

# **Flotacja łupka miedzionośnego w roztworach wodorosiarczku sodu, tiomocznika oraz tiomocznika w mieszaninie z metyloizobutylokarbinolem**

**Dominika Jędrzycka, Tomasz Ratajczak**

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

---

## **Streszczenie**

W pracy zbadano wpływ tiomocznika i wodorosiarczku sodu na flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM. Ustalono, że tiomocznik nie powoduje powstawania piany, natomiast użycie MIBC jako spieniacza umożliwiło pienienie i flotację. Sprawdzone wpływ mieszaniny tiomocznika i MIBC na flotację łupka miedzionośnego i obserwowano wytwarzanie się piany oraz flotację łupka miedzionośnego. W przypadku wodorosiarczku sodu obserwowano wytwarzanie się piany oraz flotację łupka.

---

## **Wprowadzenie**

Miedź oraz tworzone z niej wyroby były znane tysiące lat przed rozpoczęciem naszej ery. Wtedy miedź prawie wyłącznie pochodziła z miedzi rodzimej. Dopiero później miedź zaczęto również pozyskiwać z jej minerałów. W XX wieku za rudę miedzi uznawano kopalinę, która zawierała od 5 do 10 % Cu. Dziś, dla rud siarczkowych, granica bilansowości to zawartość 0,5% miedzi (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).

Jednym ze sposobów przeróbki mineralurgicznej rud miedzi jest flotacja (Drzymała, 2009). Polskie rudy miedzi zawierają łupki miedzionośne, które pomimo swojej naturalnej hydrofobowości, nie ulegają flotacji, gdy przeprowadza się ją w wodzie destylowanej (Drzymała, 2014). Do flotacji łupka niezbędny jest spieniacz.

W pracy zbadano czy tiomocznik oraz wodorosiarczek sodu powodują flotację łupka miedzionośnego określając wychody flotacji oraz wysokość piany. Dodatkowo sprawdzono wpływ MIBC, typowego spieniacza z grupy alkoholi alifatycznych, porównując wychód łupka w procesie flotacji bezpianowej i pianowej.

## **Metodyka badań**

Do badań zostały użyte łupki miedzionośne (oznaczone jako P) pochodzący z Zakładu Górniczego Polkowice-Sieroszowice, o zawartości miedzi 0,831% oraz węgla organicznego 5,34% (Drzymała i inni, 2017). Podstawową charakterystykę testowanych związków chemicznych zestawiono w tabelach 1-3.

Próbkę łupka skruszono i przesiano uzyskując frakcję ziarnową poniżej 0,1 mm. Do każdej flotacji używano naważki łupka miedzionośnego o masie 30g. Materiał wsypywano do celki maszyny flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Następnie przygotowywano roztwory odczynników o docelowym stężeniu. Przygotowanie odczynników oraz flotacje były prowadzone pod dygestorium. Każdorazowo wlewano roztwór do wyznaczonego poziomu, celkę mocowano w uchwycie maszynki flotacyjnej, sprawdzano zamknięcie zaworu wlotu

powietrza znajdującego się w obudowie wirnika, włączano jego napęd i mieszano zawiesinę przez 3 minuty w celu zwilżenia łupka. Dla rozpoczęcia flotacji ostrożnie otwierano zawór, który doprowadza do celki powietrze. Z chwilą pierwszego zgarnięcia piany flotacyjnej, powstającej na powierzchni zawiesiny, rozpoczęto pomiar czasu flotacji. Ubytek zawiesiny uzupełniano roztworem z odczynnikami. Okresy zbierania produktów to 2 minuty, 3 minuty, 5 minut, 10 minut i 10 minut. W ten sposób otrzymano 5 koncentratów oraz odpad. Po 30 minutach zamykano zawór doprowadzający powietrze i wyłączano maszynę flotacyjną. Otrzymane produkty i odpad przemywano 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej przy użyciu zestawu Büchnera do przesączania. Przesączone produkty flotacji suszono w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Następnie je zważono i określono ich wychody.

Tabela 1. Charakterystyka wodorosiarczku sodu (Sigma-Aldrich, 2016a; Borghi Chemicals, 2016; Haarmann i inni, 2002).

