

Wpływ minerałów ilastych na spieniaczową flotację łupka miedzionośnego

Szymon Marczuk, Jan Drzymala

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

Streszczenie

Zbadano właściwości flotacyjne łupka miedzionośnego w obecności metyloizobutylokarbinolu (MIBC) jako spienacza oraz minerałów ilastych takich jak illit, montmorillonit i kaolinit. Badania wykazały, że minerały ilaste w nikłym stopniu pogarszały spieniaczową bezkolektorową flotację badanego łupka miedzionośnego.

Wprowadzenie

Obecność minerałów ilastych w zawiesinie flotacyjnej uznaje się za niekorzystną (Bortel, 1967; Krzak i Panajew, 2007; Zhang i Peng, 2015; Cruz i inni, 2013, 2015). Przypisuje się to zdolności do pochłaniania odczynników flotacyjnych z powodu znacząco rozwiniętej powierzchni właściwej, blokowania powierzchni pęcherzyków gazowych, tworzenia na powierzchni ziaren minerałów pokryć mułowych, podwyższania lepkości mętów oraz zwiększania trwałość piany (Bortel, 1967). Zwykle ujemnym skutkiem obecności minerałów ilastych jest obniżony uzysk, pogorszona jakość koncentratu i spadek szybkości flotacji. Stopień wystąpienia tych zjawisk zależy od indywidualnych cech minerałów ilastych i warunków flotacji. Wpływ minerałów ilastych na flotację obserwuje się zwłaszcza w obecności kolektorów silnie hydrofobizujących powierzchnię minerałów. Należy dodać, że w polskich złożach rud metali nieżelaznych występowanie minerałów ilastych jest powszechne (Bortel, 1967).

Uznaje się, że mechanizm powstawania pokryć mułowych związany jest z przyciąganiem elektrostatycznym pomiędzy przeciwnie naładowanymi cząstkami mineralnymi. Wykazano, że pokrycia mułowe są silne, gdy muł jest nienaładowany, bądź przeciwnie naładowany do flotowanego minerału (Fuerstenau i inni, 1985). Leistner wraz ze współpracownikami (2017) wykazali, że negatywny wpływ pokryć mułowych na flotację może być zminimalizowany dzięki dobraniu lekko alkalicznego pH flotacji. Chen i inni (2017) prowadzili flotację pianową grafitu, galeny i fluorytu w obecności koloidalnego montmorillonitu i stwierdzili jego negatywny wpływ na kinetykę flotacji, spowodowany głównie pokryciami mułowymi. Dodatkowo, montmorillonit znacząco podwyższył lepkość pulpy flotacyjnej, co doprowadzało do spowolnienia flotacji, czego przyczyną było zredukowanie prawdopodobieństwa kolizji cząstek mineralnych z pęcherzykami powietrza. Wskazano, że stopień wystąpienia pokryć mułowych jest ściśle związany z pH pulpy flotacyjnej, a stopień pokrycia mułem wzrasta wraz ze zmniejszeniem pH pulpy flotacyjnej. Zhang i inni (2017) badali wpływ kontrolowanej dyspersji na reologię pęczniejących zawiesin minerałów ilastych (bentonitów) w obecności reagentów flotacji węgla. Zhang i Peng (2017) badali wpływ bentonitu i kaolinitu o niskiej i wysokiej krystaliczności na reologię pulpy oraz flotację minerałów miedzi i złota. W wyniku

