże uziarnienie poddawanego separacji łupka.

Podsumowanie

Z przeprowadzonego wstępnie przeglądu literaturowego dotyczącego właściwości łupka miedziowego wynika, że jest to bardzo trudny materiał do przerobu mineralurgicznego. Nie ulega on rozdrobnieniu chemicznemu pod wpływem kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych, cieczy jonowych, ogrzewania oraz prażenia i nie podlega aglomeracji olejowej oraz selektywnej separacji elektrycznej. Do aglomeracji olejowej można go aktywować stosując silne hydrofobizujące reagenty. Łupek nie flotuje w czystej wodzie, mimo naturalnej hydrofobowości. Nie flotuje lub flotuje bardzo słabo we flotowniku Hallimonda. Natomiast, ulega flotacji w maszynach flotacyjnych w obecności dowolnych substancji, które pienią (spieniacze, kolektory, regulatory pH, sole, produkty biologiczne oraz ich kombinacji).

Podziękowania

Praca powstała w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej 0401/0124/16.

Literatura

- BAJEK K., RATAJCZAK T., 2016. *Wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 188-191, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1630>.
- 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, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1402>.
- 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, Wrocław, 51-55, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1410>.
- CEPENDA K., DRZYMAŁA J., LEWICKA M. P., 2014. *Gęstość łupka miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 19-21, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1403>.
- CHYLA M., BAKALARZ A., 2016. *Wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 141-147, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1621>.
- CICHAŃSKI J., DRZYMAŁA J., 2014. *Flotacja łupka miedziowego w obecności gamma-walerolaktonu jako spieniacza*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 99-102, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1418>.
- DRZYMAŁA J. , 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1415>.
- DRZYMAŁA J., KARWOWSKI P., BOROWSKI K., PAZIK P. M., KOWALCZYK P. B., 2017. *Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, minerałów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi*. W: *Łupek miedzionośny III*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, XX-XX, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1702>.
- GRABSKI P., 2017. *Separacja tryboelektryczna łupka miedzionośnego od siarczków miedzi*. Praca dyplomowa inżynierska, PWR WGGG, 2017
- GRZESZCZUK T., DRZYMAŁA J., 2016. *Wpływ prażenia na zmianę składu ziarnowego łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 105-108, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1613>.
- HAMMOUDEH E. J., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego spieniaczem i ksantogenianami*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 166-169, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1625>.
- JASTRZĘBSKI J. M., KOWALCZYK P. B., 2016. *Wpływ rodzaju gazu na flotację łupka miedzionośnego w celce Hallimonda*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 127-131, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1618>.
- KACZMARSKA P., BAKALARZ A., 2016. *Wpływ temperatury na flotację łupka w obecności wybranych spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 136-140, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1620>.
- KACZMARSKA P., CHYLA M., BAKALARZ A., 2016. *Wpływ wybranych spieniaczy na proces wzbogacania łupka miedzionośnego metodą flotacji*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 156-160, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1623>.