<b>Przeznaczenie/zastosowanie</b>	Substancja absorbująca miedź przy oczyszczaniu niklu, produkcja siarczku sodu, oczyszczanie ścieków, depilator w grabarstwie
<b>Wzór chemiczny</b>	NaHS, związek nieorganiczny, powstaje poprzez oddziaływanie siarkowodorem na obojętny siarczek sodu
<b>Masa molowa</b>	56,06 g/mol
<b>Wygląd</b>	Ciało stałe
<b>Barwa</b>	Zielonkawo-żółty
<b>Zapach</b>	Zgniłych jaj
<b>pH</b>	11,5-12,5 (10 g/l H <sub>2</sub> O 20°C)
<b>Gęstość</b>	1,79 g/cm <sup>3</sup>
<b>Rozpuszczalność w wodzie</b>	600 g/dm <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> O 20°C)
<b>Zagrożenia</b>	Reaguje z kwasami wydzielając gazowy siarkowodór. Może powodować korozję metali. Działa toksycznie po połknięciu lub w kontakcie ze skórą. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

Tabela 2. Charakterystyka tiomocznika (POCH, 2016; Mertschenk i inni, 2002)

<b>Przeznaczenie/zastosowanie</b>	Odczynnik analityczny lub chemikalia do syntez
<b>Wzór chemiczny</b>	H <sub>2</sub> N-CS-NH <sub>2</sub> lub CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S, związek organiczny, pochodna mocznika
<b>Masa molowa</b>	76,12 g/mol
<b>Wygląd</b>	Krystaliczny
<b>Barwa</b>	Biały
<b>Zapach</b>	Bez zapachu
<b>pH</b>	6-8 (50g/l H <sub>2</sub> O 20°C)
<b>Gęstość</b>	1,41 g/cm <sup>3</sup>
<b>Rozpuszczalność w wodzie</b>	136 g/dm <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> O 20°C)
<b>Zagrożenia</b>	Działa szkodliwie po połknięciu. Podejrzewa się, że powoduje raka. Działa toksycznie na organizmy wodne

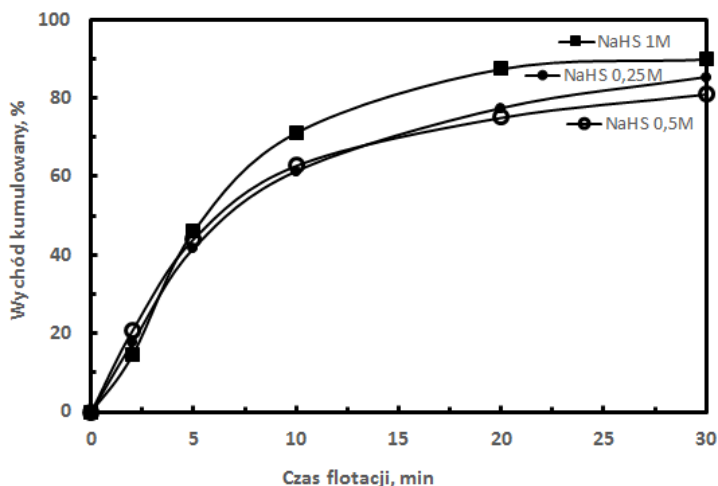
Tabela 3. Charakterystyka metyloizobutylokarbinolu MIBC (Sigma-Aldrich, 2016b)

<b>Przeznaczenie/zastosowanie</b>	Odczynnik pianotwórczy używany do flotacji
<b>Wzór chemiczny</b>	$C_6H_{14}O$
<b>Masa molowa</b>	102,17 g/mol
<b>Wygląd</b>	Ciecz
<b>Barwa</b>	Bezbarwny
<b>Zapach</b>	Charakterystyczny
<b>pH</b>	6,5 -7,5
<b>Gęstość</b>	0,8 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
<b>Rozpuszczalność w wodzie</b>	15 g/dm <sup>3</sup>
<b>Zagrożenia</b>	Wysoce łatwopalna ciecz i pary. Działa szkodliwie w następstwie wdychania. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