tych badań wykazano większy wpływ bentonitu niż kaolinitu na wzrost lepkości pulpy. Słabo wykryształizowany kaolinit zwiększył lepkość pulpy znacznie niż dobrze wykryształizowany. Dodatkowo pokazano, że wyższa lepkość pulpy koresponduje ze spadkiem uzysku miedzi w procesie flotacji. Podobną tematykę podjął Cruz i inni (2013, 2015), dochodząc do podobnych wniosków. Dodatkowo, analizując wpływ gipsu pochodzącego z rud, ustalili oni, że gips z wysoką zawartością minerałów ilastych może w istotny sposób wpłynąć na rezultaty flotacji. Taner i Onen (2016) usystematyzowali i opisali sposoby radzenia sobie z niekorzystnym wpływem tych minerałów. Zredukowanie niepożądanych efektów można osiągnąć dzięki usunięciu minerałów ilastych przed przystąpieniem do flotacji, użyciu modyfikatorów lepkości, usunięciu minerałów ilastych przez wymywanie, przeprowadzaniu flotacji przy niskich prędkościach powietrza lub użyciu depresantów i substancji wiążących minerały ilaste.

Bortel (1967) badał wpływ montmorillonitu, illit i kaolinitu na flotację chalkozynu, galeny, blendy cynkowej, markazytu i siarki rodzimej. Z jego badań wynika zróżnicowany wpływ minerałów ilastych na flotację siarczków. Odmiennosc dotyczyła poszczególnych ilów, a także minerałów siarczkowych. Zachodził ujemny wpływ montmorillonitu i illitu, natomiast kaolinit nie oddziaływał ujemnie na flotację. Mimo swej ogromnej powierzchni właściwej, montmorillonit i illit wykazały nieznaczną zdolność do adsorpcji jonów ksantogenowych. Z tego powodu szkodliwość ich działania przypisano powstawaniu na minerałach siarczkowych pokryć mułowych. Wykazano, że wystarczy częściowe, mozaikowe pokrycie ziarna siarczku mułem, aby spowodować jego niepołączenie się z pęcherzykiem powietrza, mimo zachodzącej na powierzchni ziarna sorpcji ksantogenianu. Montmorillonit tworzy grubsze powłoki mułu niż illit. Wynika to z jego tendencji do pęcznienia pod wpływem wody. Stąd też jego pogarszający wpływ na flotację jest większy niż w przypadku illitu (Bortel, 1967).

Badając pokrycia mułowe należy mieć na uwadze zróżnicowanie właściwości tych samych minerałów ilastych ze względu na ich pochodzenie (Yu i inni, 2017). Geneza, a co za tym idzie potencjalne przeobrażenia, mogą decydować o odmiennych właściwościach poszczególnych minerałów. Na przykład kaolinit pochodzący z jednego złoża może być nieszkodliwy dla procesów flotacji, a z innego zaś szkodliwy. Może to być podyktowane odmienną wartością potencjału dzeta, wyższą lub niższą od krytycznego (Bortel, 1967).

W niniejszej pracy przeprowadzono eksperymenty dotyczące wpływu minerałów ilastych na spieniaczową flotację łupka miedzionośnego. Do badań użyto illitu, montmorillonitu oraz kaolinitu jako przedstawicieli minerałów ilastych występujących w rudach miedzi LGOM, jednakże dodawane do flotacji minerały ilaste pochodziły z innych niż LGOM źródeł. W jednej serii flotacyjnej do flotacji dodawano zmielony na mokro bardzo drobno łupek jako źródło rodzimych dla badanego łupka minerałów ilastych. Badania przeprowadzono w środowisku bezkolektorowym, w obecności jedynie spieniacza.

