

Spieniaczowa flotacja łupka miedzionośnego po jego traktowaniu silnymi substancjami utleniającymi i redukcyjnymi

Maciej Perlak, Jan Drzymała

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

Streszczenie

Lupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego poddano flotacji w obecności α -terpineolu, po wcześniejszym traktowaniu łupka substancjami redoks. Po kontakcie łupka miedzionośnego zarówno z perhydrolem jako substancją silnie utleniającą, jak i z hydrazyną jako silnym reduktorem, wychód flotacyjny nieznacznie zmniejszył się. W przypadku traktowania łupka utleniaczem w postaci podchlorynu sodu, wychód flotacyjny znacząco się polepszył. W przypadku perhydrolo zauważono dodatkowo jego pozytywny wpływ na formowanie się piany w obecności α -terpineolu.

Wprowadzenie

Flotacja to metoda rozdziału ziarn mineralnych, wykorzystująca różnicę ich zwilżalności przez wodę lub inne ciecze. Flotację przeprowadza się w zawieszynie drobno zmielonego surowca mineralnego i polega ona na przyklepaniu się rozproszonych w zawieszynie pęcherzyków powietrza do wszystkich lub wybranych rodzajów ziarn. Powstały agregat pęcherzyk powietrza–ziarno jest lżejszy od wody, co skutkuje unoszeniem się do powierzchni zawiesziny, gdzie tworzy zmineralizowaną pianę, która oddzielana jest jako wzbogacony w odpowiedni minerał produkt (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). We flotacji do rozdziału wykorzystuje się różnice w hydrofobowości. Za ciała hydrofobowe uważane są ciała słabo zwilżalne przez wodę, natomiast ciała hydrofilne są całkowicie zwilżane wodą. Różnica ta wynika z właściwości ziarna, pęcherzyka gazowego i roztworu wodnego, a dokładniej z bilansu sił, które działają na trzech granicach fazowych układów flotacyjnych (Drzymała, 2001). Na hydrofobowość ciał mogą mieć wpływ różne substancje, które są dodatkowo wprowadzone do układu flotacyjnego. Do substancji regulujących flotację zalicza się kwasy, zasady, sole, substancje redox regulujące potencjał redukująco- utleniający i różne inne związki organiczne i nieorganiczne (Drzymała, 2001).

Jak wspomniano, proces flotacji niektórych minerałów można zmieniać za pomocą substancji redoks. Substancje te mają zdolność zmiany charakteru powierzchni ciała stałego pod względem elektrochemicznym. Związki utleniające przyjmują elektrony, natomiast związki redukujące oddają elektrony. Wywołana zmiana potencjału redox w zawieszynie flotacyjnej może powodować depresję, jak i aktywację, flotacji. Flotację można też regulować bez dodawania substancji redoks, lecz poprzez przykładanie zewnętrznego potencjału. Może się to odbywać się poprzez elektrody zanurzone w zawieszynie wodnej ziarn. Niezbędny jest wtedy kontakt każdego ziarna z elektrodą, która dostarcza lub usuwa elektrony. Jest to bardzo trudne do realizacji z technicznego punktu widzenia (Drzymała, 2001).

Celem pracy było modyfikowanie właściwości powierzchniowych badanego łupka miedzionośnego w celu doprowadzenia do zaniku jego flotacji w obecności spieniaczy przez dodawanie silnie utleniających i redukujących substancji.

Część eksperymentalna

Materialy

Badaniu poddano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (rys. 1.). Nazwano go łupkiem B. Zawierał on około 2,9% Cu, 7,3% węgla organicznego i 15,1% CO₂.



Rys. 1. Łupek miedzionośny B

Łupek poddano rozdrabnianiu kruszarce szczękowej i dalej w dezintegratorze krzyżakowobijakowym w celu uzyskaniu frakcji poniżej 0,1 mm. Przesiewanie do -0,1 mm dokonywano ręcznie przy użyciu sita. Mielenie i przesiewanie powtarzano do momentu uzyskania około 700 gramów łupka o rozmiarze ziarn poniżej 0,1 mm.

Do badań w obecności silnych utleniaczy użyto perhydrol. Jest to 30% procentowy roztwór nadtlenu wodoru w wodzie. Jego potencjał normalny wynosi 0,680V (Drzymała, 2001). Jest to bezwonna, bezbarwna substancja o właściwościach żrących względem żywych tkanek. Używana jest jako silny środek utleniający w przemyśle chemicznym, produkcji barwników organicznych, inicjujących wybuchowych nadtlenczków i wody utlenionej, a także do oczyszczania kości z resztek tkanek miękkich (Wikipedia, 2017a).

