

Redaktorzy naukowi

Jan DRZYMAŁA

Przemysław B. KOWALCZUK

ŁUPEK MIEDZIONOŚNY

Część 1

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii
Politechniki Wrocławskiej

Wrocław, grudzień 2014

Recenzent

Tomasz CHMIELEWSKI

Projekt okładki

Tomasz RATAJCZAK

Skład i łamanie

Przemysław B. KOWALCZUK

© Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2014

ISBN 978-83-937788-6-7

Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

PRZEDMOWA

Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej prowadzi szeroką działalność dydaktyczną, naukową i organizacyjną. Dbamy pilnie, aby nasza praca i rozwój były możliwie jak najbardziej zharmonizowane między tymi rodzajami aktywności. Dlatego prace inżynierskie i magisterskie dyplomowe, a także prace doktorskie, były tak ukierunkowane, aby pozwalały nie tylko otrzymać odpowiednie stopnie zawodowe i tytuły naukowe, ale także były użyteczne dla innych i przynosiły pożytek naukowy dla ludzkości w postaci publikacji naukowych oraz doniesień konferencyjnych, a w efekcie prowadziły do jak najlepszego wykorzystania bogactwa zasobów krajowych rud miedzi.

W ramach tej serii wydano jak dotąd dwie monografie. Pierwsza z nich dotyczyła zagadnienia flotacji substancji w obecności soli nieorganicznych (Tomasz Ratajczak i Jan Drzymała, Flotacja solna, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003), a druga negatywnym zjawiskom mechanicznym we flotacji (Żaklina Konopacka, Flotacja mechaniczna, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005). Obecnie wydajemy trzecią monografię z tej serii (Łupek miedzionośny, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2014), która jest poświęcona łupkowi cechsztyńskiemu, znanego także jako Kupferschiefer, a w Polsce występującemu w złożach miedzi Legnicko-Głogowskiego Zagłębia Miedziowego (LGOM) i eksploatowanemu przez KGHM Polska Miedź S.A.

W ostatnich latach działalności Zakładu Przeróbki Kopaliny i Odpadów Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej realizowano wiele prac studenckich i badawczych własnych oraz na zlecenie przemysłu, które dotyczyły właśnie łupka miedzionośnego. Zainteresowanie łupkiem i jego właściwościami wynika z jego niezmiernie ważnych i ciekawych geochemiczno-petrograficznych właściwości, które z jednej strony powodują, że jest on ważnym technologicznie składnikiem rudy z bogatą zawartością miedzi i różnych metali, a z drugiej stwarza on szereg trudności na wszystkich etapach przerobu rud miedzi, w tym podczas wzbogacania flotacyjnego oraz przerobu hutniczego. W wyniku tych prac, a także prac uczonych z wielu krajowych i zagranicznych ośrodków badawczych, uległa znacznie rozszerzeniu nasza wiedza o łupku miedzionośnym, co może się przyczynić do doskonalenia istniejących technologii wykorzystanie rud miedzi, a także do opracowania nowych technologii jego przerobu.

Z wielką przyjemnością oferujemy Państwu, czyli studentom i pracownikom wydziałów górniczych i chemicznych oraz mineralurgom pracującym w przemyśle

miedziowym i z nim współpracującym, a także każdemu czytelnikowi żądnemu wiedzy, pierwszą część monografii Łupek miedzionośny. Druga część monografii ukaże się drukiem wkrótce.

Dla przejrzystości monografii, każdy jej rozdział poświęcony został innemu zagadnieniu i firmowany jest nazwiskami tych, którzy nad danym zagadnieniem pracowali.

Życzymy przyjemnej lektury.

Redaktorzy naukowci: Jan Drzymała i Przemysław B. Kowalczyk

ŁUPEK MIEDZIONOŚNY LEGNICKO-GŁOGOWSKIEGO OKRĘGU MIEDZIOWEGO

Żaklina KONOPACKA, Katarzyna D. ZAGOŹDŹON

Politechnika Wrocławska, zaklina.konopacka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule ukazano geologiczną charakterystykę łupka miedzionośnego występującego w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym. Przedstawiono uproszczony profil stratygraficzny złoża. W sposób syntetyczny opisano skały pod kątem petrograficznym, podano ich skład chemiczny oraz mineralny ze szczególnym uwzględnieniem minerałów rudnych.

WSTĘP

Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy jest to obszar złożowy eksploatowany przez przedsiębiorstwo KGHM Polska Miedź S.A., położony w północnej części Dolnego Śląska. W ramach spółki funkcjonują trzy kopalnie, w których wydobywa się rudy miedzi i srebra z których, jako kopaliny poboczne pozyskuje się też inne metale. Eksploatowane jest tutaj złoże osadowe, stratoidalne (Ridley, 2013). Genetycznie utwory złoża powiązane są z epikontynentalnym zbiornikiem sedymentacyjnym wypełnianym w pierwszej fazie utworami pustynnymi czerwonego spągowca, a później morskimi osadami cechsztynu. Transgredujące morze zalało pagórkowaty, wydmowy obszar (znajdujący się na terenie obecnego złoża) osadzając materiał piaszczysty, z którego w procesach diagenetyki powstał piaskowiec zaliczany to tzw. białego spągowca. Powyżej tych osadów, w wyniku sedymentacji w stabilnych warunkach zbiornika, gromadziły się utwory zaliczane do cyklotemu PZ1 (cyklotem Werra, Z1). W spągu tej formacji występuje wapień podstawowy lub dolomit graniczny o miąższości nie przekraczającej 30 cm, powyżej pojawia się horyzont łupka miedzionośnego (30 – 60 cm), wyżej leży poziom wapienia cechsztyńskiego wykształcony jest w postaci wapieni lub dolomitów, których miąższość waha się od 5 do 70 m. Nad wapieniami cechsztyńskimi zalegają miąższe pokłady anhydrytu dolnego oraz najstarszej soli kamiennej. Cyklotem zamyka poziom anhydrytu górnego. Ze względu na niejednorodne ukształtowanie dna w okresie cechsztynu, w zależności od lokalizacji wykształcenie cyklotemu jest różne (tabela 1) (Tomaszewski, 1978; Konstantynowicz-Zielińska, 1990; Kłapciński i Peryt, 2007).

GENEZA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

Utwory łupka miedzionośnego (Kupferschiefer) tworzyły się w izolowanym cechsztyńskim zbiorniku śródlądowym. Ze względu na urozmaiconą morfologię dna, utwory łupka mogły powstawać w dwóch strefach głębokościowych: strefie szelfu głębokiego, poniżej sztormowej podstawy falowania (to jest 50 m) i w strefie szelfu płytkiego, poniżej normalnej podstawy falowania (to jest 30 m) (Oszczepalski, 2007).

Do centralnych części zbiornika - do strefy szelfu głębokiego - prądy morskie dostarczały zawieszinę mułową i organiczną. Dzięki temu gromadził się osad, który był materiałem

wyjściowym do powstania łożysk. Spokojne warunki panujące w tej strefie spowodowały, że w powstających skałach widoczna jest drobna i regularna laminacja. Łupki ilasto-organiczne tworzyły się w warunkach beztlenowych, o czym świadczy również wysoka zawartość materiału organicznego (Oszczepalski, 2007).

W płytszej części szelfu tworzyły się osady o teksturze charakterystycznej dla bardziej niespokojnego środowiska. Utwory powstałe w tej strefie charakteryzują się niższą zawartością materii organicznej i znaczną ilością węglanów. W odległości 10-60 km od linii brzegowej utwory łupka stopniowo przechodzą w utwory wapienia podstawowego i osady przybrzeżnej sedimentacji węglanowej i klastycznej (Oszczepalski, 2007).

Po osadzeniu się materiału ilasto-organicznego następowała depozycja łupków węglanowo-ilastych. Prawdopodobnie, synchronicznie z tym procesem, z głębszych partii skorupy ziemskiej były doprowadzane zmineralizowane, wodne roztwory hydrotermalne, które infiltrowały w skały łupka miedzionośnego okruszczując je (Konstantynowicz-Zielińska, 1990).