Metodyka badań

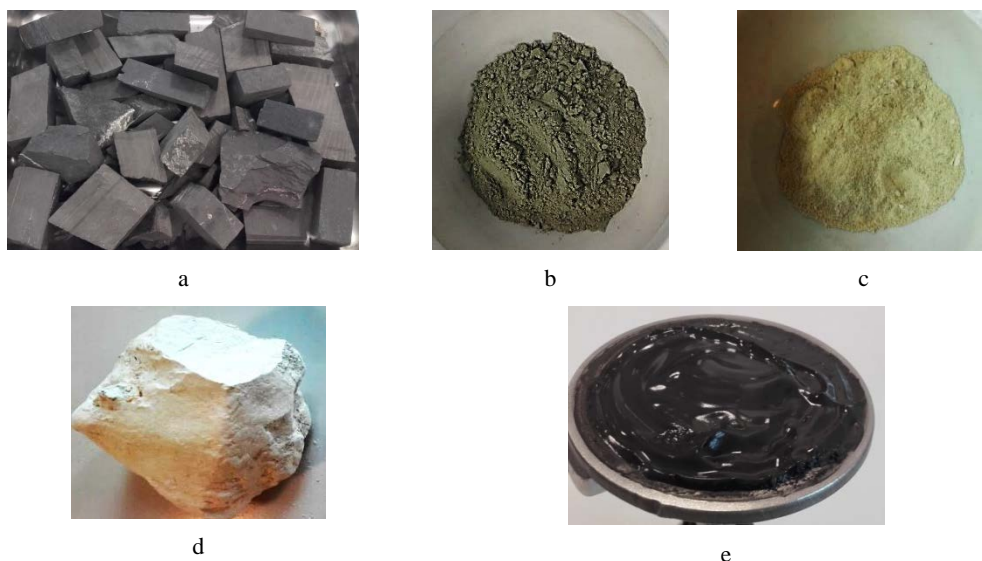
Łupek miedzionośny (łupek B, rys. 1a) pochodził z LGOM i zawierał 2,95% Cu, 7,25% węgla organicznego (C_{org}) oraz 15,1% CO_2 . Dwukilogramową próbkę łupka rozdrobniono w kruszarce szczękowej, a następnie w dezintegratorze z sitem o wielkości oczek 0,125 mm. Produkt rozdrabniania o wymiarze ziaren -0,125 mm stanowił nadawę do flotacji.

Montmorillonit użyty do badań pochodził z Montmorillon we Francji. Zakupiony minerał był w rozdrobnionej formie (rys. 1b). Do doświadczeń użyto produkt dolny przesiewania przez sito o rozmiarze oczek 0,056 mm.

Glina illitowa (rys. 1c) pochodziła ze złoża Pogolewo Małe koło Brzegu Dolnego. Zawiera ona około 20-25% illitu. Kawałki gliny rozdrobniono w moździerzu, a następnie przesiano przez sito o wielkości oczek 0,056 mm. Do doświadczeń użyto produktu -0,056 mm.

Kaolinit użyty do badań pochodził z kopalni kwarcytu w Jegłowej (rys.1.d). Od bryły kaolinitu odspojono mniejsze fragmenty i rozdrobniono je ręcznie przy użyciu moździerza. Następnie przesiano je przez zestaw sit laboratoryjnych o wymiarach oczek 0,056 mm oraz 0,032 mm. Uzyskano dwie frakcje: -0,032 mm oraz 0,032-0,056 mm. Posłużyły one do flotacji.

Łupek miedzionośny B, zawierający rodzime minerały ilaste, poddano trzygodzinnemu mieleniu w obecności wody destylowanej w laboratoryjnych młynie kulowym ze stalowymi kulami otrzymując produkt w formie pasty (rys. 1e). Użyto 250 g łupka B i 150 cm³ wody destylowanej. Jeden cm³ pasty zawierał 0,657 g łupka.



Rys. 1. Użyte do badań próbki a) łupek B, b) montmorillonit, c) glina illitowa, d) kaolinit, e) łupek drobno zmielony na moko

