

Flotacja łupka miedzionośnego w obecności mineralów ilastych

Karol Kulacz

Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, karol.kulacz@chem.uni.wroc.pl

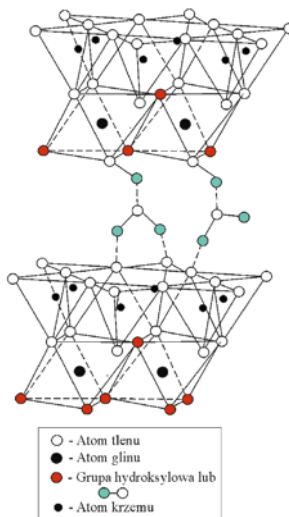
Streszczenie

Jednym z wielu czynników zubożających koncentraty flotacyjne są minerały ilaste, naturalnie występujące w utworach litologicznych zawierających lupek miedzionośny. Uważa się, że ily odpowiadają za tworzenie tak zwanych pokryć mułowych, utrudniających proces wzbogacania. Niniejszy artykuł prezentuje wyniki doświadczeń, na podstawie których dokonano oceny wpływu mineralów ilastych w postaci gliny zawierającej głównie illit oraz kaolinit domieszkowany gismondytem i zanieczyszczenia jak kwarc, dolomit, kalcyt, w mniejszym stopniu galena, sfaleryt, na proces bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego LGOM przy użyciu spieniacza. Rezultaty pozwoliły stwierdzić, że obecność mineralów ilastych nie powoduje depresji flotacji badanego łupka miedzionośnego.

Wprowadzenie

Bogate polimetaliczne złoża, w których zawartość miedzi waha się od 0,8% do 2,2% w zależności od lokalizacji złóż, również zawierają frakcje niepożądane (Krzak i Panajew, 2007). Wraz ze spadkiem zasobności złoża, podejmowane są kroki w celu eksploatacji coraz uboższych partii, w których kosztem spadku składników użytecznych, wzrasta zawartość nieużytecznych (Kasińska – Pilut, 2014). Pojawia się problem, ze względu na przerób rudy zasobnej w frakcje nieużyteczne. W konsekwencji zwiększają się nadkłady przerobu, dochodzi do zubożania koncentratu, co ostatecznie ma bezpośredni wpływ na otrzymywanie produktów finalnych i koszty z nimi związane (Jorjani et al., 2011). Do składników nieużytecznych zaliczamy węgiel organiczny oraz minerały ilaste, które w procesie flotacji są przyczyną tak zwanych pokryć mułowych (Cruz et al., 2013; Leistner et al., 2017) prowadzących do pogorszenia wyników procesu wzbogacania (Liu i Peng, 2014; Chen et al., 2016).

Glinokrzemiany tworzą struktury pakietowe z dwóch rodzajów warstw: tetraedrycznej oraz oktaedrycznej. Warstwę tetraedryczną stanowią atomy tlenu rozmieszczone w wierzchołkach czworościanu foremego, a w centrum zlokalizowany jest krzem, natomiast w centrum warstwy oktaedrycznej zlokalizowany jest glin (Parachoniak, 2008). Wierzchołki oktaedru obsadzone są również atomami tlenu oraz dodatkowo grupami hydroksylowymi. Centra ośmiościanów mogą ulegać izomorficznemu podstawieniu poprzez inne kationy, na przykład Fe^{2+} , Mg^{2+} co wpływa na dużą różnorodność mineralów ilastych pod względem chemizmu i struktury oraz unikalność złóż tych mineralów (Bergaya et al., 2006).



Rys. 1. Struktura minerałów warstwowych z grupy pakietowców 1:1

Ze względu na pakietowy charakter glinokrzemiany warstwowe stosowane są jako powierzchniowe adsorbenty oraz wymiennicze jonowe z nieorganicznymi kationami, kompleksami kationów i organicznymi kationami. Charakteryzują się niepowtarzalnymi właściwościami sorpcyjnymi, które wykorzystano do absorpcji ciężkich metali (Garcia - Sánchez et al., 1999) czy nawet radioaktywnych odpadów (Lee i Tank, 1985). Obecnie minerały ilaste wykorzystywane są nawet jako składnik kompozytów stanowiących adsorbenty fal elektromagnetycznych (Kułac, 2017).