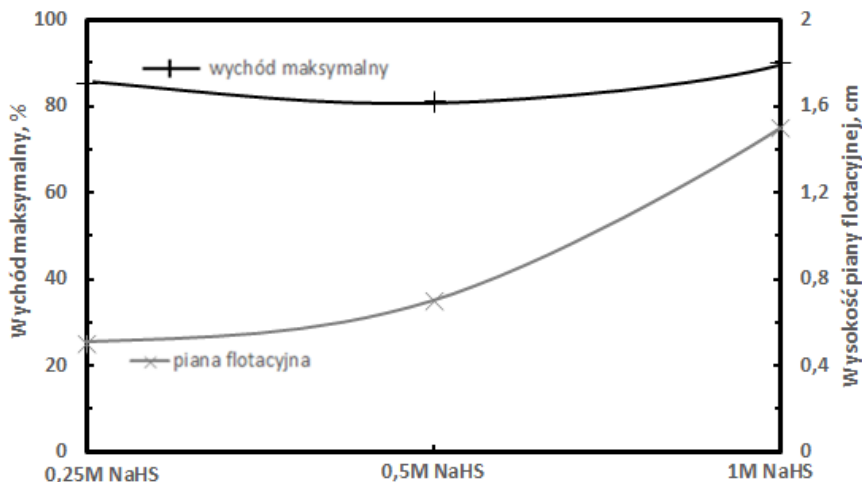
## Wyniki i dyskusja badań

### Flotacja łupka miedzionego w obecności wodorosiarczku sodu

Na rysunku 1. przedstawiono wyniki flotacji łupka miedzionego w roztworach wodorosiarczku sodu o stężeniach 0,25 M; 0,5 M i 1 M. Flotacja łupka miedzionego w roztworze NaHS o stężeniu 1 M przebiegała szybciej i nieznacznie gorzej od tej w roztworach o stężeniach 0,25 i 0,5 M. Stosując 1 M NaHS osiągnięto wychód łupka miedzionego na poziomie 90%. Na rysunku 2 przedstawiono wysokości piany, jakie występowały w 30. minucie procesu. Wysokość piany wyraźnie wzrasta wraz z zwiększaniem stężenia wodorosiarczku sodu. W roztworze NaHS o stężeniu 1 M jest ona trzykrotnie wyższa niż o stężeniu 0,25 M (rys. 2).



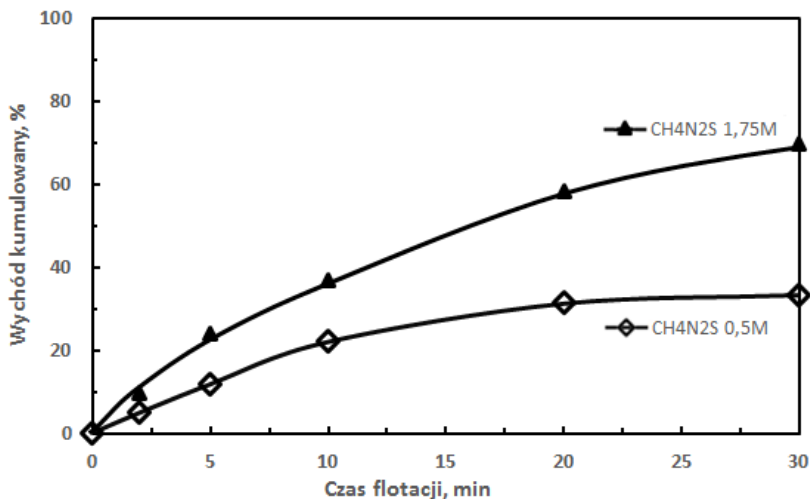
Rys. 1. Wychód flotacji łupka P w roztworach wodorosiarczku sodu o stężeniach 0,25 M, 0,5 M i 1 M



Rys. 2. Porównanie wyników flotacji łupka miedzionośnego oraz wysokości piany flotacyjnej w 30. minucie flotacji w roztworach NaHS o stężeniach 0,25 M, 0,5 M i 1M

### Flotacja łupka miedzionośnego w obecności tiomocznika

Flotację łupka P w obecności tiomocznika prowadzono przy dwóch stężeniach roztworu: 0,5 M oraz 1,75 M, będącym maksymalnym stężeniem wodnego roztworu, wynikającym z jego rozpuszczalności w wodzie. Wychody flotacji łupka były na poziomie 33% w obecności 0,5 M  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  oraz 70% dla 1,75 M  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (rys. 3). W obu przypadkach nie powstawała piana i może wskazywać to na flotację mechaniczną (Konopacka, 2005).

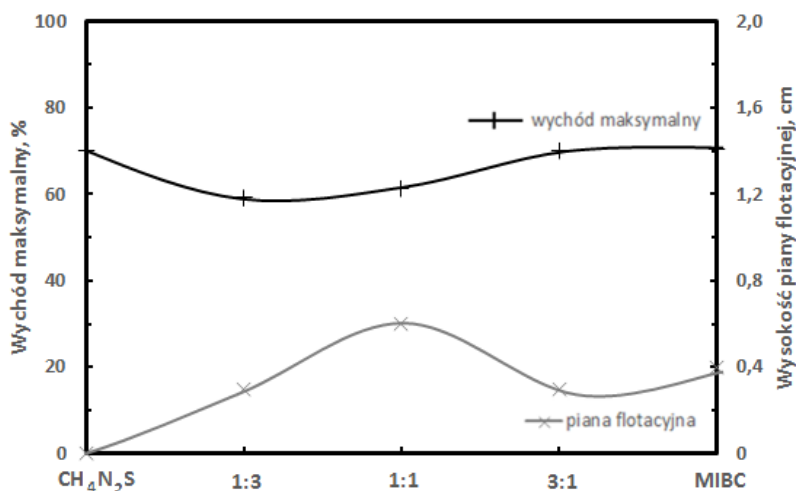


Rys. 3. Porównanie wyników flotacji łupka miedzionośnego w tiomoczniku o stężeniach 0,5 M i 1,75 M

## Flotacja łupka miedzionośnego w obecności tiomocznika i MIBC

Na rys. 4 zestawiono wyniki flotacji łupka miedzionośnego P w obecności tiomocznika o stężeniu 1,75M, MIBC o stężeniu 3 mg/dm<sup>3</sup> oraz ich mieszanin wykonanych w proporcjach objętościowych 1:3; 1:1; 3:1. Dodatkowo na rys. 4 zaznaczono wysokości pian w 30. minucie flotacji łupka dla badanych układów.