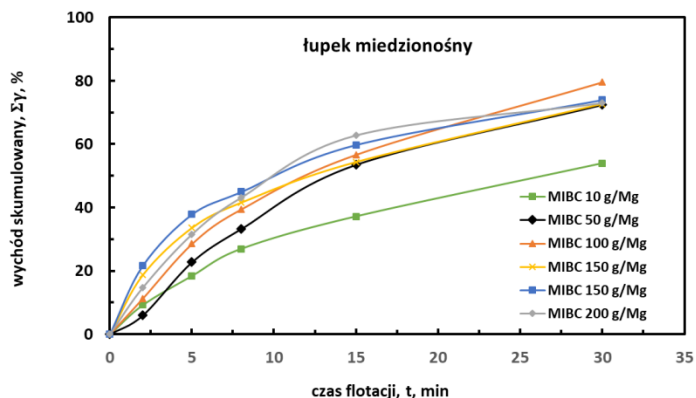
Flotacje prowadzono wyłącznie przy użyciu speniacza, którym był metyloizobutylokarbinol (C₆H₁₄O, MIBC) w postaci 0.3% roztworu wodnego. Flotacje prowadzono w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr, w celce o objętości 250 cm³, przy temperaturze pokojowej i naturalnym pH. Trzydzieści gramów łupka i wody destylowanej mieszano (600 obrotów/min) i kontaktowano z wodą przez 5 minut, po czym dodawano odpowiednią ilość speniacza. Roztwór z dodatkiem speniacza mieszano jeszcze przez jedną minutę, po czym włączano dopływ powietrza. Od tej pory zawartość celki uzupełniano roztworem speniacza w wodzie destylowanej. Produkt pianowy zgarniano do misek za pomocą automatycznego zgarniaka, po czasie 2, 5, 8, 15, 30 minut (flotacje wzorcowe) oraz 5, 15 i 30 minut (flotacje z udziałem mineralów ilastych). Cały czas dbano o odpowiednią ilość

wody w celce i oczyszczanie jej ścianek oraz wirnika. Zebrane do misek koncentraty i odpady suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C. Wyszuszone produkty ważono i wyznaczano wychody procentowe produktów flotacji.

Wyniki i dyskusja badań

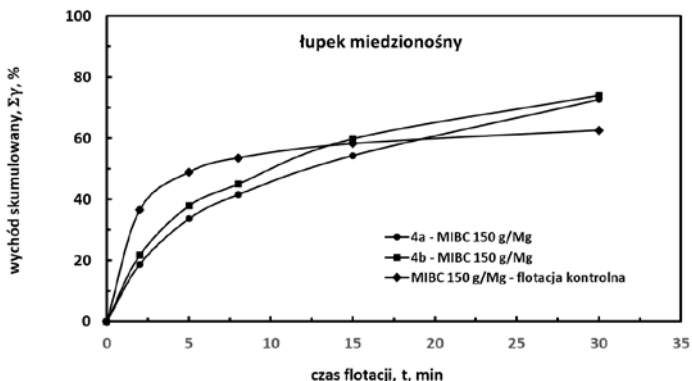
Flotacje wzorcowe bez obecności minerałów ilastych

Na rysunku 2. przedstawiono zależność wychodu skumulowanego od czasu flotacji dla przeprowadzonych sześciu flotacji w obecności MIBC bez dodawania minerałów ilastych.



Rys. 2. Kinetyka flotacji łupku miedzionośnego B przy różnych stężeniach spieniacza

Z rysunku 2. wynika, a najniższe wychody osiągnano przy stężeniu spieniacza wynoszącym 10 g/Mg. Przy innych stężeniach spieniacza wychody były już podobne.

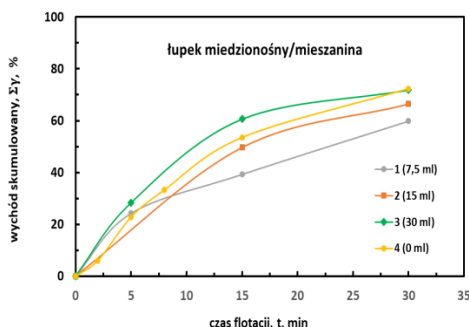


Rys. 3. Kinetyki flotacji wzorcowych (4a i 4b) badanego łupka B i flotacji kontrolnej wykonanej po miesiącu od rozdrobnienia łupka

Wykonano jeszcze kontrolne flotacje łupka po miesiącu od jego przygotowania, dla stwierdzenia roli upływu czasu na jego flotacje. Również tutaj nie zanotowano istotnych różnic we flotacji (rys. 3).