Tabela 1.
Litostratygrafia rejonu złoża rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej
(KGHM 2014 za Konstantynowiczem i Nieciem)

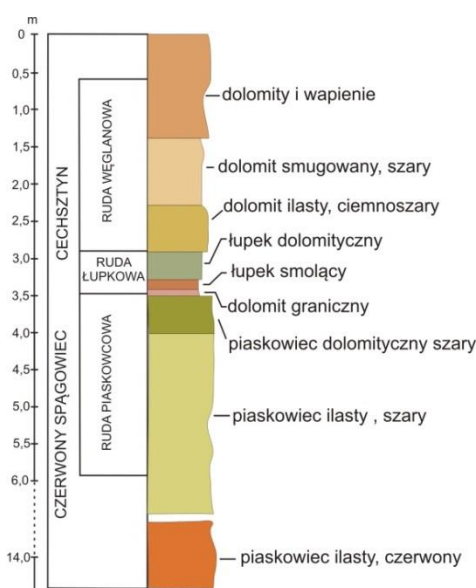
Stratygrafia		litostratygrafia		miąższość [m]	wykształcenie litologiczne
Perm	cechsztyń	Cyklotem Werra PZ ₁	anhydryty górne	20-70	anhydryty oczkowe
			sól kamienna najstarsza	0- do ok.100	sól kamienna (tylko w NW części LGOM)
			anhydryty dolne	30-70	anhydryty masywne i gruzelkowe
			wapienie i dolomity	7-140 śr. 45	wapienie dolomityczne i dolomity wapieniste
				do kilku metrów	dolomity ilaste
			łupki miedzionośne	zwykle do 0,5, maks. 1,7	w dolnej części łupki ilaste (smolące), w górnej margliste i dolomityczne
			dolomit graniczny	0,3	dolomit drobnoziarnisty
		biały spągowiec	0,5-40 śr. 6-12	piaskowce szare i białe	
czerwony spągowiec	czerwony spągowiec	300-450	piaskowce czerwone, riolity, tufy, iłowce, zlepienie		

CHARAKTERYSTYKA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

W skład utworów łupka miedzionośnego wchodzi czarne lub ciemnoszare łupki ilasto-bitumiczne (smolące), łupki ilasto-dolomityczne, łupki dolomityczne i łupki margliste. (Kijewski i Leszczyński, 2010).

W profilu stratygraficznym łupek miedzionośny leży na piaskowcach białego spągowca lub wapieniu podstawowym (na obszarze złożowym na dolomicie granicznym) i miejscami podścielony jest jednocentymetrową warstwą łupka piaszczystego (Konstantynowicz-Zielińska, 1990) (rys.1). Jego występowanie uzależnione jest od paleoreliefu dna - sedimentacja następowała jedynie w depresjach i na skłonach elewacji. Miąższość łupka wynosi średnio 30 cm, maksymalnie osiąga 170 cm. W spągu zespołu łupka miedzionośnego występuje zwykle łupek ilasto-organiczny (tak zwany łupek smolący). Jest to rozsypliwa skała

o czarnym zabarwieniu (zawiera średnio około 10% substancji organicznej maksymalnie do 30%) i tłustym połysku. Miąższość łupka smolącego zwykle mieści się w przedziale od kilku do dwudziestu pięciu centymetrów, jednak lokalnie może osiągnąć nawet 60 cm. Powyżej łupka ilasto-organicznego zalega strefa łupka ilasto-dolomitycznego. Jest to skała charakteryzująca się wyraźną oddzielnością łupkową i ciemną barwą wywołaną zawartością substancji organicznej – jej ilość maleje ku stropowi, na korzyść zawartości węglanów. Miąższość łupka ilasto-dolomitycznego waha się od kilku do kilkudziesięciu centymetrów. Najwyższy człon utworów łupka miedzionośnego stanowi łupek dolomityczny - ciemnoszara skała o teksturze płaskorównoległej. Oddzielność łupkowa jest w niej słabiej wyrażona niż w skałach starszych. Miąższość tej warstwy jest zmienna i oscyluje między kilkoma i kilkudziesięcioma centymetrami. Utwory łupka miedzionośnego stopniowo przechodzą w osady wapienia cechsztyńskiego (Rydzewski i Śliwiński, 2007).



Rysunek 1.

Schematyczny profil złoża rud miedzi (KGHM, 2014)

Łupek smolący zbudowany jest z illitu (58%), dolomitu i kalcytu (11%), miedzi (11%), z substancji organicznej (7%), kwarcu detrytycznego (4%) i siarki (3,5%), podrzędnie pojawiają się kaolinit i minerały z grupy montmorylonitu. Skała ma strukturę pelitową, jest laminowana – występują naprzemianległe, czasami zaburzone laminy substancji organicznej, materiału ilastego i sporadycznie występujących soczewek węglanowych oraz fragmentów skał ilasto-bitumicznych. Łupek, dzięki obecności substancji organicznej, zabarwiony jest na kolor brunatno-czarny (Konstantynowicz-Zielińska, 1990). Według Peryta i Oszczepalskiego (2007) substancja organiczna w łupku miedzionośnym waha się od 1 do 30% przy średniej zawartości 6%. Głównym składnikiem organicznym skały jest materiał bezstrukturalny i bituminit (Nowak, 2000). Zawartość bituminów jest niewielka i waha się od 1 do 11%. Zarówno bituminit, jak i stałe bituminy, mogą tworzyć wraz z materią mineralną bitumiczno-mineralne tło. Podstawowymi składnikami frakcji bitumicznej są: n-alkany i izoprenoidy, a także szereg

homologiczny alkiłnaftalenów, fenantreny, dibenzotiofeny, naftobenzotiofeny i policykliczne związki aromatyczne (głównie 4-pierścieniowe). Występowanie materii organicznej ma ścisły związek z procesami złożotwórczymi (Rospondek i inni, 1993; 1994).

Podstawowa masa substancji organicznej jest pochodzenia sapropelowego, głównie z organizmów morskich. Przemawia za tym, między innymi, obecność głównie amorficznego kerogenu. W produktach pyrolizy kerogenu dominują: n-alkany, n-alk-1-eny, toluen, a także metylnaftaleny. Substancja organiczna była gromadzona w środowisku redukcyjnym o czym mogą świadczyć podwyższone zawartości metaloporfiryn oraz obecność tiofenów. Jako źródła substancji organicznych w łupku miedzionośnym sugerowano wiele grup organizmów, między innymi fitoplankton, algi, bakterie. Przy czym najbardziej znaczącą grupą były algi. Produkty ich degradacji wykazują największą zdolność wiązania metali ciężkich (Rospondek i inni, 1993; 1994).

Łupek ilasto-organiczny stopniowo przechodzi w łupek ilasto-dolomityczny. Wśród minerałów skałotwórczych tej odmiany skalnej wymienić należy illit (49%) oraz kalcyt i dolomit (28%). Materiał ilasty i węglanowy występują w skale naprzemiennie. Laminy ilaste mogą być jasnobrunatne lub ciemnobrunatne, a nawet czarne jeśli nastąpiło podkoncentrowanie substancji organicznej. Węglany występują w postaci lamin, soczew wydłużonych zgodnie z uławiceniem oraz pojedynczych ziaren zatopionych w materiale organicznym. W związku ze spadkiem zawartości materiału ilastego skały występując powyżej mają charakter łupków dolomitycznych. Ich głównym składnikiem są węglany (49%), w mniejszej ilości występują minerały ilaste (illit 34%) (Konstantynowicz-Zielińska, 1990).

W całej sekwencji łupka miedzionośnego można obserwować detrytus kwarcowy doprowadzony w warunkach środowiska eolicznego lub morskiego (Konstantynowicz-Zielińska, 1990). Ponadto w obrębie utworów łupka miedzionośnego występują minerały poboczne: muskowit, gips oraz minerały kruszcowe (Tomaszewski, 1978).

SKŁAD CHEMICZNY

Pod względem chemicznym w utworach łupka miedzionośnego przeważa krzemionka (tabela 2). Jest ona głównym składnikiem minerałów ilastych, budujących te skały. Ważnym składnikiem łupków miedzionośnych są również CaO, MgO i CO₂ – ich zawartość w skale jest zmienna. Podobnie zachowują się cynk i ołów, których koncentracja związana jest głównie z łupkami miedzionośnymi (tabela 3). Dużą rolę w procesie tworzenia się złoża LGOM odgrywała siarka – występuje ona w łupkach miedzionośnych w postaci siarczków i siarczanów. Żelazo w postaci dwu- i trójwartościowej pojawia się głównie w minerałach ilastych i jako domieszka w węglanach. Jego zawartość w strefie łupka miedzionośnego jest stała i wynosi około 1,0%. W łupkach ilastych można spotkać 1,5% koncentracje TiO₂, natomiast w łupkach ilasto-dolomitycznych zaznacza się zwiększona zawartość MnO (do 0,19%). W spągowych partiach sekwencji łupka miedzionośnego nastąpiło podkoncentrowanie kobaltu (0,04%) i niklu (0,37%). Najważniejszym, pod względem gospodarczym, pierwiastkiem jest miedź. Jej zawartość procentowa w łupku miedzionośnym waha się w przedziale od 4 do 21% i w profilu pionowym maleje od łupków smolących do łupków dolomitycznych. Pierwiastkiem towarzyszącym minerałom miedziowym jest srebro, którego średnia zawartość w łupku wynosi 0,01%. Ponadto stwierdzono wystąpienia licznych pierwiastków, między innymi Mo, V, Sb, Sn, Au, Cr, Bi, Hg, Re, Se, Te, Ge (Konstantynowicz-Zielińska, 1990; Kucha, 2007).