Z rys. 4 wynika, że w przypadku flotacji łupka w obecności tiomocznika i MIBC oraz ich mieszaniny w stosunku odpowiednio 3:1 otrzymano porównywalne wychody o wartości 70% (rys. 4). Nieco niższe wychody (60%) zanotowano dla mieszaniny tiomocznika z MIBC w proporcji 1:3 oraz 1:1. Piany nie obserwowano w przypadku flotacji łupka w wodnym roztworze tiomocznika, tak jak w przypadku roztworów, będących mieszaniną tiomocznika z MIBC. Najwyższą wysokość piany odnotowano na poziomie 0,6 cm dla układu tiomocznik:MIBC w proporcji 1:1. Natomiast dla ich mieszanin w stosunku 1:3, 3:1 oraz dla czystego MIBC o stężeniu 3mg/dm<sup>3</sup> wysokość piany w 30. minucie flotacji łupka była na poziomie 0,4 cm.



Rys. 4. Porównanie wychodów maksymalnych flotacji łupka miedzionośnego w roztworze tiomocznika o stężeniu 1,75 M, MIBC o stężeniu 3 mg/dm<sup>3</sup> oraz w układach mieszanych CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S:MIBC w stosunku objętościowym 1:3; 1:1; 3:1. Dodatkowo, na rysunku zaznaczono wysokość piany w 30. minucie flotacji łupka miedzionośnego

## Wnioski

Badania wykazały, że flotacja łupka miedzionośnego P w obecności wodorosiarczku sodu jest dobra, powstaje stabilna piana, a proces przebiega szybko. Odczynnik ten umożliwił flotację łupka już w wodnym roztworze o stężeniu 0,25 M (rys. 1.), osiągając wychód na poziomie 85%. Zwiększenie stężenia wodnego roztworu NaHS do 1M nieznacznie podnosi wychód łupka o 5%.

W przypadku tiomocznika, wykazano, że wraz ze wzrostem jego stężenia w wodnym roztworze wzrasta wychód bezpianowej flotacji łupka P (rys. 3 i 4). W czasie flotacji łupka miedzionośnego P w układach mieszanych roztworów CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O, czy czystego MIBC, zaobserwowano powstawanie piany (rys. 4.) o wysokości 0,4-0,6 cm, przy czym wychód flotacji łupka był na podobnym poziomie jak w przypadku bezpianowej flotacji łupka

w wodnym roztworze tiomocznika o stężeniu 1,75 M (rys. 4.), co może świadczyć o tym, że otrzymane wychody łupka były spowodowane wyniesieniem mechanicznym.

### Podziękowania

Niniejszy artykuł oparty jest na pracy inżynierskiej Dominiki Jędrzycki *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności tiomocznika i wodorosiarczku sodu* (opiekun Tomasz Ratajczak) wykonanej w roku 2017 na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Przygotowanie tego artykułu sfinansowane zostało z grantu statutowego 0401/0129/17.

### Literatura

- BORGHI CHEMICALS, 2016. <http://www.borghichemicals.pl/pl/produkty/chemia-bazowa/p160-wodorosiarczek-sodu/> - strona internetowa Borghi Chemicals, data dostępu: grudzień 2016.
- DRZYMAŁA, J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki.
- DRZYMAŁA J., KARWOWSKI P., BOROWSKI K., PAŻIK P. M., 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, Kowalczuk P. B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 52-58.
- DRZYMAŁA, J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77–82.
- HAARMANN, F., JACOBS, H., ROESSLER, E., SENKER, J., 2002. *Dynamics of anions and cations in hydrogensulfides of alkali metals (NaHS, KHS, RbHS): A proton nuclear magnetic resonance study*. J. Chem. Phys., 1269–1276.
- KONOPACKA, Ż., 2005. *Flotacja mechaniczna*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki.
- LASKOWSKI, J., ŁUSZCZKIEWICZ, A., 1989. *Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- MERTSCHENK, B., BECK, F., BAUER, W., 2002. *Thiourea and Thiourea Derivatives*, w Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- POCH, 2016. *Karta charakterystyki tiomocznika*. Laboratorium Przeróbki Kopalni Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.
- SIGMA-ALDRICH, 2016a. *Karta charakterystyki wodorosiarczku sodu*. Laboratorium Przeróbki Kopalni Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.
- SIGMA-ALDRICH, 2016b. *Karta charakterystyki MIBC*. Laboratorium Przeróbki Kopalni Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.