Flotacja łupka w obecności drobno zmielonego łupka

Na rysunku 4. przedstawiono zależność wychodu skumulowanego od czasu flotacji dla łupka (- 0.125 mm), do którego dodawano pastę drobno zmielonego łupka.

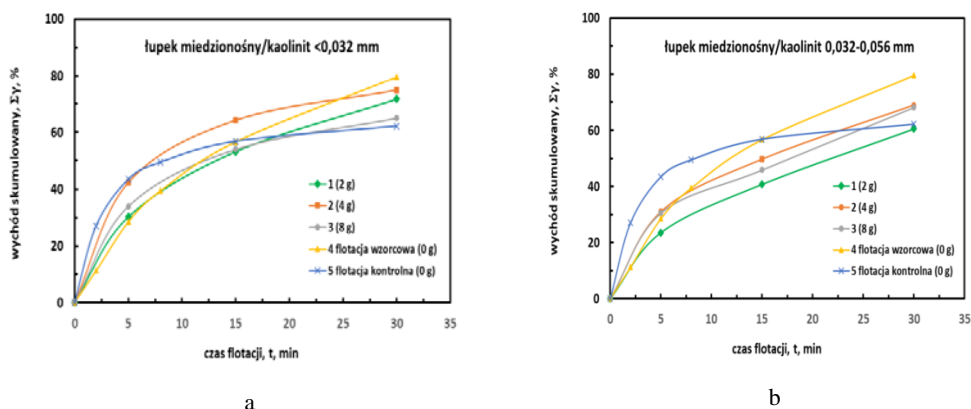


Rys. 4. Wyniki flotacji łupka miedzionośnego z dodatkiem 7,5, 15 i 30 cm³ pasty drobno zmielonego łupka, na tle flotacji wzorcowej (0 cm³). Flotacje przeprowadzono przy stężeniu spieniacza MIBC równym 50 g/Mg (0,5 cm³ 0,3% roztworu MIBC z wodą na 250 cm³ celki)

Z rysunku 4. wynika, że dodatek pasty łupkowej nieco pogarsza flotację samego łupka. Dla większego dodatku pasty (30 cm³) nie obserwuje się już negatywnego efektu pasty łupkowej paty. Należy jednak wziąć pod uwagę, że wprowadzona pasta zawiera także substancje węglową, które także może ulegać flotacji i te dwa efekty mogą się równoważyć.

Flotacja łupka z dodatkiem kaolinitu

Testy flotacyjne prowadzono także w obecności kaolinitu. Ich wyniki przedstawia rys. 5.

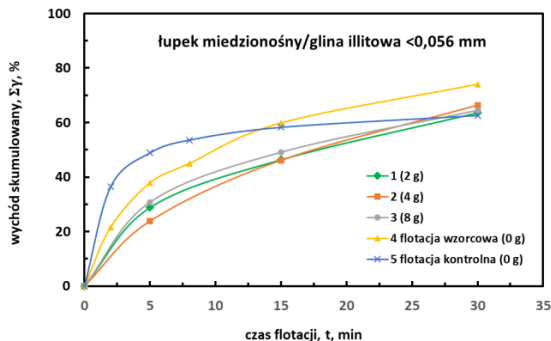


Rys. 5. Wyniki flotacji łupka miedzionośnego z dodatkiem kaolinitu. a) klasa ziarnowa -0,032 mm, b) klasa ziarnowa 0,032 – 0,056 mm na tle flotacji wzorcowej (0 g). Flotacje przeprowadzono przy stężeniu MIBC równym 100 g/Mg (1,0 cm³ 0,3% roztworu MIBC z wodą na 250 cm³ celki)

W przypadku dodawania klasy ziarnowej $-0,032$ mm kaolinitu, nie obserwuje się pogorszenia wyników flotacji. Gdy dodawano klasę ziarnową $0,032-0,056$ mm kaolinitu, wyniki flotacji nieco pogorszały się (rys. 5).

