

Flotacja mechaniczna łupka miedzionośnego we flotowniku Hallimonda w roztworach soli podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody

Maria Smólska, Tomasz Ratajczak

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

Streszczenie

Badano flotację dolomitycznego łupka miedzionośnego z rejonu LGOM w celce Hallimonda w wodzie oraz w wodnych roztworach soli NaCl, KPF_6 oraz Na_2SO_4 . Badania przeprowadzono dla dwóch frakcji dolomitycznego łupka miedzionośnego, to jest < 0,1 mm i 0,1–0,2 mm oraz przy różnych stężeniach soli. Badany łupek zawierał 5,34% węgla organicznego oraz 0,83% Cu. Ustalono, że dla badanego łupka w wodzie i w wodnych roztworach soli zachodzi tylko flotacja mechaniczna, nazywana także wyniesieniem mechanicznym. Wyniesienie to zależy od rodzaju stosowanej soli i jej stężenia. Zaobserwowano zależność pomiędzy napięciem powierzchniowym roztworu wodnego soli a wyniesieniem mechanicznym łupka oraz wysokością piany wywoływanej solą podczas barbotażu badanego układu flotacyjnego powietrzem. Stwierdzono, że wychód flotacji mechanicznej łupka miedzionośnego jest wprost proporcjonalny do napięcia powierzchniowego roztworu wodnego soli, w przeciwieństwie do wysokości piany, która jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia powierzchniowego roztworu soli.

Wstęp

Sole nieorganiczne mogą zastępować we flotacji spieniacze organiczne. Jednakże nie wszystkie sole nieorganiczne są dobrymi spieniaczami (Laskowski, 1965; Pugh i inni, 1997; Grabowski i Drzymała, 2008; Lipniarski i inni, 2015; Ratajczak i Drzymała, 2003). Z prac tych wynika, że substancje podnoszące napięcie powierzchniowe powodują flotację naturalnie hydrofobowych minerałów, podczas gdy te które obniżają napięcie powierzchniowe powodują pogorszenie flotacji. Celem pracy było sprawdzenie tej prawidłowości dla łupka miedzionośnego oraz określenie jak wyniki flotacji zależą od pienienia w obecności soli NaCl, KPF_6 oraz Na_2SO_4 , charakteryzującymi się różnymi napięciami powierzchniowymi roztworów wodnych.

Materiał do badań i metodyka

Do przeprowadzenia badań użyto łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Ogólną charakterystykę mineralogiczną oraz fizykochemiczną różnych łupków miedzionośnych przedstawiono w pracach Konopackiej i Zagożdżona (2014), Ptaszyńskiej i innych (2016) oraz Drzymały (2014). Łupek miedzionośny użyty do badań, pochodzący z kopalni Polkowice-Sieroszowice, miał zawartość węgla organicznego wynoszącą 5,34%, przy zawartości miedzi 0,83%. Łupek ten został roboczo opisany symbolem P (Drzymała i inni, 2017).

Za pomocą kruszenia i przesiewania z badanego łupka wydzielono dwie frakcje ziarnowe: 0,1–0,2 mm i <0,1 mm. Odczynnikami do flotacji były woda destylowana oraz wodne

roztwory soli NaCl, Na₂SO₄ o stężeniach od 0,5 do 2 mol/dm³ (M) oraz KPF₆ o stężeniach od 0,05 do 0,25 mol/dm³ (M). Dla NaCl oraz Na₂SO₄ przyjęto minimalne stężenie nieco wyższe niż krytyczne stężenie koalescencji CCC, które dla NaCl wynosi 0,31 M, a dla Na₂SO₄ odpowiednio 0,13 M (Quinn i inni, 2014). Natomiast dla soli KPF₆, dla której nie badano CCC, przyjęto zakres badanych stężeń 0,05–0,25 M, ze względu na limit rozpuszczalności tej soli. Flotacje prowadzono z użyciem jednopęcherzykowej celki Hallimonda o pojemności 200 cm³ i wysokości 36 cm. Pęcherzyki powietrza doprowadzane były do flotownika za pomocą elektrycznej pompki powietrza. Prędkość przepływu powietrza wynosiła 1,65 dm³/h.