Tabela 2.
Średni skład chemiczny łupków miedzionośnych – składniki główne (Kucha, 2007)

Składniki chemiczne	Zawartość, % wag
SiO ₂	30,63
Al ₂ O ₃	10,01
CO ₂	9,90
CaO	7,94
MgO	4,05
Na ₂ O	0,32
K ₂ O	2,18
FeS ₂	0,66
FeO	0,49
Fe ₂ O ₃	1,01
MnO ₂	0,15
C _{org.}	8,04
S _S	2,64
S _{SO3}	1,81

Tabela 3.
Średni skład chemiczny łupków miedzionośnych – metale (Konstantynowicz-Zielińska, 1990)

Składniki chemiczne	Zawartość, % wag
Cu	10,48
Ag	0,01
Pb	0,41
Ni	0,37
Mo	0,18
Co	0,04
Zn	0,078

MINERALIZACJA RUDNA

Na całym obszarze złożowym mineralizacja rudna występuje w sposób nieregularny w trzech rodzajach skał: piaskowcach, łupkach i dolomitach. Dla łupka miedzionośnego charakterystyczne jest okruszcowanie typu soczewkowego i żyłkowego (Piestrzyński, 2007). Głównymi nośnikami miedzi dla złoża lubińsko-głogowskiego są: chalkozyn Cu₂S, bornit Cu₅FeS₄, chalkopiryt CuFeS₂, digenit Cu₉S₅ i kowelin CuS. Pierwiastek ten występuje też w postaci rozproszonej w galenie PbS, sfalerycie ZnS i piryście FeS₂ (tabela 4) (Tomaszewski, 1978; Kucha, 2007). Najważniejszym z nich, dominującym we wszystkich trzech typach rudy (ruda piaskowcowa, ruda węglanowa, ruda łupkowa) jest chalkozyn. W łupku maksymalne zawartości chalkozynu wynoszą 40-50%, średnio 8-10%, przy czym najbogatszym w chalkozyn jest łupek smolący.

Bornit występuje w łupku miedzionośnym w postaci żyłek. Jego średnia zawartość w łupku waha się w granicach od 0,4 do 1,63% objętościowego, a procentowy udział w skale uzależniona jest od obecności chalkozynu (jeżeli skała bogata jest w ten składnik ilość bornitu maleje).

Digenit pojawia się w skałach w postaci ksenomorficznych kryształów lub w zrostach z chalkozynem czy bornitem. Jego średnia zawartość mieści się w przedziale 0,1-0,75%.

Chalkopiryt występuje w postaci rozproszonej lub w formie żyłek i gniazd, zwykle w formie ksenomorficznych kryształów. Jest minerałem bardzo rozpowszechnionym w złożu, pojawia się we wszystkich typach rud, jednak jego zawartość jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości chalkozynu.

Czwartym pod względem ilościowym minerałem jest kowelin. Jego zawartość procentowa w łupkach miedzionośnych mieści się w granicach 0,25-0,7%, w zależności od rodzaju skały. Kowelin występuje w obrębie pęknięć, na powierzchniach płaszczyzn łupliwości. Tworzy on paragenezy z innymi siarczками, między innymi z chalkopirytem, często zastępuje inne siarczki miedzi i galenę (Piestrzyński, 2007).

Oprócz tych podstawowych minerałów rudnych na obszarze złożowym oznaczono około 140 minerałów kruszcowych. Za najważniejsze spośród nich należy uznać srebro rodzime. Jego największe koncentracje występują w łupkach miedzionośnych – średnia zawartość wynosi 0,01% (Konstantynowicz-Zielińska, 1990), choć lokalnie może wzrosnąć do 1%. Srebro występuje w postaci ksenomorficznych kryształów i żyłek. Inne istotne minerały rudne to markasyt, tenoryt, kupryt i inne (Piestrzyński, 2007).

Tabela 4.

Zawartość w procentach głównych minerałów miedzi oraz minerałów zawierających miedź w stanie rozproszonym w rudzie łupkowej z kopalni Rudna (Kucha, 2007)

Wartość	Chalkozyn	Bornit	Digenit	Chalkopiryt	Kowelin	Piryt	Galena	Sfaleryt
średnia	66,94	11,76	8,06	1,97	2,79	0,28	2,28	5,66
min	40,45	4,78	5,23	0,02	0,73	0,02	0,02	0,02
max	78,25	26,16	9,20	7,06	7,96	0,47	4,65	14,2

LITERATURA

- Kijewski, P., Leszczyński, R., 2010, *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, nr 79, 131-146.
- Kłapciński, J., Peryt, T., 2007, *Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A.Piesterzyński i in.).
- Konstantynowicz-Zielińska, J., 1990, *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy. Met. Niezel., 35, 128-137.
- Kucha, H., 2007, *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- Nowak, G., 2000, *Wstępne dane nt. składu materii organicznej cechsztyńskiego łupku miedzionośnego z obszaru monokliny przedsudeckiej*. Zeszyty Naukowe. Górnictwo/ Politechnika Śląska, 373-381.
- Oszczepalski, S., 2007, *Paleogeografia basenu cechsztyńskiego*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A.Piesterzyński i in.).
- Peryt, T., Oszczepalski, S., 2007, *Stratygrafia serii złożowej*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A.Piesterzyński i in.).
- Piesterzyński, A., 2007, *Okruszcowanie*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A.Piesterzyński i in.).
- Ridley, J., 2013, *Ore deposit geology*. Cambridge University Press.
- Rospondek, M.J., Fijałkowska, A., Lewandowska, A., 1993, *The origin of organic matter in Lower Silesian copper-bearing shales*. Ann. Soc. Geol. Polon. 63, 85-99.
- Rospondek, M.J., de Leeuw, J.W., Bass M., van Bergen, P.F., Leereveld, H., 1994, *The role of organically bound sulphur in stratiform ore sulphide deposits*. Org. Geochem. 21:1181-1191
- Rydzewski, A., Śliwiński, W., 2007, *Litologia skal złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A.Piesterzyński i in.).
- Tomaszewski, J., 1978, *Budowa geologiczna okolic Lubina i Sieroszowic*. Geol. Sudetica vol. XIII nr 2: 85-132.
- KGHM, 2014, www.kghm.pl - strona internetowa KGHM Polska Miedź S.A., dostęp: grudzień 2014.

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA I MINERALOGICZNA WYBRANYCH ŁUPKÓW POCHODZĄCYCH Z LEGNICKO-GŁOGOWSKIEGO OKRĘGU MIEDZIOWEGO

Alicja BAKALARZ

Politechnika Wroclawska, alicja.bakalarz@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących składu chemicznego oraz mineralogicznego próbek frakcji łupkowej rudy pochodzącej z dwóch różnych rejonów Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) i eksploatowanej przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupki pochodziły z rejonu Rudna oraz Polkowice. Szczegółowy skład mineralogiczny łupka z rejonu Rudnej określono za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych. Na podstawie analiz chemicznych, mineralogicznych oraz rentgenograficznych potwierdzono fakt, że w zależności od miejsca pochodzenia łupka, jego skład różni się zawartością miedzi, węgla organicznego oraz składem mineralogicznym.

WPROWADZENIE

Rudy miedzi z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego są zróżnicowane pod względem ilościowego udziału odmian rudy, składu petrograficznego oraz zawartości miedzi i pierwiastków towarzyszących. Wyróżnia się trzy odmiany litologiczne rudy: piaskowcową, łupkową i węglanową. Ze względu na wysoką zawartość miedzi (od kilku do kilkunastu procent), a także cennych pierwiastków towarzyszących, ruda łupkowa jest uznawana za najważniejszą spośród warstw litologicznych tworzących złożę (Łuszczkiewicz i in., 2006). Odmiana łupkowa zbudowana jest z czterech głównych składników petrograficznych: minerałów ilastych (~45%), węglanów (głównie dolomitu, ~40%), substancji organicznej (~6,9%) oraz kwarcu (~3,5%). W rudzie łupkowej wydzielono trzy główne odmiany: łupek ilasto-dolomitowy, dolomityczno-ilasty oraz ilasto-organiczny, będących w stosunku wagowym dwóch pierwszych do trzeciej jak 9:1. Wyższa zawartość miedzi występuje w łupkach ilastych (smolistych), które stanowią około 10% całości łupka, natomiast łupki dolomityczne (około 90% całości) zawierają znacznie mniejszą jej ilość (Kucha i Mayer, 2007). W składzie łupka dolomitycznego dominuje dolomit (~60%) a minerały ilaste stanowią około 30%. Pozostała część to substancja organiczna (~5%) i minerały siarczkowe miedzi (~5%). Łupek smolisty, natomiast, ma w swoim składzie głównie minerały ilaste (~70%), substancję organiczną (10%), około 5% węglanów i kwarcu. Pozostała część (10–15%) stanowią minerały siarczkowe miedzi. Ciemny kolor łupka ilasto-organicznego związany jest z obecnością substancji organicznej. W stosunku do pozostałych odmian, ruda łupkowa zawiera najwyższe zawartości miedzi i pierwiastków towarzyszących (Pb, Ag, Re, Se, Zn Co, Ni, As, Mo) (Salamon, 1976). Minerale miedzionośne występują jako ziarna o rozmiarze średnio 5–40 μm (Spalińska i in., 2007). Miąższość łupków waha się od 0,1 do 1,3 m, a zawartość miedzi

średnio wynosi 8%, czasami sięgając do kilkunastu procent (Konstantynowicz-Zielińska, 1990; Kucha i Mayer, 2007).

