

## **Flotacja łupka miedzionośnego w obecności spieniacza i polifosforanu sodu lub krzemianu sodu**

**Klaudia Kliszowska, Jan Drzymała**

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

---

### **Streszczenie**

W pracy zbadano wpływ polifosforanu sodu i oddzielnie krzemianu sodu, znanych depresorów flotacyjnych na flotację łupka miedzionośnego w obecności spieniacza. Flotacje były przeprowadzane bez użycia odczynników zbierających. Doświadczenia przeprowadzono z użyciem różnych stężeń polifosforanu i krzemianu sodu. Stwierdzono, że zarówno polifosforanu jak i krzemianu sodu nie powodują depresji spieniaczowej flotacji badanego łupka.

---

### **Wprowadzenie**

Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego występuje w postaci łupków ilasto-bitumicznych (tzw. smolących), łupków ilasto-dolomitycznych, łupków dolomitycznych oraz łupków marglistych. Jest to skała o czarnym zabarwieniu, tłustym połysku charakteryzująca się wyraźną oddzielnością łupkową. Łupek miedzionośny zbudowany jest głównie z krzemionki i związków Ca, Mg i C. Łupek miedzionośny zawiera także siarczki metali (Konopacka i Zagożdżon, 2014). Średnia zawartość metali w łupkach miedzionośnych, według Konstantynowicz-Zielińskiej (1990), wynosi: Cu 10,48%, Ni 0,37%, Pb 0,41%. Najważniejszym z wymienionych pierwiastków jest miedź, której zawartość procentowa w łupku miedzionośnym wynosi od 4 do 21% (Konopacka i Zagożdżon, 2014).

Łupek miedzionośny LGOM jest częścią rudy wzbogacanej flotacyjnie dla otrzymania koncentratu Cu. Efektywność flotacji zapewniają odpowiednie odczynniki flotacyjne (Flotacja, 2018). Wyróżniamy takie grupy jak: kolektory, spieniacze i modyfikatory w postaci aktywatorów, depresorów i innych. Kolektory zwane są inaczej zbieraczami i odpowiadają za hydrofobizację ciał hydrofilnych lub słabo hydrofobowych (Drzymała, 2001). Istnieje nieliczna grupa substancji mineralnych, które są naturalnie hydrofobowe, dlatego też stosowanie kolektorów większości przypadków jest niezbędne. Flotacje bezkolektorowe przeprowadzać można dla minerałów naturalnie hydrofobowych, między innymi minerałów siarczkowych (Szyszka i inni, 2014). Kolejną grupą są spieniacze. Ich rola polega przede wszystkim na tworzeniu stabilnej piany, dyspergowaniu gazu oraz przyśpieszaniu procesu flotacji. Odczynniki pianotwórcze można podzielić według właściwości na: kwasowe, alkaliczne i obojętne. Aktywatory stosuje się w obecności danego kolektora w celu wywołania, bądź usprawnienia przebiegu, procesu flotacji. Wybrany aktywator musi więc współgrać z kolektorem, gdyż w niektórych przypadkach aktywator może stać się depresorem. Odczynniki zwane depresorami stosuje się w celu podniesienia selektywności flotacji. Ich użycie polega na depresowaniu, czyli pogarszaniu, flotacji danego składnika zawiesiny flotacyjnej. Depresowaniu poddawany jest jeden bądź kilka konkretnych składników, natomiast pozostałe

flotują bez zmian (Drzymała, 2001). W niniejszej pracy badawczej użyto jako depresory krzemian sodu oraz polifosforan sodu.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie działania dwóch substancji, krzemianu sodu oraz polifosforan sodu, jako depresorów łupka miedzionośnego flotowanego w obecności spieniacza i bez użycia kolektorów. Dla każdego z depresorów przeprowadzono trzy próby, różniące się między sobą jego dawką.

## Część eksperymentalna

### Materialy

W badaniach flotacyjnych stosowano łupkę miedzionośną o symbolu roboczym B. Pochodził on z LGOM i zawierał 2,9% Cu, 7,3% węgla organicznego i 15,1% CO<sub>2</sub>. Jego zdjęcie pokazano na rys.1.