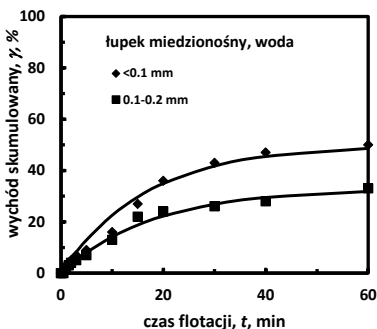
Dla wagowego określenia wychodów badanego łupka, na rurce odbieralnika wyflotowanego materiału umieszczono podziałkę. Ilość badanej substancji, którą używano do jednej flotacji, została dokładnie określona, stanowiąc 100% na wyznaczonej podziałce. Wynosiła ona 1,25 g dla frakcji <0,1 mm oraz 2,80 g dla frakcji 0,1–0,2 mm. Przed rozpoczęciem flotacji, badano wysokość piany dla każdego użytego roztworu soli. Badania wykonano w lejku Schotta, przy wymuszonym przepływie powietrza wynoszącym 1,65 dm³/h. Wysokość piany danego roztworu soli mierzono linijką, w czasie pierwszych 30 sekund od momentu włączenia napowietrzacza.

Przed rozpoczęciem flotacji sporządzono niewielką ilość zawiesiny wodnego roztworu soli i łupka miedzionośnego. W celu zwilżenia ziaren, całość mieszano około 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego przy 500 obrotach na minutę. Przygotowaną zawiesinę umieszczano w celce flotacyjnej i dopełniano do całkowitej pojemności 200 cm³ danym roztworem solnym. Każdą flotację prowadzono przez godzinę i w tym czasie odczytywano na podziałce procentowy wychód produktu. Więcej szczegółów o metodzie pomiaru można znaleźć w pracy dyplomowej Smólskiej (2017).

Wyniki i dyskusja badań

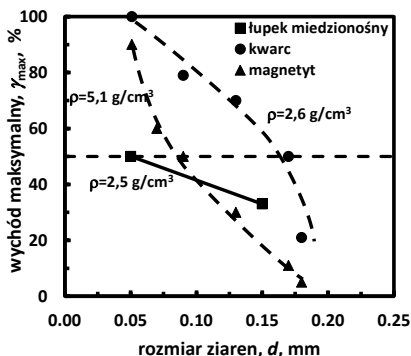
Zachowanie się łupka miedzionośnego w czystej wodzie

Wychód łupka w czystej wodzie był lepszy dla frakcji <0,1 mm, jednak w przypadku obu frakcji wychód skumulowany nie przekraczał 50% (rys. 1), co mogło świadczyć o wyniesieniu mechanicznym ziaren łupka, czyli unoszeniu ziaren hydrofobowych jak i hydrofilnych do granicy faz woda/powietrze za pomocą innych zjawisk niż siły kapilarne (Konopacka, 2005), a nie faktycznym flotowaniem ziaren. W czasie procesu nie obserwowano wytwarzania się piany.



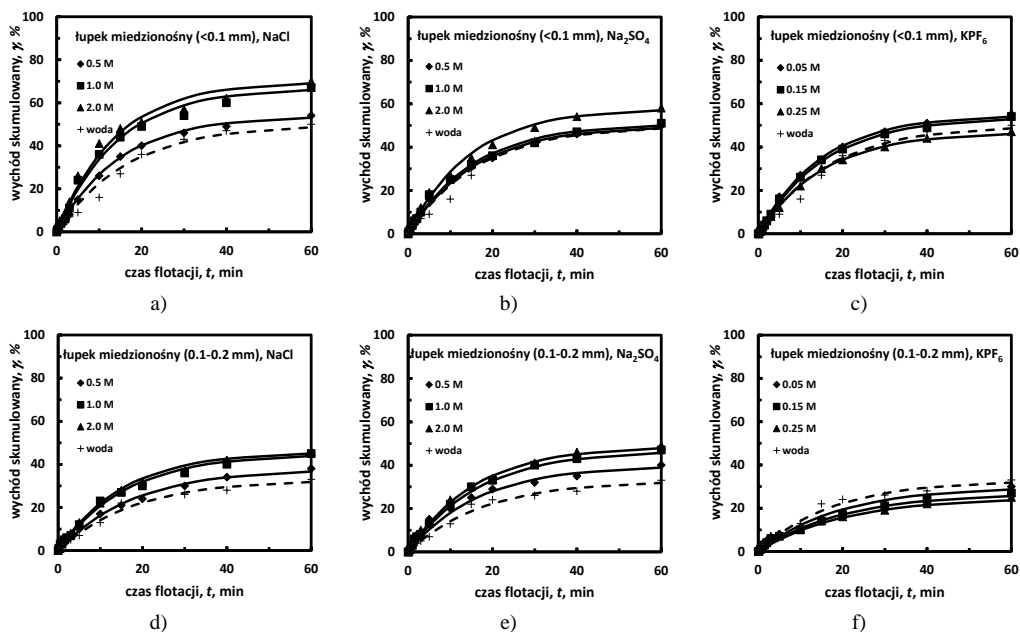
Rys. 1. Kinetyka flotacji mechanicznej łupka miedzionośnego P o uziarnieniu <math><0,1</math> (średnio 0,05) oraz 0,1 - 0,2 (średnio 0,15) mm w wodzie