W poszczególnych Zakładach Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A. zawartość rudy łupkowej w nadawie kierowanej do procesu flotacji różni się. Stanowi ona około 5,5, 5,9 i 8,1% nadawy do flotacji odpowiednio w O/ZWR: Rudna, Polkowice i Lubin (Łuszczkiewicz, 2000).

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

ANALIZY CHEMICZNE

Analizom chemicznym poddano łącznie 4 próbki rudy łupkowej: A, 1 i 2 pochodzące z obszaru ZG Rudna oraz próbka oznaczona jako M pochodząca z ZG Polkowice-Sieroszowice. Ponieważ każdą z próbek łupka otrzymano w postaci kilkunastocentymetrowych brył, przed wykonaniem analiz chemicznych próbki rud poddano kruszeniu w kruszarce szczękowej do uziarnienia poniżej 1 mm, a następnie, po pobraniu próbki uśrednionej o masie około 15 g, rozcierano ją w moździerzu agatowym do uziarnienia poniżej 0,100 mm. Tak przygotowane próbki na końcu przesiewano na sicie o wielkości oczka 0,100 mm.

Analizy chemiczne wykonano w akredytowanym laboratorium Centrum Badań Jakości Sp. z o.o. w Lubinie. Oznaczenie miedzi wykonano metodą miareczkowania jodometrycznego, a węgla organicznego metodą spektrometryczną IR. Dodatkowo dla łupka A oznaczono zawartości następujących pierwiastków: żelaza, srebra, ołowiu, manganu, niklu, kobaltu, cynku, siarki (wszystkie metodą spektrometrii emisyjnej ICP-OES) oraz węgiel ogólny (wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR).

W tabeli 1. zebrano dane dotyczące poszczególnych próbek rudy łupkowej oraz wyniki oznaczeń chemicznych miedzi oraz węgla organicznego. W tabeli 2. zebrano oznaczenia pozostałych pierwiastków dla próbki łupka A.

Tabela 1.
Opis próbek frakcji łupkowej rudy oraz wyniki analiz chemicznych Cu i C_{org}

Nr lub oznaczenie próbki łupka	Miejsce pobrania	Rok pobrania	Zawartość pierwiastka, %	
			Miedź, Cu	Węgiel organiczny, C _{org}
A	ZG Rudna	2012	6,28	9,86
1	ZG Rudna	2013	2,29	9,04
2	ZG Rudna	2013	4,76	8,57
M	ZG Polkowice- Sieroszowice	2014	7,11	8,26

Tabela 2.
Wyniki oznaczeń wybranych pierwiastków w łupku A

Fe, %	Ag, ppm	Pb, %	Mn, ppm	Ni, ppm	Co, ppm	Zn, ppm	S, %	C _{org} %
2,62	534	1,95	1438	221	131	1859	3,93	13,02

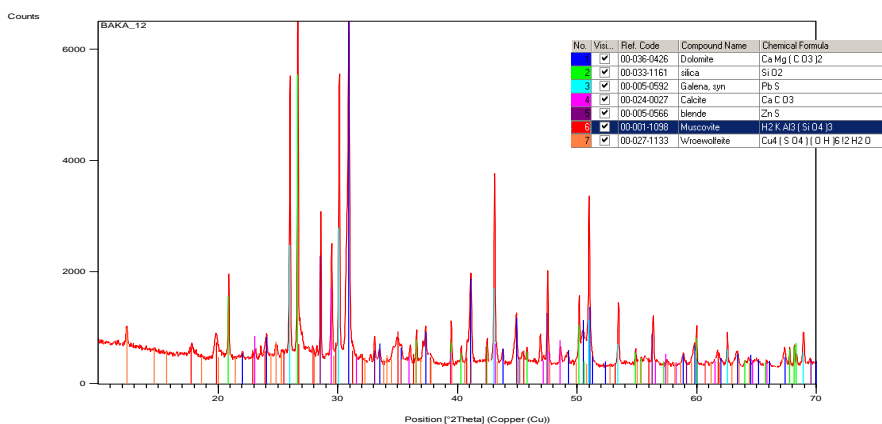
Jak wynika z wykonanych analiz chemicznych (tabela 1.), w zależności od miejsca jak i czasu pobrania, łupki różnią się między sobą zawartościami dwóch głównych składników jakim jest miedź i węgiel organiczny. Zawartość miedzi waha się w granicach od 2,26 do 7,11%. Mniejsze różnice zanotowano dla węgla organicznego: 8,26–9,86%.

Analizując zawartości wybranych pierwiastków w łupku A (tabela 2.), stwierdzono dosyć wysokie zawartości węgla ogólnego, siarki, żelaza, ołowiu, srebra, cynku, manganu i niklu. Analizując dane literaturowe dotyczące średnich zawartości pierwiastków w łupkach miedzionośnych (Konstantynowicz-Zielińska, 1990) można zauważyć znaczące różnice w zawartościach analizowanych składników.

BADANIE RENTGENOGRAFICZNE

Dla próbek łupka oznaczonych jako A i M wykonano badania rentgenograficzne. Analizy dyfraktometryczne wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu. Pomiaru wykonano za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro firmy PANalytical przy użyciu lampy miedzianej ($\lambda=0,15418$ nm) w geometrii odbiciowej Bragga-Brentano z liniowym licznikiem półprzewodnikowym PIXcel. Procedurę wyszukiwania faz krystalicznych z bazy danych proszkowych przeprowadzono za pomocą programu HighScore Plus w oparciu o bazę danych ICDD PDF-2 (wersja z roku 1997).

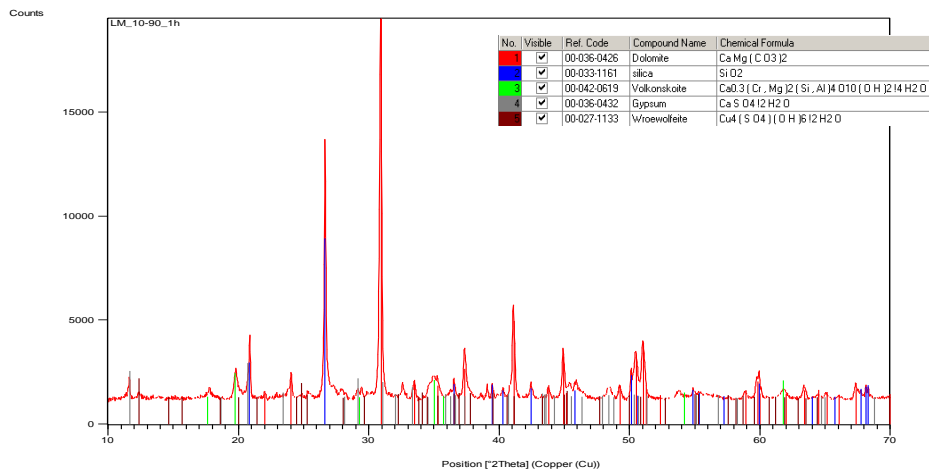
Wyniki, w postaci dyfraktogramów, przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rysunek 1.

Dyfraktogram rentgenowski próbki rudy łupkowej A; — dolomit (36-0426), — krzemionka (33-1161), — galena (05-0592), — kalcyt (24-0027), — blenda cynkowa (05-0566), — muskowitz (01-1098), — wroewolfeit $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (27-1133)

Porównanie dyfraktogramów próbek A i M pokazuje, że głównymi fazami krystalicznymi występującymi w obu próbkach są dolomit i krzemionka. Próbkę A zawiera również duże ilości galeny i kalcytu, których nie ma w próbce M. Fazy mniejszościowe w próbce A to blenda cynkowa, muskowitz i wroewolfeit, natomiast w próbce M volkonskoit, gips i wroewolfeit. O ile identyfikacja faz większościowych nie wydaje się budzić wątpliwości, o tyle przypisanie pików dyfrakcyjnych do odpowiednich mniejszościowych faz krystalicznych nie musi być całkowicie jednoznaczne, ze względu na nierozróżnialność izomorficznych struktur krystalicznych o zbliżonych parametrach sieci krystalicznej.



Rysunek 2.