Rys. 1. Badany łupek miedzionośny

Jako spieniacz flotacyjny użyto eteru monometylowego glikolu tripropylenowego (C1P3). Masa molowa tej bezbarwnej cieczy wynosi 206,28 g/mol, a gęstość 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

Jako depresory wykorzystano krzemian sodu oraz polifosforan sodu. Krzemian sodu to nieorganiczny związek chemiczny o wzorze sumarycznym Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Jego masa molowa wynosi 122,06 g/mol. Jest on bezbarwny i bezwonny (Krzemian sodu, 2018). Polifosforan sodu (sól Grahama) to białe ciało stałe, bezwonne, o rozpuszczalności około 1 g/dm<sup>3</sup> w temperaturze 20°C (Polifosforan sodu, 2018).

### Metodyka badań

Próbka łupka do badań flotacyjnych została najpierw rozdrobniona ręcznie za pomocą młotka, następnie była pięciokrotnie kruszona w kruszarce szczękowej, za każdym razem z zastosowaniem mniejszej szczeliny. Następnie próbkę przesiano przez sito o rozmiarze oczek 1 mm. Nadziarno zostało ponownie trzykrotnie skruszone w kruszarce. Otrzymany materiał poddano analizie sitowej. Użyto następujących sit: 0,5 mm; 0,25 mm oraz 100 μm. Frakcja poniżej 100 μm stanowiła gotowy materiał do flotacji, pozostałe frakcje wymagały mielenia.

Do tego celu wykorzystano młyn krzyżakowo-bijakowy SK300, o mocy znamionowej 1150 W. Poszczególne frakcje mielono w młynie a następnie przesiewano materiał na sicie 100  $\mu\text{m}$ . Pierwotnie próbka ważyła około 2 kg, a po wymienionych wyżej czynnościach uzyskano 1,5 kg frakcji poniżej 100  $\mu\text{m}$  i wykorzystano ją do badań flotacyjnych.

Flotację prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu mechanicznego Mechanobr wyposażonej w celkę o pojemności 0,3  $\text{dm}^3$ . Wszystkie flotacje przeprowadzone były przy stałych obrotach wirnika (2000 obrotów/min) i stałym, maksymalnym przepływie powietrza. Do każdej flotacji użyto 50 g łupka oraz wody destylowanej. Pierwsza flotacja była doświadczeniem bazowym i została przeprowadzona bez użycia odczynników flotacyjnych, czyli tylko w wodzie. Do celki wsypano 50 g materiału, następnie dodawano około 200  $\text{cm}^3$  wody destylowanej a całość mieszano dokładnie bagietką. Celkę mocowano w uchwycie maszyny, sprawdzono zamknięcie wlotu powietrza, włączano napęd wirnika i mieszano przez minutę. Na ramieniu ruchomej podstawki maszyny umieszczono miskę, do której odbierany był produkt. Po minucie agitacji w maszynie i po dokładnym zwilżeniu rudy, otwierano zawór doprowadzający powietrze i rozpoczynano zbieranie flotujących ziarn ręcznym zgarniakiem. Z chwilą pierwszego zgarnięcia piany rozpoczęto pomiar czasu flotacji, czyli czasu zbierania danego produktu. Odbierano produkty do osobnych naczyń w następujących czasach: 2 min, 7 min, 15 min, 30 min (czas mierzony bez wyłączania stopera). Produkt pozostający w celce stanowił odpad. Produkty umieszczono w suszarce (100°C) do wyschnięcia, następnie ważono je na wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0,1 g i określono wycody.