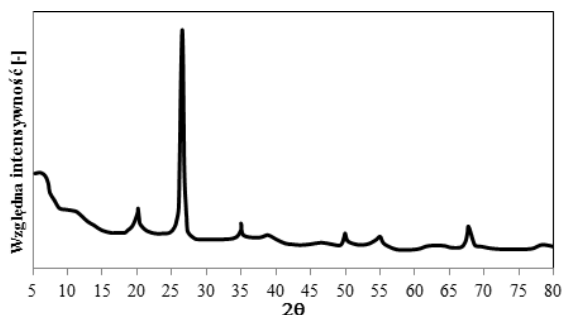
Istotnym zagadnieniem jest jak odległość między pakietami wpływa na stabilność warstw i zdolność do samorzutnego tworzenia nieuporządkowanych struktur zwanych „domkiem z kart” (Adams i McCabe, 2006; Zhang et al., 2017).

Z literatury wynika, że obecność minerałów ilastych może znacznie wpływać na flotację, celem pracy stało się określenie wpływu ilów na proces bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego przy użyciu jedynie spieniacza. Ze względu na różnorodność frakcji ilastej i ich potencjalny wpływ na wyniki flotacji, koniecznym aspektem pracy stało się przeprowadzenie szczegółowej analizy składu mineralogicznego materiału ilastego, który mieszano z łupkiem miedzionośnym.

Część eksperymentalna

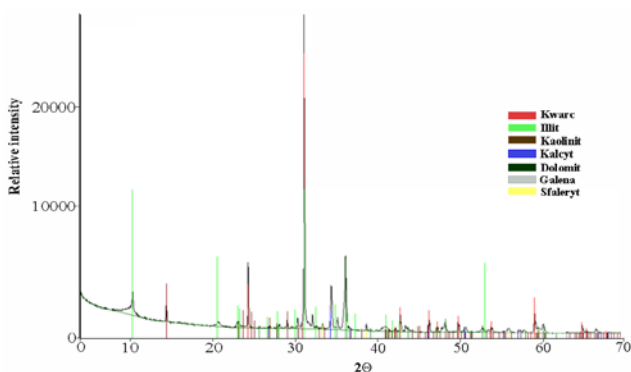
Materialy

Użyty do badań materiał ilasty był gliną pochodzącą ze złoża Pogolewo Małe koło Brzegu. Analizę próbki materiału ilastego przeprowadzono przy wykorzystaniu różnych technik analitycznych. Widmo XRD próbki minerałów ilastych podano na rys. 2.



Rys. 2. Widmo XRD próbki minerałów ilastych (Cu K_{α} , o długości fali $\lambda = 0,15418$ nm, zakres pomiaru od 5° – 30° z krokiem $0,05^{\circ}$, temperatura pokojowa)

Sygnaly odpowiadaję położeniu pasm dla dyfraktogramu proszkowego gismondytu, które przypisano korzystając z bazy danych JCPDS – ICDD. Szerokie i niskie intensywności refleksów z wyjątkiem jednego oraz wysokie tło świadczą o bardzo zanieczyszczonej próbce i zawartości sporej ilości frakcji amorficznej.



Rys. 3. II - Widmo XRD próbki minerałów ilastych (Co K_{α} , o długości fali $\lambda = 0,17928$ nm, zakres pomiaru od 0° – 70° z krokiem $0,1^{\circ}$ w temperaturze pokojowej)

Uzupełniające pomiary XRD (rys. 3) wykazały, że głównie w skład próbki minerałów ilastych wchodzi illit oraz kaolinit. W próbce spory udział zanieczyszczeń stanowi kwarc, kalcyt i dolomit, w mniejszym stopniu sfaleryt oraz galena.

Próbki minerałów ilastych oraz łupka miedzionośnego poddano także badaniom fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Materiał do analizy stanowił frakcje < 100 μ m. W próbce minerałów ilastych oznaczono duże ilości żelaza. Ponadto materiał zawierał inne mniej znaczące zanieczyszczenia takie jak tytan, wapń, rubid, stront, cyrkon, iterb.