Drugą substancją utleniającą był podchloryn sodu. Jest to nieorganiczny związek chemiczny zwany również chloranem(I) sodu lub solą sodową kwasu podchlorawego. Zawierał on około 15% aktywnego chloru, którego potencjał normalny wynosi 1,360 V (Drzymała, 2001). Jest to przezroczysta ciecz o żółtej barwie i charakterystycznym, drażniącym błony śluzowe zapachu. Jako utleniacz wykazuje się ona bardzo silnym działaniem biobójczym. Podchloryn sodu wykorzystuje się go głównie do dezynfekcji i uzdatniania wody, mycia i dezynfekcji pomieszczeń, produkcji wybielaczy oraz jako substancję odkażającą w różnych gałęziach przemysłu (Tedan, 2017). Z podchlorynu sodu stworzono 50% roztwór wodny w ilości 50 g.

Jako reduktora użyto hydrazyny. Jej potencjał normalny wynosi -0,333V (Drzymała, 2001). Hydrazyna to bezbarwna, higroskopijna ciecz, stosowana jako paliwo raketowe, reduktor, surowiec w syntezach organicznych, a także odczynnik do wykrywania aldehydów, ketonów i cukrów (Wikipedia, 2017b). W laboratorium hydrazyna, znajduje się pod postacią stałą jako dichlorowodorek hydrazyny. W celu stworzenia wodnego roztworu 5g dichlorowodorku zmieszano z 45 cm³ wody destylowanej.

Jako spieniacza użyto monocyklicznego alkoholu terpenowego o wzorze $C_{10}H_{17}OH$, nazywanego α -terpineolem.

Metodyka badań

Badania flotacyjne wykonano w laboratoryjnej maszynie Mechanobr. Maszynka wyposażona była w celkę o pojemności 250 cm^3 wykonaną z pleksi. Badania prowadzono przy stałych obrotach wirnika, które wynosiły 2100 obrotów/min, co zapewniało przepływ powietrza w ilości $0,5\text{ dm}^3/\text{min}$. Do komory maszynki flotacyjnej wsypano 50 g łupka miedzionośnego (w zależności od potrzeby modyfikowanego lub nie) i dodano wody destylowanej do wyznaczonego poziomu. Następnie komorę umieszczono w uchwycie maszynki, którą uruchomiono na czas 1 minuty w celu wymieszania. Po tym czasie dodano do komory 7,5 g alfa-terpineolu o stężeniu 0,1%. Wprowadzony spieniacz mieszano przez kolejną minutę, po czym otwierano zawór doprowadzający zasysane przez wirnik powietrze. W chwili dokonania pierwszego zgarnięcia piany flotacyjnej włączono stoper i po upływie odpowiednio: 1, 2, 4, 8, 16 i 32 minut wymieniano naczynia (zważone przed rozpoczęciem badania), do których zbierano produkty. Koncentrat pianowy zbierano ręcznie przy użyciu zgarniaka. Po upływie czasu zgarniania ostatniego koncentratu, zamknięto dopływ powietrza i wyłączono maszynkę. Pozostałość zawiesiny w komorze flotacyjnej, zwaną odpadem, przeniesiono do osobnego naczynia. Zawartość naczyń przesączono i umieszczono w suszarce na 24 godziny. Po tym czasie ponownie zważono naczynia i obliczano odpowiednie wychody. Badania powtórzono w identyczny sposób z użyciem tego samego spieniacza o stężeniu 0,2%.

Badania w obecności perhydrolu

W celu zbadania jak oddziałują utleniacze na łupek miedzionośny i proces flotacji, w pierwszym kroku do odmierzonej 50 g łupka wprowadzono 50 cm^3 perhydrolu. Doszło tam do procesu utleniania, gwałtownie zwiększyła się temperatura roztworu i nastąpiło uwalnianie się pary wodnej w postaci białych gazów. Podczas pierwszego badania powstały roztwór pozostawiono na 24 godziny pod dygestorium laboratoryjnym. Po upływie tego czasu łupek odsączono i poddano go procesowi flotacji w obecności spieniacza- alfa-terpineolu o stężeniu 0,2%, jak to opisano wyżej. Wykonano następnie jeszcze dwie flotacje. W pierwszej kontakt łupka miedzionośnego z perhydrelem skrócono do 8 godzin, a w drugiej wydłużono do 72 godzin. We wszystkich trzech przypadkach, podczas flotacji piany flotacyjna wygląda zupełnie inaczej niż podczas flotacji w obecności samego spieniacza. Rezultaty wszystkich trzech flotacji, które były podobne, uśredniono i oznaczono jako „P”.

Badania w obecności podchlorynu sodu

Do 50 g łupka wprowadzono 50 cm^3 podchlorynu sodu. Nie zachodziły przy tym gwałtowne reakcje jak w przypadku perhydrolu. Następne powstały roztwór pozostawiono na 24 godziny pod dygestorium laboratoryjnym, a po upływie tego czasu łupek odsączono i poddano procesowi flotacji. Flotację prowadzono w obecności alfa-terpineolu jako spieniacza o stężeniu 0,2%. Podczas zbierania produktów do misek zauważono, że piany w trzech pierwszych miskach utrzymuje się przez dłuższy czas, aniżeli w innych flotacjach. W przypadku pierwszego koncentratu zebrana piany utrzymywała się przez około 20 minut i cechowała się bardzo dużymi pęcherzykami. W kolejnych produktach powstające pęcherzyki

były coraz mniejsze i charakteryzowały się regularnością. Podczas około 18-tej minuty procesu flotacji zaobserwowano zanikanie piany. Wyniki dwukrotnych flotacji (PS_{sr}) były podobne i je uśredniono.