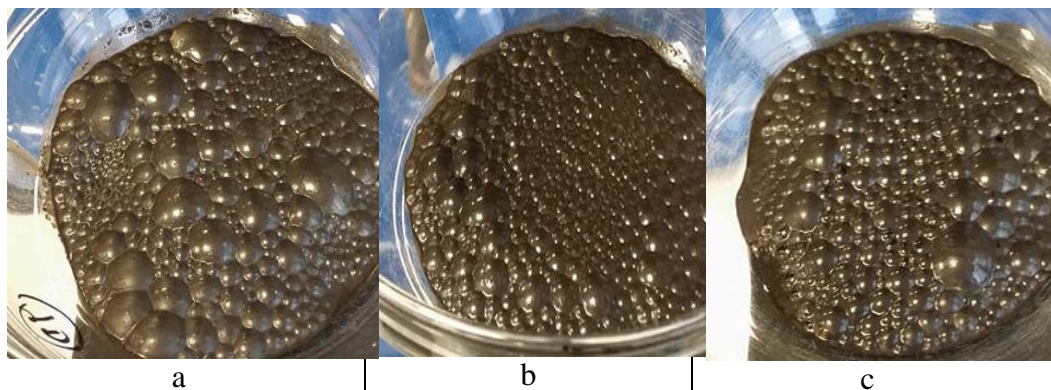
Kolejną przeprowadzoną flotacją była flotacja z użyciem spieniacza. Do sporządzenia 1000  $\text{cm}^3$  0,1% roztworu użyto 1 g  $\text{C}_1\text{P}_3$  oraz 999 g wody destylowanej. Do celki wsypano 50 g materiału, następnie dolano około 200  $\text{cm}^3$  wody destylowanej i wymieszano. Celkę zamocowano w uchwycie maszyny, sprawdzono zamknięcie wlotu powietrza, włączono napęd wirnika i mieszano przez minutę jak wyżej. Następnie odmierzone i dodano wodny roztwór  $\text{C}_1\text{P}_3$  dla zapewnienia stężenia 50g/Mg. Całość mieszano przez kolejne 5 minut, a następnie otworzono zawór doprowadzający powietrze, włączono stoper i zaczęto zgarniać pianę oraz odbierać kolejne produkty w czasach takich samych jak w poprzednim doświadczeniu. Wykonano flotacje przy następujących stężeniach spieniacza: 100 g/Mg, 200 g/Mg, 300 g/Mg. Te dawki podawane były na czoło flotacji, natomiast celkę uzupełniano dodatkowo roztworem wodnym spieniacza, by uzyskać jego stałe stężenie przez cały proces trwania flotacji. Na podstawie wyników stwierdzono, że najlepsze rezultaty uzyskano dodając 200 g/Mg  $\text{C}_1\text{P}_3$  i utrzymując jego stałe stężenie. Wobec tego w kolejnych doświadczeniach dodawano dokładnie taką dawkę spieniacza i utrzymywano jego stałe stężenie.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie flotacji zarówno ze spieniaczem jak i z depresorem. Jako pierwszy depresor użyto polifosforan sodu. Znając jego rozpuszczalność przygotowano roztwór 0,1%. Schemat postępowania podczas flotacji był taki sam jak podano wyżej. Najpierw dodano do celki  $\text{C}_1\text{P}_3$  i mieszano pięć minut, następnie dodano polifosforan sodowy i również czas agitacji z depresorem wynosił pięć minut. Po tym czasie odkręcano zawór i zbierano produkty flotacyjne w założonych wcześniej czasach. Przeprowadzono trzy flotacje z tym odczynnikiem dla różnych stężeń: 100 g/Mg, 200 g/Mg oraz 1000 g/Mg.

Kolejnym depresorem był krzemian sodu. Wodę destylowaną podgrzano do temperatury około 100°C. Sporządzono trzy roztwory z użyciem dla każdego po 20  $\text{cm}^3$  wody destylowanej oraz odpowiednio 2 g, 3 g, 4 g krzemianu sodu dla każdej z flotacji.