W przypadku widma otrzymanego dla łupka miedzionośnego, oprócz dużej zawartości miedzi, współwystępują również w mniejszych ilościach takie pierwiastki jak żelazo, cynk, arsen, krypton, wapń, kobalt, nikiel.

W celu jakościowej oceny czystości badanych materiałów wykonano widmo za pomocą techniki spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FT – IR), a jako materiał

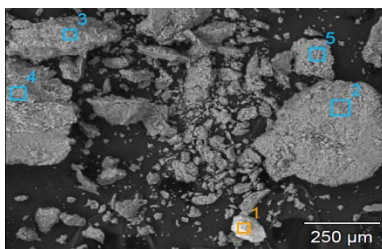
referencyjny wykorzystano minerały ilaste haloizyt oraz kaolinit. W tabeli 1. zestawiono wartości liczb falowych dla zidentyfikowanych pasm na widmach.

Tabela 1. Zestawienie wartości liczb falowych dla zidentyfikowanych pasm na widmach wykonanych techniką FT – IR (* - pasma zgodne), 1- Kaolinit, 2-Haloizyt, 3-Analiza

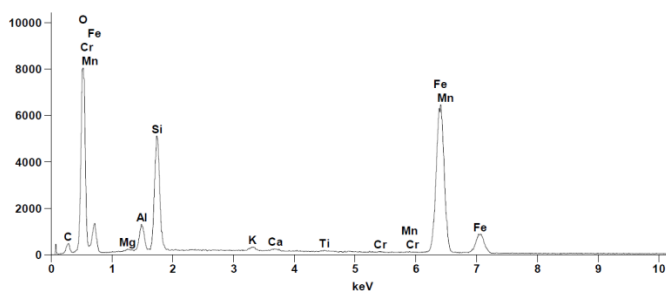
Liczba falowa, ν [cm ⁻¹]																	
1	3695	3653	3620*	3436*	1631	1106	1032	1008	913	797*	-	755	698	539	470	431	-
2	3696	3621	-	-	1632	1099	1033	1010	913	-	-	752	693	538	469	432	-
3	3699	-	3621*	3438*	1636	-	1032	-	912	798*	779	-	695	531	468	429	396

Na podstawie przypisanych sygnałów pochodzących od materiału referencyjnego, stwierdzono obecność kaolinitu w próbce minerałów ilastych.

Powierzchnia próbki minerałów ilastych była badana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), a wybrane zdjęcie z tych pomiarów zamieszczono na rys. 4. Z kolei rys. 5. zawiera widmo pierwszego punktu pomiarowego z rys. 4.



Rys. 4. Powierzchnia próbki minerałów ilastych w powiększeniu 250 μ m z zaznaczonymi punktami pomiarowymi

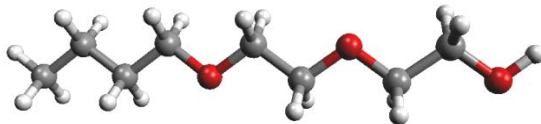


Rys. 5. Widmo pierwszego punktu pomiarowego (fragmentaryczny skład próbki)

W oparciu o powyższe analizy i otrzymane rezultaty, stwierdzono że próbkę z minerałów ilastych głównie stanowi illit oraz kaolinit domieszkowany innymi minerałami np. gismondytem. Ponadto, w próbce występują jako zanieczyszczenia krystalinity takich minerałów jak kwarc, dolomit, kalcyt, w mniejszym stopniu galena sfaleryt. Jak pokazują wyniki pomiarów wykonanych na transmisyjnym mikroskopie elektronowym, ze względu na istotną zawartość żelaza, zidentyfikowano również takie minerały jak getyt i hematyt (wytrącenia na

powierzchni próbki przed kruszeniem o barwie ciemnożółtej i wiśniowej), zidentyfikowana spora ilość tytanu pochodzi od rutylu (tlenek tytanu, TiO_2).

We flotacji stosowano spieniacz C_4E_2 (eter butylowy glikolu dietylenowego). Stężenie speniacza wynosiło $0,34 \text{ mmol/dm}^3$. Wzór speniacza zaprezentowano na rys. 6.