Flotacja z gliną illitową

Na rysunku 6. przedstawiono zależność wychodu skumulowanego od czasu dla flotacji łupka z różną ilością dodanej gliny illitowej.

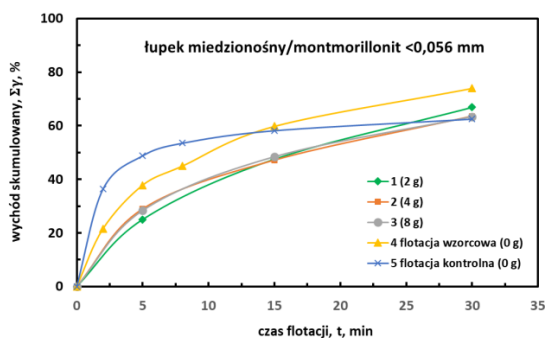


Rys. 6. Wyniki flotacji łupka miedzionośnego w obecności gliny illitowej na tle wzorcowej (4) i kontrolnej (5). Flotacje przeprowadzono przy stężeniu MIBC równym 150 g/Mg ($1,5$ cm³ 0,3% MIBC z wodą na 250 cm³ celki)

Podobnie jak z innymi minerałami ilastymi, wychód flotacyjny łupka w obecności MIBC i gliny illitowej nieco obniża się.

Flotacja z montmorillonitem

Na rysunku 7. przedstawiono zależność wychodu skumulowanego od czasu dla flotacji łupka z dodatkiem klasy ziarnowej $-0,056$ mm montmorillonitu.

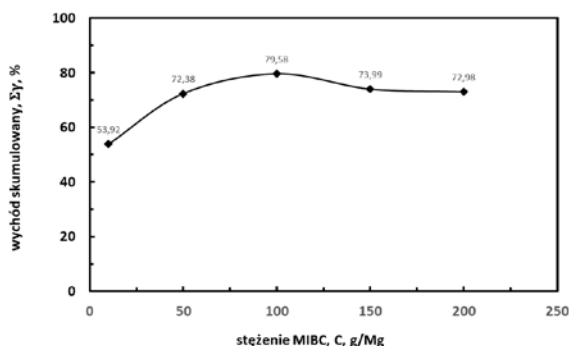


Rys. 7. Krzywe kinetyki flotacji łupka miedzionośnego z dodatkiem różnych ilości klasy ziarnowej $0,056$ mm montmorillonitu na tle krzywej kinetyki flotacji wzorcowej (4) i kontrolnej (5). Flotacje przeprowadzono przy stężeniu MIBC równym 150 g/Mg ($1,5$ cm³ 0,3% roztworu MIBC z wodą na 250 cm³ celki)

Tutaj także zaznacza się tendencja do pewnego obniżenia flotowalności łupka, gdyż jego wychód spada od 10 do 20%.