Dyfraktogram rentgenowski próbki rudy łupkowej M; — dołomit (36-0426), — krzemionka (33-1161), — volkonskoit $\text{Ca}_{0,3}(\text{Cr}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (42-0619), — gips (36-0432), — wroewolfeit $\text{Cu}_4(\text{S O}_4)_6(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (27-1133)

ANALIZA MINERALOGICZNA

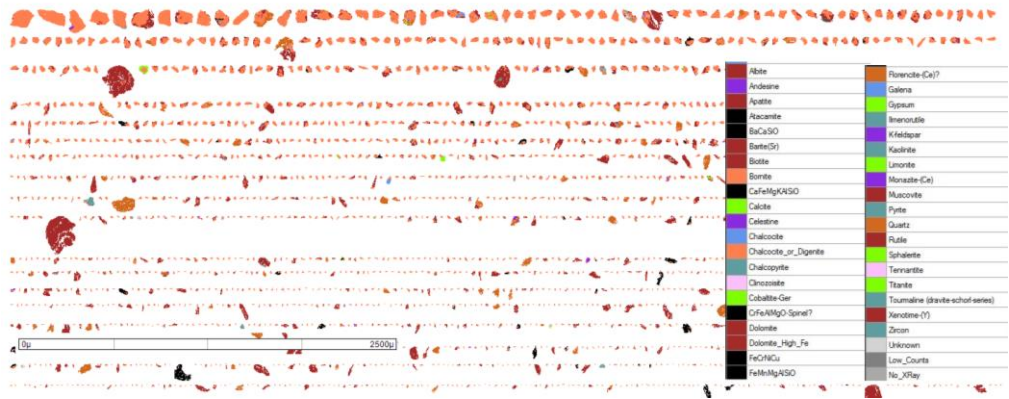
Szczegółowej analizie mineralogicznej poddano próbkę A. Badanie zostało wykonane za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych *Mineral Liberation Analysis* (MLA) z użyciem Modelu 650 o rozdzielczości 1,2 μm . Wyniki analiz zestawiono w tabeli 3., a na rys. 3. i 4. pokazano przykładowe zdjęcia minerałów siarczkowych obecnych w analizowanej próbce, uszeregowanych według rosnącej powierzchni przekroju.

Tabela 3.

Skład mineralogiczny próbki łupka A, dla której rzeczywista zawartość minerałów siarczkowych wynosi 18,53% oraz rozkład minerałów siarczkowych przy założeniu, że sumaryczna zawartość wszystkich siarczków stanowi 100%

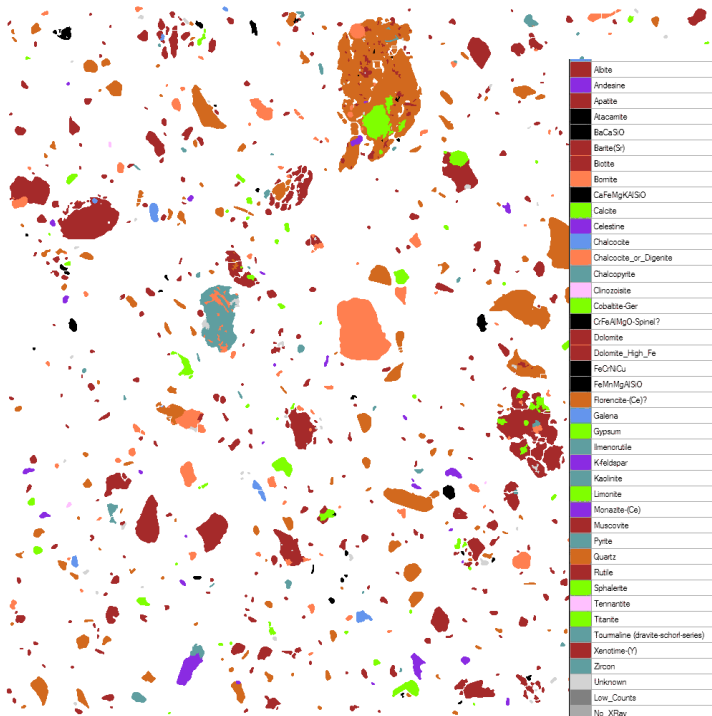
minerał	zawartość, %	rozkład minerałów siarczkowych, %
bornit	14,80	79,87
kwarc	10,11	-
dołomit	7,55	-
skalenie	6,39	-
piryt	1,82	9,82
chalkopiryt	0,89	4,80
galena	0,48	2,59
kubanit	0,29	1,57
sfaleryt	0,16	0,86
chalkozyn+digenit	0,06	0,32
tennantyt	0,02	0,11
covellin	0,01	0,05
inne glinokrzemiany	49,34	-
pozostałe*	8,08	-

* głównie kalcyt, apatyt i limonit



Rysunek 3.

Przykład obrazu MLA ziarn bornitu uszeregowanych według rosnącej powierzchni przekroju w próbce łupka A



Rysunek 4.

Przykład obrazu MLA ziarn minerałów obecnych w próbce łupka A

Ponad połowę łupka A stanowią minerały z grupy glinokrzemianów. Ponadto łupek ten zawiera spore ilości dolomitu i kwarcu. Spośród minerałów siarczkowych łupek A zawiera najwięcej bornitu (blisko 15%) oraz mniejsze ilości chalkopirytu i galeny. Jako pozostałe minerały oznaczono, między innymi, kalcyt, apatyt i limonit.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że skład chemiczny łupków znacząco zależy od miejsca ich pochodzenia, o czym świadczą zróżnicowane zawartości miedzi oraz węgla organicznego w badanych próbkach łupków, wynoszące odpowiednio 2,29–7,11% i 8,26–9,86%. Próbki łupków pobrane w tych samym rejonie również charakteryzuje różny skład chemiczny. W wyniku analizy głównych faz krystalicznych próbek łupków pochodzących z rejonu ZG Polkowice-Sieroszowice oraz Rudna stwierdzono, że próbki te posiadają takie same główne fazy krystaliczne (dolomit i krzemionka), a próbka A z rejonu Rudnej zawiera dodatkowo galenę i kalcyt. Analiza wykonana za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych MLA pokazała, że badany łupek A pochodzący z obszaru ZG Rudna w swoim składzie zawiera blisko 50% glinokrzemianów, ponad 10% kwarcu oraz sumarycznie ponad 18% minerałów siarczkowych, głównie bornitu, pirytu, chalkopirytu i galeny.

Ze względu na złożony charakter oraz znaczne zróżnicowanie w składzie chemicznym, a tym samym i mineralogicznym, wszelkie prace oraz badania związane z zastosowaniem/użyciem łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego wymagają wykonania wcześniejszych dokładnych badań składu chemicznego oraz mineralogicznego.

PODZIĘKOWANIA

Podziękowania kieruję do Prof. dr. hab. Marka Wołczyra z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu za wykonanie badań rentgenograficznych próbek łupków oraz konsultacje naukowe. Dziękuję dr inż. Magdalenie Duchnowskiej za udostępnienie wyników analiz chemicznych łupka M.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40082 oraz S40166.

LITERATURA

- Konstantynowicz-Zielińska J., 1990, *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne. 35, 5–6, 128–133.
- Kucha H., Mayer W., 2007, *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 197–207.
- Łuszczkiewicz A., 2000, *Wykorzystanie frakcji czarnych łupków miedzionośnych z rud z rejonu lubińsko-głogowskiego*. W: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Wyd. Komitet Górnictwa PAN i KGHM Polska Miedź S.A., Polkowice, 137–156.
- Łuszczkiewicz A., Konopacka Ż., Drzymała J., 2006, *Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi*. BIOPROCOP'06, Materiały konferencji: Perspektywy zastosowania technologii bioługowania do przerobu rud miedzi zawierających łupki, Lubin, 29–47.
- Salamon W., 1976, *Metale szlachetne w czarnych łupkach Monokliny Przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne, 21, 12, 472–477.
- Spalińska B., Stec R., Sztaba K., 2007, *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 463–472.

GĘSTOŚĆ ŁUPKA MIEDZIOWEGO

Kamila CEPENDA, Jan DRZYMAŁA, Marta Patrycja LEWICKA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy dokonano pomiaru gęstości różnych próbek łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Stwierdzono, że w zależności od próbki, gęstość łupka miedzionośnego wynosiła od 2,38 do 2,66 g/cm³. Zróżnicowanie to wynika ze zmienności składu mineralnego łupków miedzionośnych zawierających, obok substancji węglowej, minerały ilaste, dolomit oraz kwarc. Otrzymane wyniki gęstości łupka są zgodne z oczekiwaniem, gdyż łupek zawiera przeważnie minerały ilaste, których gęstość wynosi od 2,3 do 2,9 g/cm³. Dla porównania stwierdzono, że gęstości próbek rud dolomitowej i piaskowcowej wynosiły odpowiednio 2,82 oraz 2,63 g/cm³.