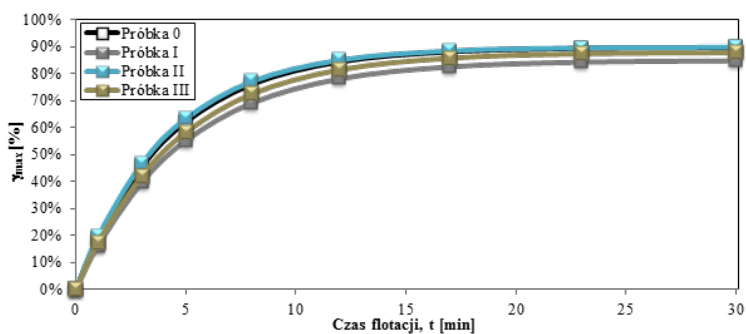
Rys. 6. Wzór stosowanego speniacza C_4E_2 (eter butylowy glikolu dietylenowego)

W badaniach stosowano łupkę miedziośny o symbolu roboczym P, zawierający 0,83% Cu oraz 5,34% węgla organicznego.

Metodyka badań

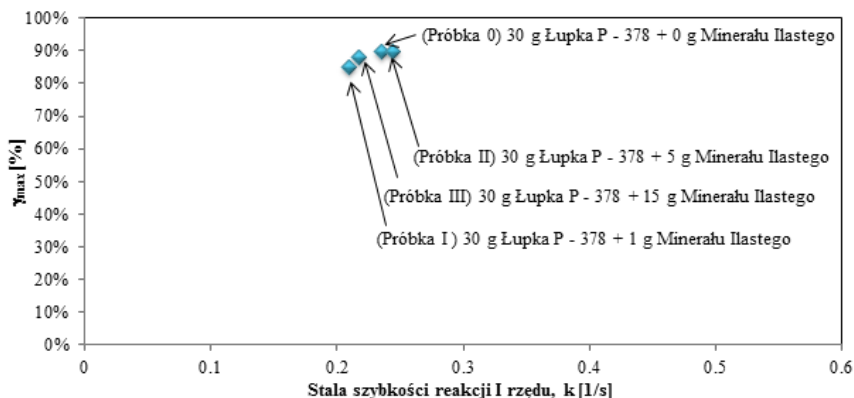
Uśredniony metodą kwartowania łupkę miedziośny poddano wstępnemu rozdrobieniu na kruszarce EKOLAB–01–65. Następnie, w celu uzyskania frakcji docelowej $< 0,1 \text{ mm}$, próbkę rozdrobiono przy wykorzystaniu dezintegratora z sitem o rozmiarach oczek $125 \mu\text{m}$ i przesiano przez sito o rozmiarze $100 \mu\text{m}$. Próbkę zawierającą minerały ilaste przygotowano analogicznie jak próbkę łupka miedziośnego (metodą kwartowania).

Flotacje wykonano za pomocą maszyny Mechanobr CDK, w celce o pojemności 250 cm^3 , gdzie frakcja wodna speniacza wynosiła 220 cm^3 . Proces flotacji w przypadku każdego eksperymentu trwał 30 minut, prowadzony w jednakowych warunkach i konfiguracji aparaturowej. Wykonano cztery serie flotacji: (0) – 30 g łupka miedziośnego (próba ślepa), (I) – 30 g łupka miedziośnego + 1 g minerałów ilastych, (II) – 30 g łupka miedziośnego + 5 g minerałów ilastych, (III) – 30 g łupka miedziośnego + 15 g minerałów ilastych. Rys. 7. zawiera krzywe kinetyczne I rzędu przeprowadzonych badań flotacyjnych.



Rys. 7. Krzywa kinetyczna (zależność wielkości uzysku w funkcji czasu)

W oparciu o przebieg krzywych kinetycznych wyznaczono stałą szybkości procesu dla poszczególnych serii flotacji, a na rys. 8. ukazano zależność maksymalnego wychodu od stałej szybkości dla przeprowadzonych flotacji.