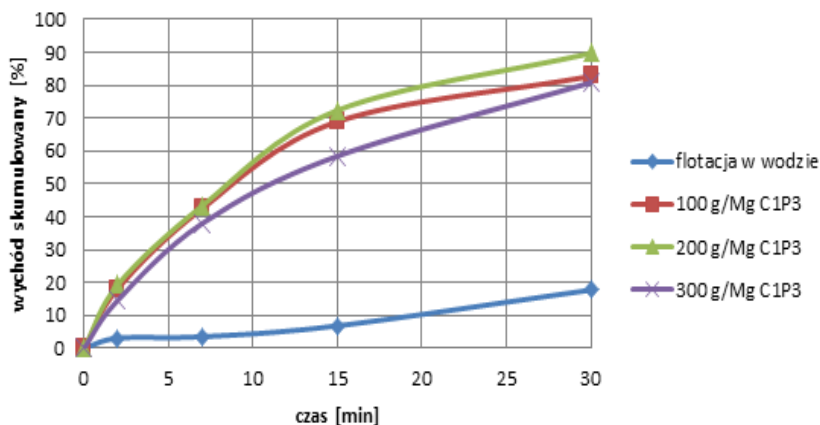
## Wyniki badań i ich dyskusja

Podczas pierwszej flotacji bez użycia odczynników nie zaobserwowano piany. Wiąże się to z faktem braku speniacza. Podczas flotacji z C1P3 obserwowano pojawienie się piany. Piana ta miała intensywny czarny kolor przy odbieraniu pierwszego produktu (rys. 2a) i bardzo jasny przy odbieraniu ostatniego. Flotacja z użyciem zarówno krzemianu sodu (rys. 2b), jak i polifosforanu sodu (rys. 2c), praktycznie nie odbiegała wyglądem od tej, gdy używany był sam speniacz.

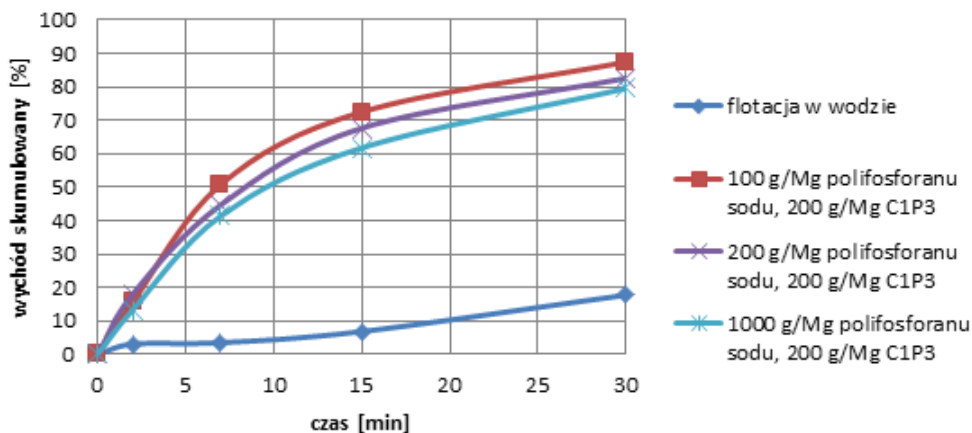


Rys. 2 a) Wygląd piany na początku flotacji a) ze speniaczem, b) krzemianem sodu, c) polifosforanem sodu

Na podstawie otrzymanych wyników badań sporządzono wykresy kinetyki flotacji. Wykresy są odzwierciedleniem tego jak zachodziła flotacja po dodaniu różnych odczynników. W celu ukazania tych różnic, na każdym wykresie umieszczono wyniki flotacji w wodzie. Wyniki flotacji w obecności speniacza zawiera rys. 3., polifosforanu rys. 4. oraz krzemianu sodu rys. 5.

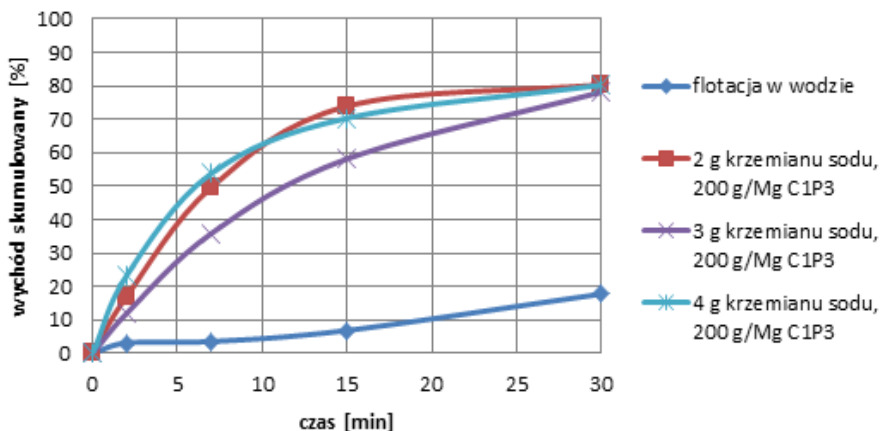


Rys. 3. Wykres kinetyki flotacji przedstawiający flotację ze speniaczem i utrzymaniem jego stałego stężenia w celce flotacyjnej