WPROWADZENIE

Gęstość, nazywana także masą właściwą, jest stosunkiem masy ciała do jego objętości. Gęstość wyraża się zwykle w g/cm³ lub w postaci wielokrotności SI tych jednostek. Gęstość ciała jest niezależna od miejsca pomiaru, ponieważ masa jest stała, ale zależy od temperatury, gdyż gęstość substancji maleje ze wzrostem temperatury. Zwykle gęstość mierzy i podaje się w temperaturze 20 °C. Gęstość badanego materiału zależy od jego składu mineralogicznego i chemicznego (Bolewski i Żabiński, 1988). Gęstość substancji może być bliska zeru (gazy) lub osiągać znaczne wartości, jak na przykład dla materii neutronowej. Gęstość minerałów zawiera się zwykle w przedziale od około 0.9 (lód) do 22,48 g/cm³ (osm rodzimy) (Drzymała, 2007). Substancje mineralne, będące mieszaniną minerałów bądź macerałów, mają gęstość od około 1,4 (węgiel kopalina) do około 5 g/cm³ dla niektórych rud, zwłaszcza magnetytowych.

Gęstość ciała stałego zależy od jego porowatości. Dlatego wyróżnia się gęstość rzeczywistą i pozorną. Gęstość rzeczywista to stosunek masy minerału do jego objętości bez porów, natomiast gęstość pozorną to stosunek masy minerału wysuszonego w temperaturze 110 °C do jego objętości wraz z porami. Istnieje wiele metod pomiaru gęstości. Do pomiaru gęstości rzeczywistej stosuje się metodę piknometryczną lub suspensyjną, a przy pomiarze gęstości pozornej stosuje się metodę hydrostatyczną (Chodyncka i inni, 1988). Do pomiaru gęstości można także użyć gęstościomierz helowy.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badaniom gęstości poddano cztery rodzaje łupków miedzionośnych pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) (rys. 1.). Trzy próbki pochodziły z Rejonu O/ZG Lubin, a czwarta była nieznanego pochodzenia. Przeznaczony do badań łupek kruszono w kruszarce szczękowej, następnie rozcierano w moździerzu porcelanowym i wydzielano na sicie frakcję 0,5 – 1,0 mm. Otrzymane próbki dzielono na trzy mniejsze partie o wadze zbliżonej do 3 g. Do badań gęstości użyto próbki łupka, wodę destylowaną oraz piknometr (rys. 2.).



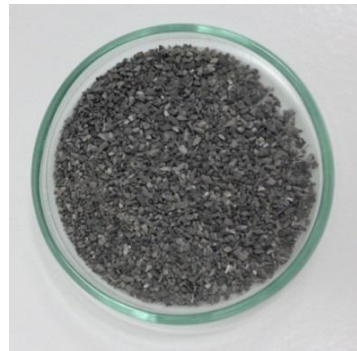
Łupek I (Cependa, 2013)



Łupek II (Cependa, 2013)

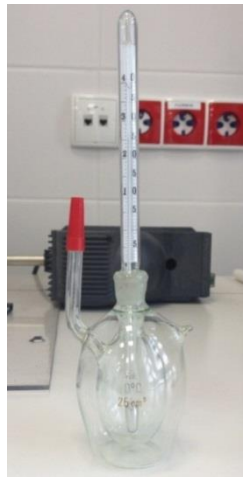


Łupek III (Cependa, 2013)



Łupek IV (Lewicka, 2013)

Rysunek 1.
Zdjęcie łupków miedziopodobnych poddanych badaniu gęstości



Rysunek 2.
Piknometr użyty do pomiaru gęstości

Pomiar gęstości łupka powtarzano trzykrotnie. Piknometr myto w wodzie destylowanej, następnie w acetonie, po czym osuszano w suszarce w temperaturze 55 °C. Wyniki pomiarów gęstości łupka podano w tabeli 1.

Tabela 1.
Wyniki pomiarów gęstości łupka (g/cm³)

Łupek / nr pomiaru	1	2	3	Średnia
I	2,38	2,40	2,41	2,39±0.02
II	2,57	2,58	2,63	2,60±0.03
III	2,63	2,66	2,56	2,61±0.05
IV	2,52	2,51	2,52	2,51±0,01

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone badania można stwierdzić, że gęstość łupka miedzionośnego z LGOM-u zależy od rodzaju próbki i wynosi od 2,38 do 2,66 g/cm³. Oznacza to, że łupki różnią się między sobą składem mineralnym (Markiewicz, 2005). Wiąże się to ze zmianami zawartości minerałów rudnych w łupku jak również zmniejszaniem się zawartości minerałów ilastych kosztem dolomitu i kalcytu oraz siarczków. Otrzymane wyniki gęstości łupka są zgodne z oczekiwaniem, gdyż łupek zawiera przeważnie minerały ilaste, których gęstość wynosi od 2,3 - 2,9 g/cm³ (Bolewski i Żabiński, 1988), a gęstość badanych łupków była od 2,38 do 2,66 g/cm³. Gęstość łupka z LGOM-u, badanego przez Stodulskiego (2013), wynosiła 2,68 g/cm³.

Można dodać, że Lewicka (2013) badała także gęstość rud LGOM-u i ustaliła, że gęstości wybranej rudy dolomitowej i rudy piaskowcowej wynosiły odpowiednio 2,82 oraz 2,63 g/cm³.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Bolewski A., Żabiński W., 1988, *Metody badań minerałów i skał*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Chodyniecka L., Gabzdyl W., Kapuściński T., 1988, *Mineralogia i petrografia dla górników*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Cependa, K., 2014, *Oznaczenie gęstości łupka miedzionośnego, praca dyplomowa inżynierska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Drzymała, J., 2009, *Mineral Processing*, Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław.
- Lewicka, M.P., 2014, *Pomiar gęstości składników litologicznych rud miedzi*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Markiewicz A., 2005, *Oznaczenie ciężarów objętościowych typów litologicznych rud miedzi złoża „Lubin-Malomice” wraz z analizą wpływu na stan zasobów i bieżące rozliczanie produkcji*, KGHM CUPRUM z o.o., Wrocław.
- Stodulski, M., 2013, *Próby separacji łupka miedziowego w cieczach ciężkich*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział GGG.

DENSYMETRIA ŁUPKA MIEDZIOWEGO

Michał STODULSKI, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Sporządzono krzywe densymetryczne dwóch próbek łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Stwierdzono, że przy gęstości $2,93 \text{ g/cm}^3$ we frakcji tonącej, stanowiącej około 23% masy wyjściowej próbki łupka, wydają się dominować wolne lub w dużym stopniu uwolnione minerały siarczkowe. Przy zmniejszających się gęstościach, w zakresie gęstości od $2,93$ do $2,58 \text{ g/cm}^3$, ilość tonącego łupka najpierw wynosi wagowo 2-4% masy wyjściowej próbki, a potem systematycznie rośnie, co sugeruje malejącą zawartość minerałów siarczkowych w łupku, a rosnącą w nim ilość substancji węglowej. Z krzywych densymetrycznych można domniemywać, że ilość płonnego w minerały miedzi łupka wynosi od 20 do 30% masy wyjściowej próbki, a jego gęstość jest mniejsza od $2,5 \text{ g/cm}^3$.

WPROWADZENIE

Jedną z metod wzbogacania jest separacja grawitacyjna, polegająca na rozdzieleniu ziarn mineralnych wykazujących różnice gęstości. Separację grawitacyjną przeprowadza się w ośrodku gazowym lub wodnym. W przypadku ośrodka wodnego, dla podniesienia gęstości wody, rozpuszcza się w niej lub zawieszają substancje o większej niż woda gęstości. Ośrodek taki nazywa się cieczą ciężką (Drzymała, 2001). Ciecze ciężkie dzielą się na jednorodną (ciecze organiczne i roztwory soli nieorganicznych) oraz niejednorodną, zwane zawiesinami (Łuszczkiewicz i Laskowski, 1989). W cieczach zawiesinowych stosuje drobno zmielony magnetyt, żelazokrzem, kwarc, baryt, glinę itd.

Dla określenia możliwości rozdzielenia substancji metodą separacji w cieczach ciężkich niezbędna jest wiedza o zależności masy materiału tonącego od gęstości ośrodka w którym zachodzi separacja, czyli analiza densymetryczna. W celu przeprowadzenia takiej analizy, sporządza się zestawy cieczy ciężkich o wzrastającej gęstości, w których umieszcza się badaną próbkę (nadawę). Dla określenia zawartości poszczególnych frakcji gęstościowych w próbce, oddziela się frakcję tonącą od pływającej. Rezultaty analizy densymetrycznej, w formie zależności między zawartością konkretnych frakcji gęstościowych oraz granicy (dolnej, średniej lub górnej) gęstości danej frakcji, umożliwia określenie charakterystyki materiału. Takie analizy densymetryczne są niezbędne przy wzbogacaniu węgla kamiennego dla ustalenia optymalnej gęstości stosowanej cieczy ciężkiej.