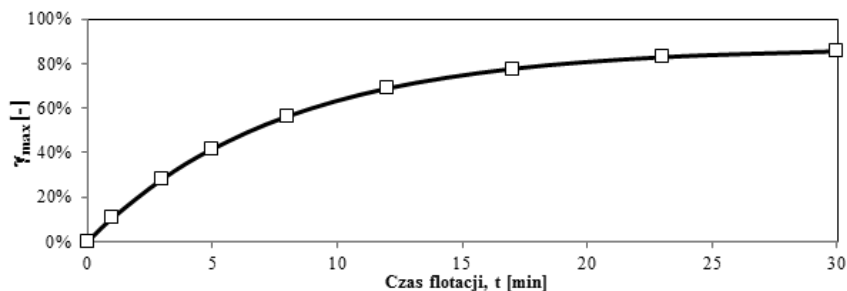


Rys. 8. Maksymalny wychód w zależności od stałej szybkości dla poszczególnych przebiegów procesu flotacji

Punkty zlokalizowane są w jednym obszarze, a różnica pomiędzy nimi jest nieznaczna co wskazuje, że dodatek minerałów ilastych nie wpływa w żaden sposób negatywnie na przebieg procesu flotacji.

Wyznaczania składu procentowego próbek łupka i minerałów ilastych w produktach flotacji polegało na rozdrobnieniu, aby uwolnić zokludowane ziarna łupka w aglomeratach ilów oraz wykonaniu fotografii. Następnie dokonano pomiarów powierzchni względnych zajmowanych przez ziarna czarne i białe wykorzystując do tego program *AutoCad*. Znając wychody dla produktów IV serii flotacji oraz uzyski minerałów ilastych, wyznaczono udział wagowy ilów w próbkach.

Na podstawie powyższych rezultatów, wyznaczono wzbogacalność ilów (rys. 9), która przebiegiem jest tożsama z łupkiem, lecz stała szybkości wyniosła $k = 0,1293$ 1/min, co świadczy o gorszym wzbogacaniu ilów w stosunku do łupka miedzionośnego.



Rys. 9. Krzywa kinetyczna (zależność wielkości uzysku w funkcji czasu dla minerałów ilastych)

Zbyt mała zawartość ilów w próbkach II i III nie pozwoliła oznaczyć procentowego udziału składnika zubożającego koncentrat. Związku z powyższym należało zastosować metodę, która pozwoli jednoznacznie oznaczyć procentowy udział miedzi w próbce i pośrednio zawartość łupka miedzionośnego w poszczególnych produktach. Do tego celu wykorzystano fluorescencja rentgenowską (XRF), a wyniki zawarto w tabeli 2.

Tabela 2. Procentowe zawartości miedzi w poszczególnych produktach flotacji na podstawie pomiarów XRF

Seria pomiarowa	Zawartość miedzi w produktach [%]					
	1	2	3	4	5	Odpad
II	7,85	8,108	7,228	6,512	6,108	5,471
III	7,186	6,781	5,858	5,105	-	4,813
IV	5,217	5,749	6,007	4,391	3,397	2,777

W oparciu o powyższe wyniki wykreślono krzywe wzbogacania Fuerstenaua, a ocenę procesu wzbogacania dokonano w oparciu o wskaźnik selektywności (Drzymała i Ahmed, 2005):

$$\Sigma \varepsilon_{no} = \frac{(100 - \Sigma \varepsilon)^b}{100^{(b-1)}} [\%] \quad (1)$$

gdzie

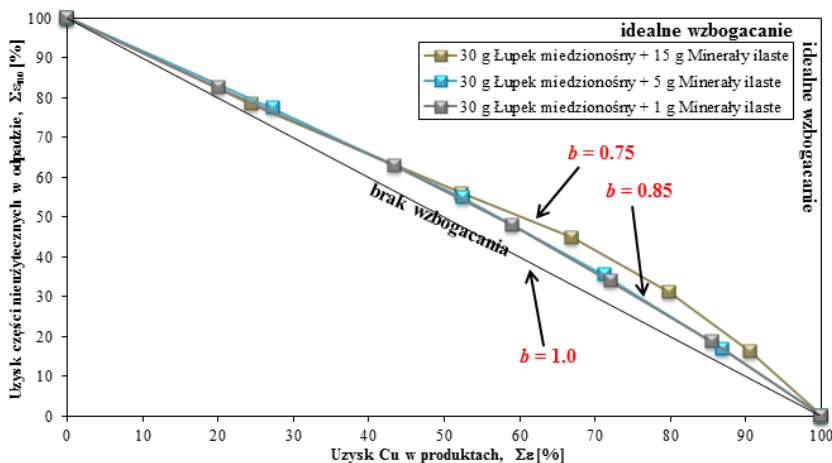
$\Sigma \varepsilon_{no}$ – skumulowany uzysk części nieużytecznych w odpadzie, %

$\Sigma \varepsilon$ – skumulowany uzysk części użytecznych w produktach, %

b – parametr wzbogalności, bezwymiarowy.