- KARCZMARZ W., DRZYMAŁA J., 2014. *Rozpad łupka miedziowego pod wpływem cieczy organicznych*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 43-46, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1408>.
- KATMER Y., TÜNBEL E., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2016. *Wstępne badania aglomeracji olejowej łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 64-66, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1607>.
- KĄCKA K., DRZYMAŁA J., 2014. *Oddziaływanie łupka miedzionośnego z cieczą jonową*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 47-49, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1409>.
- KIĘDRACHA M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH regulowanego nietypowymi reagentami*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 123-126, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1617>.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K. D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 7-12, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1401>.
- KOWALCZYK P. B., CHMIELEWSKI T., 2016. *Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 97-104, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1612>.
- KRUSZAKIN K. B., DRZYMAŁA J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-32, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1405>.
- KUKLIŃSKA M., RATAJCZAK T., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 184-187, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1629>.
- KURIATA J. A., DRZYMAŁA J., 2016. *Agglomeracja olejowa łupka miedzionośnego i próba jego aglomeracji sferycznej w obecności kwasu oleinowego zmieszanego z heptanem*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 67-73, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1608>.
- KURKIEWICZ S., RATAJCZAK T., 2017. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny III*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 103-109, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1711>.
- LASIA J., ŁAKOTA M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego za pomocą spieniaczy i ich mieszanin*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 170-174, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1626>.
- ŁUPEK MIEDZIONOŚNY, 2014. Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, s. 106.
- ŁUPEK MIEDZIONOŚNY II, 2016. Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, s. 227.
- ŁUPEK MIEDZIONOŚNY III, 2017. Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław.
- MERTA P., DRZYMAŁA J., 2016. *Wpływ chlorku sody i octanu sodu na flotację solną węgla antracytowego jako modelu substancji bogatych w kerogen*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 195-200, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1632>.
- MIZERA D., DRZYMAŁA J., 2016. *Oddziaływanie łupka miedzionośnego z kwasem fluorowodorowym*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 109-112, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1614>.
- NIEDŹWIECKI D., KOWALCZYK P. B., 2016. *Prędkość opadania ziarn łupka w roztworach surfaktantów i flokulantów przy różnym pH*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 58-63, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1606>.

- PAŹIK P. M., DRZYMAŁA J., KOWALCZUK P. B., 2016a. *Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH w wodzie technologicznej*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 118-122, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1616>.
- PAŹIK P., KOWALCZUK P. B., DRZYMAŁA J., 2016b. *Wpływ mieszanych spieniaczy na flotację łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 175-179, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1627>.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014a. *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 57-60, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek14511>.
- PENG M., DRZYMAŁA J., 2014b. *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 71-75, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1414>.
- PISZCZAŁKA K., KOWALCZUK P. B., 2016. *Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 81-90, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1610>.
- POLESIAK K., KOWALCZUK P. B., 2014. *Skład ziarnowy łupka miedzionośnego w wyniku rozdrabniania chemicznego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 33-38, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1406>.
- POŁOWCZYK I., 2016a. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1634>.
- POŁOWCZYK I., 2016b. *Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1603>.
- POŁOWCZYK I., 2016c. *Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego w obecności ropy i surfaktantów*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 74-80, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1609>.
- PTASZYŃSKA A., MASTALERZ M., HUPKA J., 2016. *Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 7-29, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1601>.
- REDLICKI M., DRZYMAŁA J., 2016. *Wpływ temperatury na flotację łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 132-135, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1619>.
- SKOWROŃSKA A., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 180-183, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1628>.
- SMÓLSKA M., RATAJCZAK T., 2017. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody*. W: *Łupek miedzionośny III*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 97-102, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1710>.
- STODULSKI M., DRZYMAŁA J., 2014. *Densymetria łupka miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 23-27, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1404>.
- SWEBODZIŃSKA A., KOWALCZUK P. B., 2016. *Naturalna flotacja i hydrofobowość łupka miedzionośnego w zależności od pH*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 113-117, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1615>.

- SZAJOWSKA J., WEJMAN K., KOWALCZUK B.P., 2014. *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 91-97, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1417>.
- SZWAJA A., KOWALCZUK P. B., 2016. *Analiza termiczna łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 30-37, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1602>.
- SZYSZKA D., BACIA A., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy, pentyloaminy i heksyloaminy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 211-215, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1635>.
- TÜNBELE E., KATMER Y., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedziowego w obecności dodecylofenolu*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 192-194, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1631>.
- TYRLICZ A., DRZYMAŁA J., 2016. *Próba wzbogacenia łupka miedziowego za pomocą separatora elektrycznego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 91-96, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1611>.
- WIĘCEWICZ R., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu jako spieniacza i olejów jako zbieraczy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 161-165, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1624>.
- WITAN J., RATAJCZAK T., 2017. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody*. W: *Łupek miedzionośny III*, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 138-145, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1716>.
- ZAŁĘSKA E., KOWALCZUK P. B., 2016. *Hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności amin*. W: *Łupek miedzionośny II*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 201-205, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1633>.