Rys. 4. Wykres kinetyki flotacji przedstawiający flotację z użyciem polifosforanu sodu oraz C<sub>1</sub>P<sub>3</sub>, 200 g/Mg i utrzymywaniem stałego stężenia speniacza

Rys. 5. Wykres kinetyki flotacji przedstawiający flotację z użyciem taniny oraz C<sub>1</sub>P<sub>3</sub>, 200 g/Mg i utrzymywaniem stałego stężenia speniacza



Rys. 5. Wykres kinetyki flotacji przedstawiający flotację z użyciem krzemianu sodu oraz C<sub>1</sub>P<sub>3</sub>, 200 g/Mg i utrzymywaniem stałego stężenia speniacza

Analizując wyniki badań można zauważyć zróżnicowanie wychodów w zależności od stosowanego odczynnika flotacyjnego oraz stężenia. Na podstawie danych dotyczących flotacji z samym speniaczem (rys. 3) można stwierdzić, że im wyższa dawka speniacza tym wychody większe, jednak istnieje maksymalna dawka, po przekroczeniu której (200 g/Mg) wychód zaczyna spadać.

Rysunek 4 przedstawia flotację z polifosforanem sodu w obecności 200 g/Mg C<sub>1</sub>P<sub>3</sub>. Wyniki końcowe flotacji oscylują w granicach 80 - 87%. Dla porównania w przypadku flotacji

bez użycia odczynników otrzymano wychód skumulowany wszystkich produktów na poziomie 17,8%. Wobec tego, można stwierdzić, że polifosforan nie jest dobrym depresorem. Podczas flotacji tylko ze spieniaczem uzyskano maksymalny wychód skumulowany produktów 89,7%, natomiast po dodaniu polifosforanu sodu najmniejsza wartość wychodu końcowego wyniosła 79,5%. Jest to jednak za mała różnica, gdyż wychód łupka podczas flotacji tylko w wodzie to niecałe 18%.

Następnym badanym depresorem był krzemian sodu (rys. 5). Tutaj, podobnie jak w przypadku polifosforanu, wyniki nieznacznie się pogorszyły, co jest dowodem na to, że krzemian nie jest dobrym depresorem. Dla trzech prób z krzemianem sodu i przy różnych jego dawkach otrzymano wyniki na poziomie około 80%. Jest to zdecydowanie zbyt dużo, by można było mówić o depresowaniu łupka.

## Wnioski

Badano wpływ wybranych znanych depresorów flotacyjnych na bezkolektorową spieniaczową flotację łupka miedzionośnego. Wytypowano dwie substancje jako potencjalne depresory flotacji łupka czyli polifosforan sodu oraz krzemian sodu. Dla każdego depresora przeprowadzono trzy doświadczenia, za każdym razem stosując inne jego stężenie. Krzemian sodu i polifosforan okazały się być bardzo słabymi depresorami, gdyż wychód końcowy produktu pianowego był na poziomie około 80%.

## Podziękowania

Niniejszy artykuł oparty jest na pracy inżynierskiej Klaudii Kliszowskiej *Poszukiwanie depresorów bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego* (opiekun Jan Drzymała) wykonanej w roku 2018 na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Przygotowanie tego artykułu sfinansowane zostało z grantu statutowego 0401/0129/17.

## Literatura

- DRZYMAŁA, J., 2001, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- FLOTACJA, 2018, <https://pl.wikipedia.org/wiki/Flotacja>, dostęp dnia: 11.01.2018
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K. D., 2014, *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*, W: Łupek miedzionośny I, Drzymała J., Kowalczyk P. B. redaktorzy naukowcy, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA, J. 1990. *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*, Rudy Metale R. 35, nr 5-6, 128-138. 9
- KRZEMIAN SODU, 2018, *Karta charakterystyki krzemianu sodu*, materiały Politechniki Wrocławskiej, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- POLIFOSFORAN SODU, 2018, *Karta charakterystyki polifosforanu sodu*, materiały Politechniki Wrocławskiej, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- SZYSZKA, D., PAŹIK, P., ZWIERZCHOWSKA, A., 2014, *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*, W: Łupek miedzionośny I, Drzymała J., Kowalczyk P. B. redaktorzy naukowcy, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław