

Wpływ zawartości węgla organicznego na hydrofobowość łupka miedzionośnego

Bartosz Kubiak, Jan Drzymala

Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy dokonano pomiaru kąta zwilżania dwóch łupków o zróżnicowanej zawartości węgla organicznego oraz węglanów. Pomiary wykonano na łupkach uprzednio rozdrobionych do rozmiaru ziarn poniżej 0,100 mm, a następnie sprasowanych do postaci pastylek. Zaobserwowano wprost proporcjonalną zależność między hydrofobowością łupka a zawartością w nim węgla organicznego. Znacznie słabsza, ale wyraźna, jest także korelacja między kątem zwilżania łupka a zawartością dwutlenku węgla, wyznaczoną z wykorzystaniem rozkładu węglanów za pomocą kwasu siarkowego.

Wprowadzenie

Hydrofobowość łupka miedzionośnego odgrywa ważną rolę podczas wzbogacania polskich rud miedzi (Konieczny i inni, 2014). Dzięki jego hydrofobowości możliwa jest także tak zwana preflotacja, polegająca na flotacji łupka w obecności tylko spieniaczy (Konieczny i inni, 2013). Flotacja ta jednak nie jest zbyt selektywna, ze względu na jednoczesną flotację niektórych siarczków minerałów miedzi (Drzymala i inni, 2016).

Hydrofobowość łupka wynika z obecności w nim substancji organicznej (Bednarek i Kowalczuk, 2014). Jest zatem oczywiste, że flotacja łupka zależna jest od jego hydrofobowości, a ta z kolei od ilości węgla organicznego. Jak dotąd nie prowadzono systematycznych badań dotyczących wpływu ilości węgla organicznego na hydrofobowość polskich łupków miedzionośnych. Dlatego celem tej pracy było wstępne i rozpoznawcze ustalenie wpływu ilości węgla organicznego na hydrofobowość łupków, mierzoną w postaci kąta zwilżania jaki tworzy kropla wody na powierzchni łupka. W pracy wzięto pod uwagę cztery różne łupki miedzionośne. Dwa z nich, łupek dolomityczny i łupek dolomityczno-ilasty, poddano badaniom w celu określenia ich kąta zwilżania wodą, a dane dla dalszych dwóch łupków, ilasto-dolomitycznego (Załęska i Kowalczuk, 2016) oraz ilastego (Bednarek i Kowalczuk, 2014) zaczerpnięto z literatury.

Metodyka badań

Materiały

Do badań użyto dwóch łupków. Ich pełną charakterystykę, za pracą Drzymala i innych (2017) podano w tabeli 1.

W celu zapewnienia jednorodności łupka, najpierw poddano go rozdrabnianiu w kruszarce szczękowej i dezintegratorze szczękowo-bijakowym do rozmiaru ziarn poniżej 0,100 mm, a następnie, po uśrednieniu, próbki łupka poddano prasowaniu. Prasowanie prowadzono w prasie hydraulicznej przy stałym obciążeniu 190 MPa przez 5 minut. Powstałe pastylki łupka miały gładką powierzchnię i nadawały się do wykonania pomiaru kąta zwilżania. Podobne

metodyki przygotowania substancji do badań kąta zwilżania z próbek proszkowych opisano w wielu pracach (He i Laskowski, 1992; Dang-Vu i inni, 2009; Zhou i inni, 2016). Fotografie pastylek sporządzonych z badanych łupków pokazano na rys. 1.

Tabela 1. Charakterystyka rozpatrywanych łupków (Drzymala i inni, 2017).

Symbol C_{org} oznacza węgiel organiczny a Z_{max} ilość kwasu siarkowego potrzebnego do rozłożenia węglanów

Symbol łupka	Cu,%	C_{org} ,%	Z_{max} , g/kg	CO ₂ , %	Rodzaj łupka
P	0,831	5,34	686	30,80	Łupek dolomityczno-ilasty średniowęglowy i niskomiedziowy
S	0,582	0,55	788	35,4	Łupek dolomityczny niskowęglowy i niskomiedziowy
A	6,29*	9,86*	256	11,49	Łupek ilasty wysokowęglowy i wysokomiedziowy
M	7,11*	8,26*	364	16,34	Łupek ilasto-dolomityczny wysokowęglowy i wysokomiedziowy