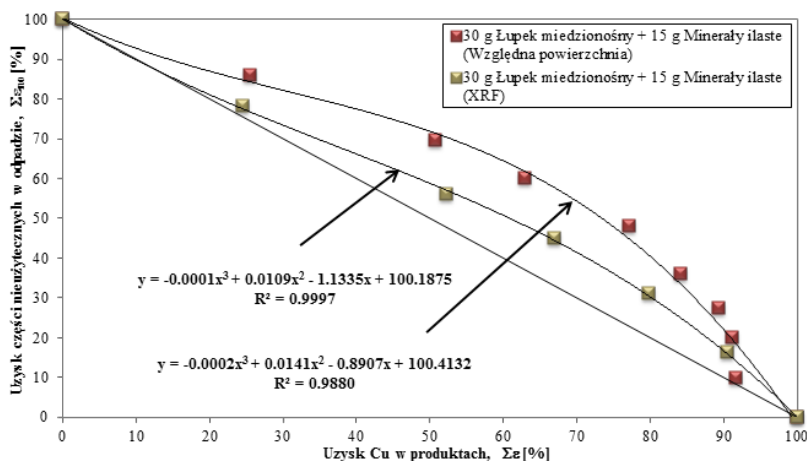
Dyskusja wyników

Wykonano szereg flotacji syntetycznej mieszaniny łupka i gliny illitowej. Produkty flotacji badano pod kątem zawartości w nich łupka (mikroskopia) lub miedzi XRF oraz materiału ilastego. Wyniki badań podsumowują krzywe Fuerstenaua (rys. 10 oraz 11).



Rys. 10. Krzywa wzbogacania Fuerstenaua dla flotacji łupka w obecności materiału ilastego

Dla wartości b z zakresu $0 < b < 1$ zachodzi wzbogacanie koncentratu w składnik użyteczny. Gdy parametr b przyjmuje wartości $1 < b < \infty$ obserwujemy zubożanie produktów. Dla wartości $b=1$ zachodzi brak wzbogacania.



Rys. 11. Porównania przebiegu krzywych wzbogacania Fuerstenaua (IV seria pomiarowa)

Z rys. 10. wynika, że mała ilość dodanego materiału ilastego nie wpływa na selektywność flotacji łupka, gdyż dodany materiał ilasty wzbogaca się podobnie jak łupek. Dodanie większej ilości materiału ilastego powoduje, że tak sporządzona nadawa wzbogaca się nieco lepiej. Zatem użyty materiał ilasty nie przeszkadza flotacji łupka miedzionośnego. Znajdowany w produkcie pianowym materiał ilasty przedostaje do produktu pianowego flotacji w wyniku flotacji mechanicznej

Rysunek 11. wskazuje na bardzo podobny przebieg krzywych wzbogacania dla serii pomiarowej zawierającej dodatek 15 g minerałów ilastych. Brak nakładania się punktów pomiarowych wynika z faktu, że do wykreślenia obydwóch zależności użyto innych wartości. W przypadku pomiaru XRF była to zawartość miedzi w poszczególnych produktach, natomiast dla oceny składu ziarnowego był to udział ziaren łupka miedzionośnego.

Bardzo podobny przebieg powyższych zależności pozwala stwierdzić, że otrzymane wyniki w oparciu o szacowanie zawartość czarnych ziaren, pozwoliły poprawnie scharakteryzować proces wzbogacania. Metoda ta nie może być stosowna z powodzeniem w ocenie składu ziarnowego dla próbek o małej zawartości minerałów ilastych. Powód czysto techniczny, wynikających wprost ze struktury glinokrzemianów, które łatwo ulegają zaburzeniu. Brak widocznych ziaren nie pozwala na wyznaczenie powierzchni względnej i tym samym obliczenie udziału ziaren w poszczególnych analizowanych próbkach. Rozstrzygającą metodą w ocenie składu ziarnowego są pomiary oparte o metodę analityki instrumentalnej jak XRF.