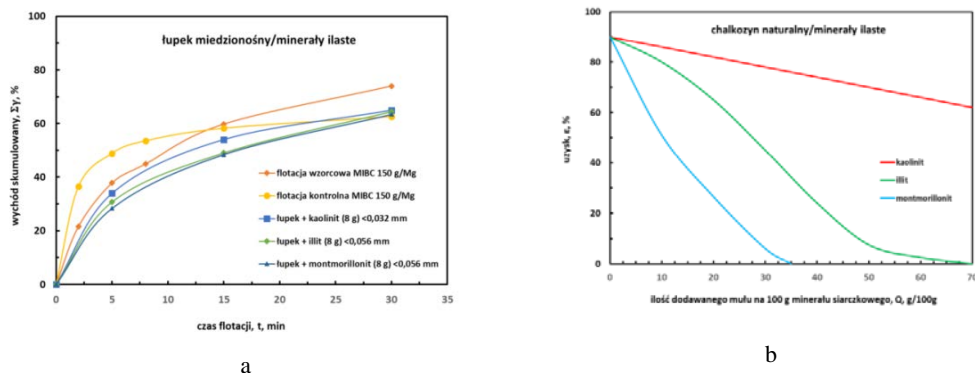
Podsumowanie i wnioski

Do badań wpływu minerałów ilastych na flotację spieniaczową łupka miedzionośnego wybrano illit, montmorylonit i kaolinit, a także bardzo drobno zmielony łupek jako materiał zawierający własne minerały ilaste złóż LGOM. W wyniku badań stwierdzono, że wychód maksymalny łupka po 30. minutach flotacji najpierw nieco rośnie, a od stężenia MIBC wynoszącego 100 g/Mg maleje. Taki przebieg flotacji jest zgodny z obserwacjami poczynionymi w innych pracach (Milewski i Drzymala, 2017), gdzie zakres rosnącej po wpływem spieniacza flotacji nazywa się zakresem Lystera, a malejący zakresem Zismana, który powodowany jest przedozowaniem spieniacza.



Rys. 8. Zależność maksymalnego wychodu łupka, po czasie flotacji wynoszącym 30 min, od stężenia spieniacza. Flotacje bez dodatku minerałów ilastych

Przeprowadzone flotacje łupka B z dodatkiem różnych minerałów ilaste wykazały pewien negatywny ich wpływ na kinetykę flotacji spieniaczowej. Jest to nieco zaskakujące ustalenie, gdyż te same minerały ilaste, jak wykazał Bortel (1967), mają znaczny wpływ na pogorszenie się kolektorowej flotacji chalkozynu flotowanego za pomocą ksantogenianów. Porównania obu flotacji, to jest spieniaczowej łupka i kolektorowo-spieniaczowej chalkozynu bez i w obecności minerałów ilastych dokonano na rys. 9.



Rys. 9. Niewielki negatywny wpływ minerałów ilastych na spieniaczową flotację łupka miedzionośnego (ta praca) (a) oraz znaczny wpływ minerałów ilastych na flotację chalkozynu w obecności ksantogenianu jako zbieracza (dane Bortla, 1967) (b)

Podziękowania

Niniejszy artykuł oparty jest na pracy inżynierskiej Szymona Marczuka *Badanie właściwości mineralów ilastych rud miedzi pochodzących z LGOM* (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

- BORTEL, R., 1967, *Wpływ składników płonnych, ze szczególnym uwzględnieniem mineralów ilastych na flotację mineralów siarczkowych*, Fizykochemiczne problemy przeróbki mechanicznej kopalni, 1, 17-43.
- CHEN, T., ZHAO, Y., Li, H., SONG, S., 2017, *Effects of colloidal montmorillonite particles on froth flotation of graphite, galena and fluorite*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53(2), 2017, 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. 50-51, September 2013, 30-37.
- CRUZ, N., PENG, Y., WIGHTMAN, E., XU, N., 2015, *The interaction of clay minerals with gypsum and its effects on copper-gold flotation*, Minerals Engineering, vol. 77, June 2015, 121-130.
- FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D., KUHN, M.C., 1985, *Chemistry of flotation*, Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Nowy Jork.
- KRZAK, M., PANAJEW, P., 2007, *Możliwość wykorzystania metody mieszanek w zarządzaniu oddziałami wydobywczymi na przykładzie kopalni Polkowice-Sieroszowice*, Rudy i metale nieżelazne, R52, nr 8, 463-472.
- 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, 109, 2017, 1-9.
- MILEWSKI, K., DRZYMAŁA, J., 2017. *Frother-assisted flotation of different origin pyrites*, wysłano do druku do Inżynierii Mineralnej.
- TANER, H.A., ONEN, V., 2016, *Control of clay minerals effect in flotation*, E3S Web of Conferences, vol. 8, 1-6.
- YU, Y., MA, L., CAO, M., LIU, Q., 2017. *Slime coating in froth flotation*. A review, Minerals Engineering, 114, 26-36.
- 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, 53(2), 2017, 1148-1160.
- ZHANG, M., PENG, Y., 2015, *Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals*, Minerals Engineering, vol. 70, January 2015, 8-13.