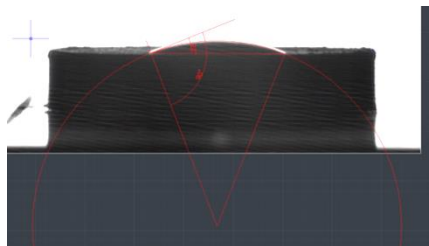
* Bakalarz (2014)



Rys. 1. Pastylki sporządzone z badanych łupków przez ściskanie ziarn -100 μ m w prasie hydraulicznej.
Łupek S – jasne pastylki, łupek P – ciemne pastylki

Pomiar kąta zwilżania

Na statywie umieszczono strzykawkę o pojemności 3 cm³ z wodą destylowaną. Badanie rejestrowane było za pomocą kamery CCD, która przekazywała obraz do komputera, w którym za pomocą programu ImageXP wykonano zdjęcia kropli znajdujących się na sprasowanych pastylkach. Następnie zdjęcia te wczytano w programie AutoCAD. Do otrzymanych kropli dopasowano okrąg, a z jego środka poprowadzono linie do miejsc styku fazy ciekłej, stałej i gazowej. Następnie punkty połączono, tworząc podstawę kropli. Wartość kąta zwilżania zawarta jest pomiędzy prostą tworzącą podstawę kropli a styczną do wykreślonego okręgu w punkcie styku 3 faz. Graficznie pomiar kąta zwilżania przedstawiony jest na rys. 2. Zdjęcia wykonano w jak najkrótszym czasie po posadzeniu kropli na pastylce. Badania wykonano w temperaturze 22–25 °C. Dla każdego łupka badanie przeprowadzono 10 razy, a wynik uśredniono.



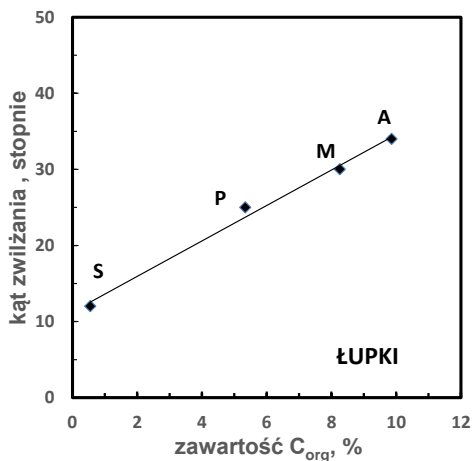
Rys. 2. Sposób pomiaru kąta zwilżania na pastylkach z prasowanego łupka

Wyniki badań

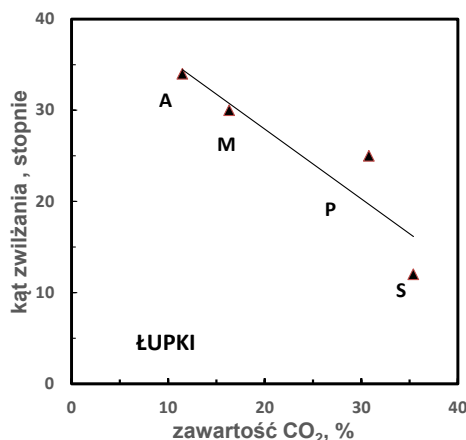
Wyniki badań zestawiono w tabeli 2. Mając zarówno zawartości węgla organicznego w łupku jak i jego kąt zwilżania, możliwe staje się sporządzenie korelacji między tymi parametrami. Zależność tę pokazano na rys. 3.

Tabela 2. Charakterystyka i klasyfikacja rozpatrywanych łupków

Symbol łupka	Rodzaj łupka	Kąt zwilżania	Źródło
P	Łupek dolomitczno-ilasty średniowęglowy i niskomiedziowy	równowagowy 25°	ta praca
S	Łupek dolomitczny niskowęglowy i niskomiedziowy	równowagowy 12°	ta praca
A	Łupek ilasty wysokowęglowy i wysokomiedziowy	postępujący 43° cofający 24° średni 34°	Bednarek i Kowalczuk (2014)
M	Łupek ilasto-dolomitczny wysokowęglowy i wysokomiedziowy	postępujący 49±5° cofający 12±2° średni 31°	Załęska i Kowalczuk, (2016)