Dla określenia, czy zachodziła flotacja, czy wyniesienie mechaniczne, na rys. 2 porównano wychód badanego łupka z wynikami Łukaszewskiej (1998) (Konopacka, 2005) dla SiO_2 i Fe_3O_4 , które nie flotują w czystej wodzie. Rysunek ten potwierdza brak flotacji badanego łupka w wodzie w celce Hallimonda oraz to, że obserwowany wychód to wynik wyniesienia mechanicznego.



Rys. 2. Krzywe rozdziału łupka miedziowego P, kwarcu oraz magnetytu w wodzie (Konopacka, 2005).

Na rysunku podano również gęstości badanych substancji

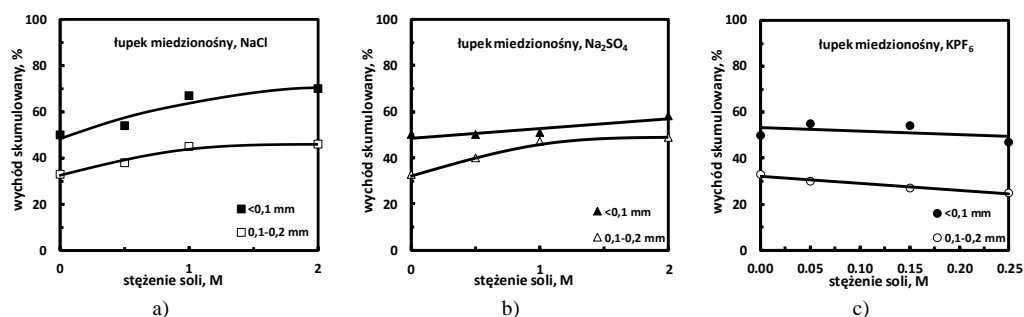


Rys. 3. Kinetyka flotacji łupka miedziowego P o uziarnieniu $<0,1 \text{ mm}$ oraz $0,1-0,2 \text{ mm}$ w roztworach soli a, d) NaCl ; b, e) Na_2SO_4 , c, f) KPF_6

Flotacja łupka miedzionośnego w roztworach soli

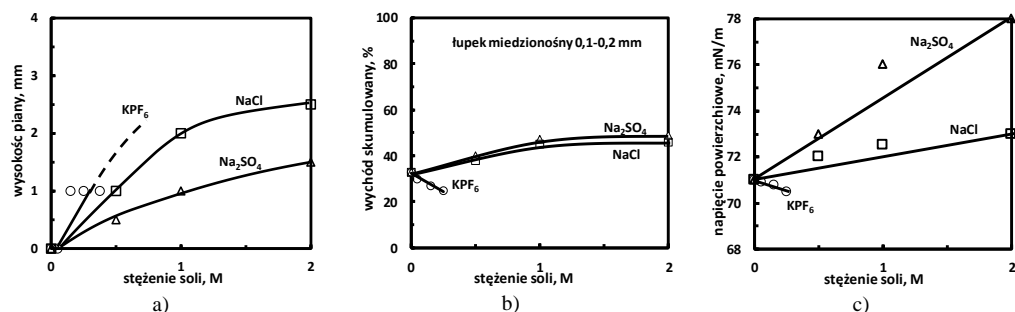
Na wyniki flotacji wpływ ma rodzaj i stężenie soli, a także wielkość ziaren. Jak pokazano na rys. 3, w przypadku wodnego roztworu NaCl oraz Na₂SO₄, wraz ze wzrostem stężeń tych soli wzrastał nieco wychód dla obu frakcji, to jest <0,1 mm jak i 0,1 – 0,2 mm. Dla ziaren mniejszych wychody były wyższe, niż przy użyciu tych samych soli i stężeń dla większych ziaren. Wodne roztwory KPF₆ wpływały odmiennie na wychód łupka, gdyż nieco on malał wraz ze stężeniem soli.

Te same wyniki zebrano w postaci zależności wychód maksymalny, czyli wychód po 60 minutach flotacji, od stężenia soli (rys. 4). Rysunek ten potwierdza konkluzję, że NaCl i Na₂SO₄ nieco podwyższają wychody łupka, podczas gdy KPF₆ ją obniża. Jest to jednak w dalszym ciągu wyniesienie mechaniczne łupka, a nie flotacja.