Wnioski

Na podstawie krzywych kinetycznych i stałych szybkości procesu flotacji, wyznaczonych na podstawie pomiarów, stwierdzono brak różnic w przebiegu flotacji z i bez minerałów ilastych. Dla całkowitego wykluczenia hipotezy o zubożaniu produktów flotacji na wskutek pokryć mułowych (próbki minerałów ilastych), dokonano analizy składu produktów procesu. W oparciu o otrzymane rezultaty oceniono, że wykorzystany materiał ilasty nie przeszkadza flotacji łupka miedzionośnego oraz występowanie ilów w produktach pianowych następował na wskutek mechanicznego wynoszenia ziaren glinokrzemianów warstwowych.

Podziękowania

Niniejszy artykuł oparty jest na pracy inżynierskiej Karola Kułacza *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności mineralów ilastych* (opiekun Jan Drzymała) wykonanej w roku 2017 na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Przygotowanie tego artykułu sfinansowane zostało z grantu statutowego 0401/0129/17.

Literatura

- ADAMS J.M., McCABE R.W. (2006) (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.) *Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp: 541 – 582.
- BERGAYA F., AOUAD A., MANDALIA T. (2006) (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.) *Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp: 396 – 422.
- CHEN T., ZHAO Y., LI Y.H., SONG S. (2016) *Effects of colloidal montmorillonite particles on froth flotation of graphite, galena and fluorite*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 53(2): 699 – 713.
- CRUZ N., PENG Y., FARROKHPAY S., BRADSHAW D. (2013) *Interactions of clay minerals in copper-gold flotation: Part 1 – Rheological properties of clay mineral suspensions in the presence of flotation reagents*. Minerals Engineering, vol. 1: 50-51.
- DRZYMAŁA J., AHMED H.A.M. (2005) *Mathematical equations for approximation of separation results using the Fuerstenau upgrading curves*, Int. J. Mining. Process., vol. 76: 55 – 65.
- GAI, CURR P.L. (2001) *Opin. Solid State Mater., Sci.*, vol. 5: 371 – 380.
- GARCÍA-SÁNCHEZ A., ALASTUEY A., QUEROL X. (1999) *Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils*. Science of The Total Environment, vol. 242(1-3): 179 – 188.
- JORJANI E., BARKHORDARI H.R., TAYEBI M., KHORAMI A., FAZELI A. (2011) *Effects of aluminosilicate minerals on copper – molybdenum flotation from Sarcheshmeh porphyry ores*. Minerals Engineering, vol. 24(8): 754 – 759.
- KASIŃSKA-PILUT E. (2014) *Wpływ charakterystyk nadaw na efekty przygotowania polskich rud miedzi do procesów wzbogacania*, Rozprawa doktorska AGH, Kraków.
- KRZAK M., PANAJEW P. (2007) *Możliwość wykorzystania metody mieszanek w zarządzaniu oddziałoami wydobywczymi na przykładzie kopalni Polkowice – Sieroszowice*. Rudy i metale nieżelazne, R52(8): 463 – 472.
- KUŁACZ K. (2017) *Naturalne absorbery fal elektromagnetycznych*. Praca magisterska UWr, Wrocław.
- LEISTNER T., PEUKER U.A., RUDOLPH M. (2017) *How gangue of particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation*. Minerals Engineering, vol. 109: 1 – 9.
- LEE S.Y., TANK R.W. (1985) *Role of clays in the disposal of nuclear waste: A review*. Applied Clay Science, vol. 1(1-2): 145 – 162.
- LIU D., PENG Y. (2014) *Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and saline water*. Powder Technology, vol. 253: 216 – 222.
- PARACHONIAK W. (2008) *Przewodnik do Petrografii*, uczelniane wydawnictwo naukowo – dydaktyczne Akademii Górniczo – Hutniczej, Kraków. ISBN: 978 – 83 – 7464 – 110 – 4.
- ZHANG M., CAO Y., CHEN Y., YU W. (2017) *Influence of controlled dispersion on rheology of swelling clay suspensions in the presence of coal flotation reagents*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 53(2): 1148 – 1160.