Rys. 3. Zależność hydrofobowości łupka w postaci kąta zwilżania od zawartości w nim węgla organicznego. Dane dotyczące C_{org} zaczerpnięto z pracy Drzymała i inni (2017)

Z rysunku 3. wynika, że istnieje bardzo wyraźna liniowa relacja między kątem zwilżania łupka a zawartością w nim węgla organicznego. Oznacza to, że im wyższa zawartość węgla organicznego tym łupek posiada większą hydrofobowość. Interesujące jest to, że obserwuje się także zależność między kątem zwilżania łupka a zawartością w nim CO_2 . Korelację tę przedstawiono na rys. 4. Pokazana na rys. 4. zależność nie jest już wyraźnie prostoliniowa i dlatego należy ją traktować jako zgrubną. Może być ona jednak stosowana do szacowania hydrofobowości łupka miedzionośnego.



Rys. 4. Zależność kąta zwilżania łupków od zawartości węglanów przeliczonych na CO_2 . Dane dotyczące CO_2 zaczerpnięto z pracy Drzymała i inni (2017). Zależność między kątem zwilżania a zawartością CO_2 dla łupków miedzionośnych można przybliżyć równaniem $\theta = 42.5^\circ - 0.75 \cdot \text{zawartość } \text{CO}_2$

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że istnieje wprost proporcjonalna zależność pomiędzy hydrofobowością łupka, określaną jako kąt zwilżania gładkiej powierzchni łupka z kroplą wody, a zawartością w nim węgla organicznego. Znacznie słabsza, ale wyraźna, jest także relacja między kątem zwilżania łupka a zawartością dwutlenku węgla, wyznaczoną z wykorzystaniem rozkładu węglanów za pomocą kwasu siarkowego.

Podziękowania

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu zlecenia Prace Statutowe Politechniki Wrocławskiej 0401/0124/16.

Literatura

- BAKALARZ, A., 2014, *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z LGOM, 2014.W: Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BEDNAREK, K. P., KOWALCZYK, B.P., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy. W: Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51- 55.

- DANG-VU, T., JHA, R., WU, S-Y., TANNANT, D.D., MASLIYAH, J., XU, Z., 2009. *Wettability determination of solids isolated from oil sands*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 337, 80–90.
- DRZYMAŁA, J., SWEBOZDZINSKA, A., DUCHNOWSKA, M., BAKALARZ, A., LUSZCZKIEWICZ A., KOWALCZUK, P.B., 2016, *Preliminary study on collectorless flotation of chalcocite, bornite and copper-bearing shale in the presence of selected frothers*, E3S Web of Conferences 8, 01031.
- DRZYMAŁA, J., KARWOWSKI, P., BOROWSKI, K., PAŹIK, P., KOWALCZUK, P.B., 2017, *Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, minerałów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi*, w: *Łupek miedzionośny III*, (red. P.B. Kowalczyk i J. Drzymała), WGGG PWr, 52-58.
- HE, Y. B., LASKOWSKI, J., *Contact Angle Measurements on Discs Compressed From Fine Coal*, Coal Preparation, Volume 10, 1992, Issue 1-4, p. 19-36.
- KONIECZNY A., KRZEMIŃSKA M., PAWŁOS W., KSIĘŻNIAK K., 2014. *Rola i znaczenie węgla organicznego w ciągu produkcyjnym realizowanym w KGHM Polska Miedź S.A.*, Proceedings of the Mineral Engineering Conference MEC 2014, Lutyński M., Suponik T.(eds.), September 15-18, 2014, Istebna, Poland.
- KONIECZNY, A., PAWŁOS, W., KRZEMIŃSKA, M., KALETA, R., KURZYDŁO, P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(1), 89–201.
- ZAŁĘSKA, E., KOWALCZUK, P.B., 2016, *Hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności amin I-rzędowych*. W: *Łupek miedzionośny*, P.B. Kowalczyk i J. Drzymała (red.), WGGG PWr, Wrocław, 201-205.
- ZHOU, G., QIU, H., ZHANG, Q., XU, M., WANG, J., WANG G., 2016, *Experimental Investigation of Coal Dust Wettability Based on Surface Contact Angle*, Journal of Chemistry, 2016, pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9452303>.