Rys. 4. Zależność wychodu maksymalnego łupka P od stężenia użytej soli a) NaCl, b) Na₂SO₄, c) KPF₆

W pracy badano także wysokość piany podczas barbotażu powietrzem wody zawierającej użyte sole, które mają różne napięcia powierzchniowe roztworów wodnych (rys. 5a). Z rysunku 5a wynika, że najlepiej pieni KPF₆, potem NaCl, a najslabiej Na₂SO₄. Porównanie rysunków 5a i 5c, wskazuje, że im niższe napięcie powierzchniowe tym wyższa piana, co zgodne jest z przewidywaniami teoretycznymi. Z kolei porównanie zmiany wychodów maksymalnych (rys. 5b) ze zmianą napięcia powierzchniowego (rys. 5c) wskazuje na flotację mechaniczną i jest odwrotnie proporcjonalne do napięcia powierzchniowego roztworów soli (rys. 5c). Zatem, napięcie powierzchniowe ma znaczenie także w procesie mechanicznej flotacji ziaren.



Rys. 5. Zależność a) wysokości piany, b) wychodu flotacji łupka miedzionośnego, c) napięcia powierzchniowego od stężenia badanych roztworów soli (Smólska, 2017; Ratajczak i Drzymała, 2003; Lyklema, 1993; Ghosh i inni, 1988)

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań opisano pienienie roztworów soli oraz flotację mechaniczną łupka miedzionośnego P w wodzie oraz w wodnych roztworach soli. Stwierdzono, że w przypadku wodnego roztworu NaCl oraz Na₂SO₄ wraz ze wzrostem ich stężeń rosły wychody łupka, natomiast dla KPF₆ zaobserwowano jego spadek. Stwierdzono także, że wychody mechanicznej solnej flotacji łupka miedzionośnego zależą od stężenia i rodzaju soli. Rośnie ona wraz ze wzrostem napięcia powierzchniowego soli oraz spada, gdy napięcie powierzchniowe roztworu soli maleje. Jednakże, pienienie roztworu soli jest tym większe, im niższe jest napięcie powierzchniowe soli, czyli tak jak w przypadku organicznych spieniaczy. Zatem flotacja mechaniczna łupka miedzionośnego zależy od stężenia, rodzaju soli oraz pienienia, a te z kolei od napięcia powierzchniowego soli.

Podziękowania

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową Smólskiej (2017) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej 0401/0124/16.

Literatura

- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82.
- DRZYMAŁA J., KARWOWSKI P., BOROWSKI K., PAŹIK P., KOWALCZYK P.B., 2017. *Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, mineralów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi*, W: Łupek miedzionośny III, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2017, doi: 10.5277/lupek1702.
- GHOSH L., DAS K.P., CHATTORAJ D.K., 1988. *Thermodynamics of adsorption of inorganic electrolytes at air/water and oil/water interfaces*, J. Coll. Int. Sci., 121, 1, 278-288.
- GRABOWSKI B., DRZYMAŁA J., 2008. *Graphite flotation in the presence of sodium acetate*, Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Lublin-Polonia, Sectio AA, Vol. LXIII, 6, 68-72.
- 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.
- KONOPACKA Ż., 2005. *Flotacja mechaniczna*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- LASKOWSKI J., 1965. *Coal flotation in solution with a raised concentration of inorganic salts*. J. Colliery Guardian, 211, 361-366.
- LIPNIARSKI M., RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2015, *Weryfikacja hipotez o roli soli we flotacji na przykładzie węgla kamiennego w wodnych roztworach NaCl i KPF₆*, III Polski Kongres Górniczy, Mineralurgia i wykorzystanie surowców mineralnych, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), 14-16 września 2015, Wrocław, WGGG PWr, 35-39.
- LYKLEMA J., 1993. *Fundamentals of interface and colloid science., Vol. 1, Fundamentals*, Academic Press, London.
- 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.
- QUINN J.J., SOVECHLES J.M., FINCH J.A., WATERS K.E., 2014, *Critical coalescence concentration of inorganic salt solutions*. W: Minerals Engineering 58, Wills B.A. (red.), Elsevier, Canada.

- PUGH R. J., WEISSENBORN P., PAULSON O., 1997. *Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recovery of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility*, Int. J. Miner. Process., 51, 125-138.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- SMÓLSKA M., 2017. *Flotacja solna łupka miedzionośnego we flotowniku Hallimonda*. Praca dyplomowa, opiekun T. Ratajczak, WGGG PWr, Wrocław.