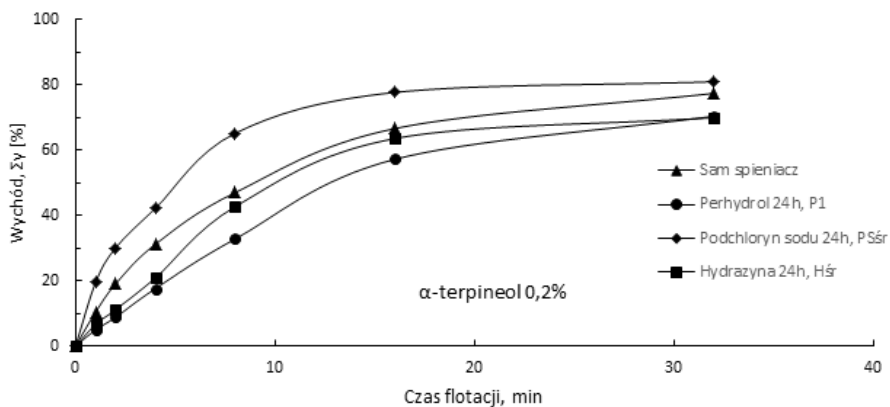
Badania w obecności hydrazyny

Odważono 50 g łupka miedzionośnego, który zanurzono w przygotowanym roztworze hydrazyny i pozostawiono na 24 godziny. Nie zachodziły żadne gwałtowne reakcje. Po tym czasie całość odsączono i poddano flotacji w obecności spieniacza o stężeniu 0,2%. Flotacje wykonano dwa razy a otrzymane wyniki uśredniono.

Wyniki badań i ich dyskusja

Podczas badań wykonano dziewięć flotacji. Początkowe dwie flotacje miały na celu dobranie odpowiedniego poziomu spieniacza do dalszych badań, a także posłużyły jako baza do porównań. Następnie badano flotacyjne zachowanie się łupka miedzionośnego po kontakcie w substancjach redoks, odsączeniu i poddaniu flotacji w tych samych warunkach i przy tej samej ilości spieniacza. Badanymi substancjami redox były perhydrol i podchloryn sodu jako silne utleniacze, a także silny reduktor hydrazyna. W pracy badano, czy substancje te są w stanie znacznie zmienić proces flotacji łupka w obecności spieniacza. Gdyby tak było, można by było regulować flotację łupków w celu ich rozdzielenia od minerałów siarczkowych.

Na rysunku 2. zestawiono wyniki wykonanych flotacji łupka miedzionośnego w obecności spieniacza (S) bez modyfikacji, a także po modyfikacji z substancjami redoks, w których łupek znajdował się 24 godziny. Użyte substancje to kolejno perhydrol (P1), podchloryn sodu (PS_{sr}) i hydrazyna (H_{sr}). Symbol \bar{x} oznacza, że do sporządzenia wykresu użyto wartości średnich.



Rys. 2. Wyniki flotacji łupka B w obecności α -terpineolu po traktowaniu łupka różnymi substancjami redox i odmyciu łupka wodą

Z porównania dokonanego na rys. 2. wynika, że modyfikacja powierzchni łupka miedzionośnego podchlorynem polepsza wyniki flotacji, perhydrol je pogarsza, podczas gdy hydrazyna tylko w niewielkim stopniu obniża wychody flotacji.

Wnioski

Po kontakcie łupka miedzionośnego zarówno z perhydrolem jak i z hydrazyną spada nieznacznie jego wychód flotacyjny. W przypadku traktowania łupka podchlorynem sodu wychód się polepszył. Po traktowaniu łupka perhydrolem piana flotacyjna wywołana α -terpineolem w znaczący sposób różni się od tej bez modyfikacji. Piana jest bardziej jednorodna większość pęcherzyków jest tych samych rozmiarów i łatwiej zbiera się frakcję flotująca łupka.

Podziękowania

Niniejszy artykuł oparty jest na pracy inżynierskiej Macieja Perlaka *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności spieniacza i substancji redoks* (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

DRZYMAŁA, J., *Podstawy mineralurgii*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.

LASKOWSKI, J., ŁUSZCZKIEWCZ A., *Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1989.

TEDAN, 2017, <https://tedan.pl/podchloryn-sodu-5l.html/>, dostęp październik 2017.

WIKIPEDIA, 2017a, <https://pl.wikipedia.org/wiki/Perhydrol/>, dostęp październik 2017.

WIKIPEDIA, 2017b, <https://pl.wikipedia.org/wiki/Hydrazyna/>, dostęp październik 2017.