Rudy miedzi, pochodzące z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), eksploatowane przez KGHM Polska Miedź S.A., mają także w swoim składzie substancje węglowe i występują w postaci trzech warstw litologicznych zwanych piaskowcą, węglanową oraz łupkową. Warstwa łupkowa jest utworem niejednorodnym. W głównej mierze tworzą ją łupki bitumiczne, a jej okruszcowanie w większości ma charakter żyłkowy oraz soczewkowy (Piestrzyński, 1996). Zasadniczymi składnikami utworów łupkowych są minerały ilaste, węglanowe, substancje organiczne oraz kwarc. W składzie, bardzo często można także znaleźć materiał detrytyczny. Obecność węglistej substancji organicznej w dużej mierze

przyczynia się do ciemnej barwy łupka. W całej strefie złożowej najczęściej wyodrębnia się łupek ilasty (smolący), łupek ilasto-dolomityczny oraz łupek dolomitowo-ilasty. Biorąc pod uwagę skromne okruszcowanie łupków dolomitycznych stanowiących około 90% całości łupka, należy zaznaczyć charakterystycznie wysoką zawartość miedzi w łupkach ilastych (smolących), które to z kolei stanowią zaledwie 10% całości łupka. W łupkach obecne są minerały miedziowe, występujący w postaci struktur gniazdowych, żyłkowych czy też rozproszonych (Kucha i Mayer, 1996).

Mając na uwadze wysoką zawartość miedzi oraz cennych pierwiastków jej towarzyszących, można stwierdzić, że łupek jest najatrakcyjniejszy spośród wszystkich warstw litologicznych, budujących złożo. Dlatego należy rozważyć jego oddzielne wzbogacanie, w tym grawitacyjne, ponieważ z jednej strony łupek może zawierać łatwo uwalniane minerały siarczkowe, a z drugiej strony łupek płony. Jednakże, nie jest znana charakterystyka densymetryczna łupków miedziowych pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Dlatego celem tej pracy jest dokonanie analizy densymetrycznej wybranego łupka z LGOM-u.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Wykorzystaną do badań cieczą ciężką był wodny roztwór poliwolframanu sodu. W celu szybszego osadzania się próbki łupka w cieczy ciężkiej, zastosowano wirówkę UNIVERSAL 320 firmy Hettich. Wirówka została użyta w celu zapewnienia zatonięcia ziarna aby następnie po zaprzestaniu wirowania, ziarna mogły zająć pozycje w cieczy ciężkiej wynikające z ich gęstości. Pobrano dwie próbki łupka miedziowego z fragmentu pokazanego na rys. 1., będącego okazem petrologicznym Zakładu Przeróbki Kopalini i Odpadów Politechniki Wrocławskiej. Fragment łupka miedziowego został uprzednio sprowadzony z Rejonu O/ZG Lubin KGHM Polska Miedź S.A.

Po dokonaniu separacji, frakcje tonące i pływające dokładnie osuszano, a następnie ważąc je wyliczano wychody gramowe i procentowe separacji. Separacji poddano frakcję łupka o uziarnieniu od 1 do 2 mm.



Rysunek 1.
Fotografia badanego łupka miedziowego

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Wyniki analizy densymetrycznej badanego łupka zamieszczono w tabelach 1-2. Wyniki otrzymane dla obu próbek są zbliżone. Te same wyniki, w postaci krzywej kumulowanej, czyli wychodu (zawartości) danej frakcji gęstościowej od dolnej granicy frakcji przedstawiono na rys. 2-3. Należy odnotować, że w badanym zakresie gęstości cieczy ciężkiej zarówno ziarna

plywające jak i tonące miały czarną barwę (rys. 4-6), co sugeruje, że nie następowało wydzielanie się czystego kwarcu czy dolomitu.

Tabela 1.
Wyniki analizy densymetrycznej badanego łupka (próbka I)

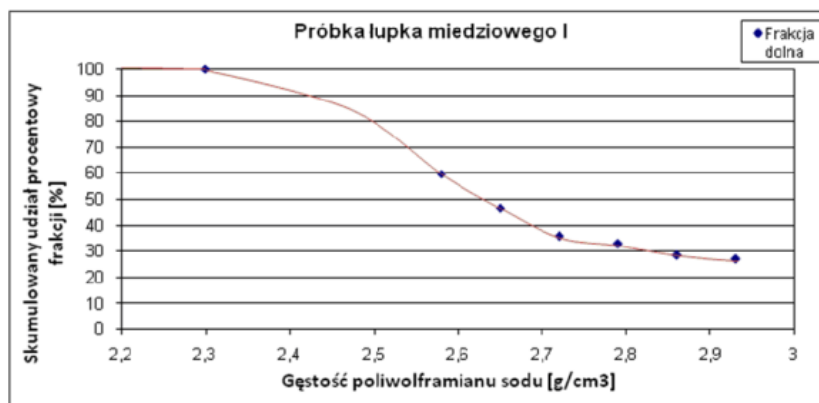
Próbka łupka miedziowego I				
Frakcja gęstościowa [g/cm ³]	średnia wartość gęstości [g/cm ³]	wychód gramowy frakcji tonącej [g]	udział procentowy frakcji [%]	kumulowany udział procentowy frakcji [%]
2,93 – 5,00*	3,965	1,078	26,85	26,85
2,86 - 2,93	2,895	0,0643	1,60	28,45
2,79 - 2,86	2,825	0,1703	4,24	32,69
2,72 - 2,79	2,755	0,1176	2,93	35,62
2,65 - 2,72	2,685	0,4322	10,76	46,38
2,58 - 2,65	2,615	0,5364	13,36	59,74
2,3* - 2,58	2,44	1,6164	40,26	100,00
		Σ 4,0152	Σ 100,00	

* założono górną i dolną granice gęstości granicznych frakcji

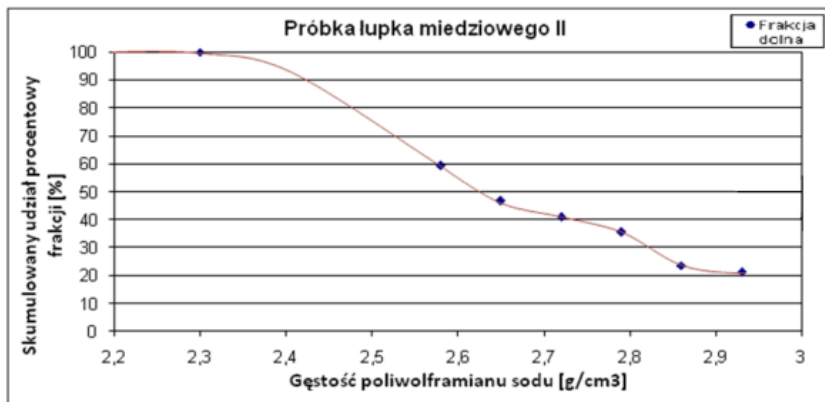
Tabela 2.
Wyniki analizy densymetrycznej badanego łupka (próbka II)

Próbka łupka miedziowego II				
Frakcja gęstościowa [g/cm ³]	średnia wartość gęstości [g/cm ³]	wychód gramowy frakcji tonącej [g]	udział procentowy frakcji [%]	kumulowany udział procentowy frakcji [%]
2,93 – 5,00*	3,965	0,8558	21,09	21,09
2,86 - 2,93	2,895	0,1071	2,64	23,73
2,79 - 2,86	2,825	0,4767	11,75	35,48
2,72 - 2,79	2,755	0,2239	5,52	41,00
2,65 - 2,72	2,685	0,2337	5,76	46,76
2,58 - 2,65	2,615	0,5158	12,71	59,47
2,3* - 2,58	2,44	1,6445	40,53	100,00
		Σ 4,0575	Σ 100,00	

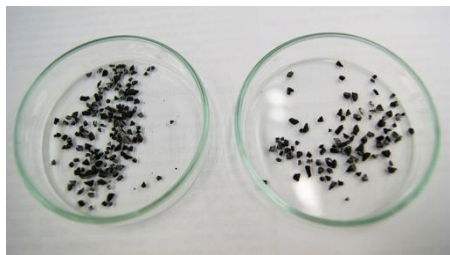
* założono górną i dolną granice gęstości granicznych frakcji



Rysunek 2.
Krzywa rozkładu dla pierwszej próbki łupka miedziowego



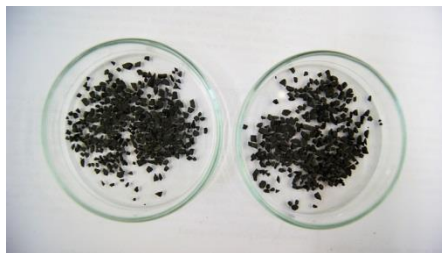
Rysunek 3.
Krzywa rozkładu dla drugiej próbki łupka miedziowego



Rysunek 4.
Fracje dolne łupka miedziowego uzyskane w wyniku rozdziału przy gęstości roztworu poliwolframanu sodu równej 2,93 g/cm³



Rysunek 5.
Fracje dolne łupka miedziowego uzyskane w wyniku rozdziału przy gęstości roztworu poliwolframanu sodu równej 2,58 g/cm³



Rysunek 6.
Fracje górne łupka miedziowego uzyskane w wyniku rozdziału przy gęstości roztworu poliwolframanu sodu równej 2,58 g/cm³

Z przedstawionych danych eksperymentalnych wynika, że przy gęstości 2,93 g/cm³ we frakcji tonącej, stanowiącej około 23% masy wyjściowej próbki łupka, wydają się dominować wolne lub w dużym stopniu uwolnione minerały siarczkowe. Przy zmniejszających się gęstościach, w zakresie od 2,93 do 2,58 g/cm³, ilość tonącego łupka we frakcjach najpierw wynosi wagowo 2-4% masy wyjściowej próbki, a potem systematycznie rośnie, co sugeruje

malejąca zawartość minerałów siarczkowych w łupku, a rosnącą w nim ilość substancji węglowej. Z krzywych densymetrycznych można domniemywać, że ilość płonnego w minerały miedzi łupka wynosi od 20 do 30% masy wyjściowej próbki, a jego gęstość jest mniejsza niż $2,5 \text{ g/cm}^3$. Podobna analiza densymetryczna wykonana dla rudy miedzi z LGOM-u wykazała, że gdyby w próbce łupka istniały wolne białe ziarna kwarcu i dolomitu, wydzielałyby się ona przy charakterystycznych dla siebie gęstościach (odpowiednio przy 2,79 i $2,65 \text{ g/cm}^3$) (Stodulski, 2013).

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Drzymała J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Kucha, H., Mayer, W, 1966, *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wyd. CBPM Cuprum Sp. z o.o., Lubin., 237–241.
- Łuszczkiewicz A., Laskowski J., 1989, *Przeróbka kopalni: Wzbogacanie surowców mineralnych*, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Piestrzyński A., 1966, *Okruszcowanie*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wyd. CBPM Cuprum Sp. z o.o., Lubin., 300–323.
- Stodulski, M., 2013. *Próby separacji łupka miedziowego w cieczach ciężkich*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.

KOAGULACJA ŁUPKA MIEDZIOWEGO

Karolina B. KRUSZAKIN, Jan DRZYMAŁA

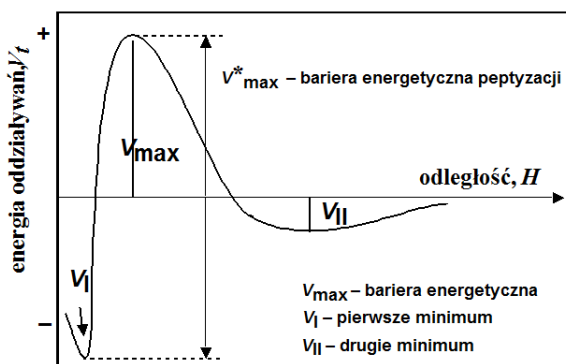
Politechnika Wrocławska, jan.drzymała@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Koagulacja łupka, mierzona za pomocą prędkości jego opadania w wodzie zachodzi najszybciej przy niskich i wysokich wartościach pH. Sugeruje to istnienie punktu izoelektrycznego łupka przy pH około 3, podczas gdy zwiększona koagulacja przy wysokim pH zachodzi w punkcie rewersji, powodowanym prawdopodobnie obniżaniem się ładunku elektrycznego granicy fazowej łupek/woda w wyniku wytrącania się wodorotlenków.

WPROWADZENIE

Koagulacja jest to proces łączenia się ziarn mineralnych znajdujących się w ośrodku ciągłym, czyli w wodzie bądź powietrzu. Jeżeli zachodzi koagulacja ziarn różnych minerałów, to taki proces nazywa się heterokoagulacją. Gdy proces zachodzi między ziarnami tego samego minerału jest to homokoagulacja (Drzymała, 2009). Istotą koagulacji opisuje teoria DLVO (Sonntag, 1982) oraz jej ulepszona wersja Extended DLVO (Boström et al., 2006). Z teorii DLVO wynika, że prędkość koagulacji zależy od sił występujących między ziarnami. Są to siły dyspersyjne (van der Waalsa), elektryczne, strukturalne, hydrofobowe i inne. Bilans tych sił zależy od odległości między ziarnami, co przykładowo dla homokoagulacji pokazano na rys. 1.



Rysunek 1.

Krzywa DLVO z zaznaczoną barierą energetyczną peptyzacji V_{max}^* (Drzymała, 2009)

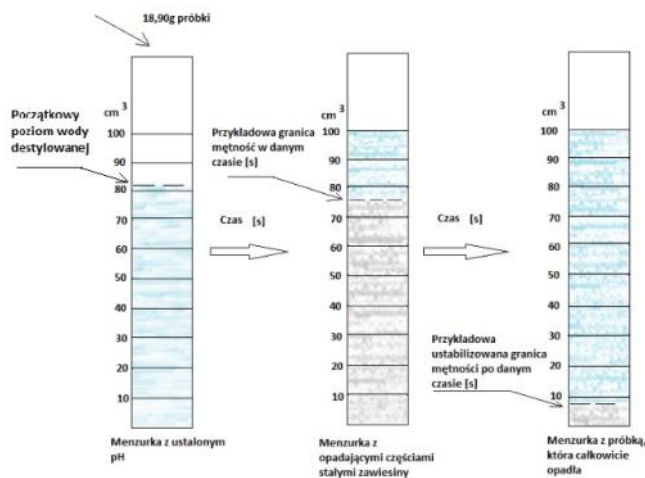
Krzywe DLVO mają charakterystyczny kształt, gdyż zwykle mają one kilka ekstremów, w tym pierwsze i drugie minimum oraz maksimum zwane barierą energetyczną. Ekstrema te decydują o tym jak zachodzi koagulacja. Pierwsze i drugie minimum decydują o termodynamice koagulacji i jej postaci. Najbardziej obrazowym przykładem tego jest koagulacja w drugim minimum drobnych kropelek wody zawieszonych w powietrzu atmosferycznym ziemi z utworzeniem chmury, podczas gdy koagulacja kropelek wody w pierwszym minimum daje deszcz. Z kolei wielkość bariery energetycznej determinuje

kinetykę procesu i im większa bariera, tym koagulacja jest wolniejsza. Koagulacji podlegają wszystkie układy zdyspergowane, gdyż są one wysoko energetyczne z powodu włożenia do nich znacznej energii do utworzenia dużej powierzchni ziarn i zgodnie z drugą zasadą termodynamiki będą dążyć do obniżenia energii.

Zdolność do koagulacji oraz jej prędkość determinowane są wieloma parametrami, w tym odczynem wody, charakteryzowanym wartością wskaźnika pH, ponieważ kwasowość lub zasadowość ośrodka ciągłego zmieniają bilans sił w układzie gdzie zachodzi koagulacja (Drzymała, 2009). Wiadomo, że koagulacja jest najszybsza przy pH warunkującym niski lub zerowy powierzchniowy ładunek elektryczny.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badania koagulacji ziarn łupka miedzionośnego wykonano w wodzie przez pomiar prędkości przemieszczania się w dół granicy mętności (rys. 2). Do badań użyto łupka miedzionośnego pochodzący z O/ZG Rudna KGHM Polska Miedź S.A. Uziarnienie próbki wynosiło około 40 μm . Próbkę była w stanie bez suszenia.



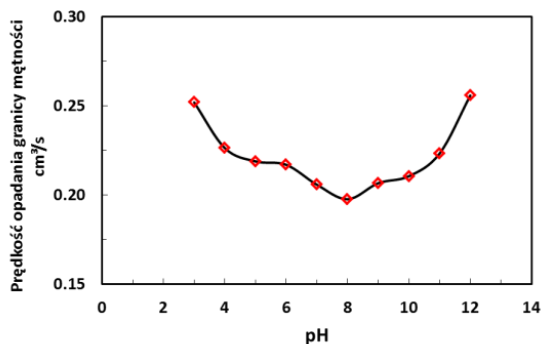
Rysunek 2.

Uproszczony schemat badania koagulacji łupka miedzionośnego (Kruszakin, 2014)

WYNIKI BADAŃ ORAZ DISKUSJA

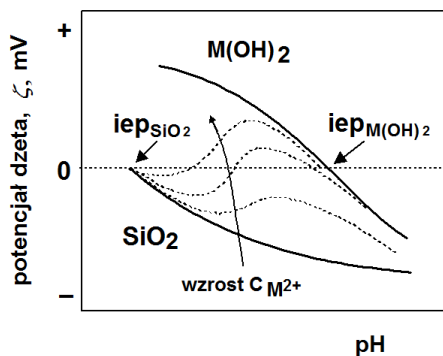
Badania wskazały że największą prędkość opadania obserwuje się przy niskich i wysokich wartościach pH (rys. 3). Oznacza to, że punkt izoelektryczny (iep) dla łupka występuje przy niskim pH, podczas gdy koagulacja przy wysokim pH zachodzi w punkcie rewersji, powodowanym obniżaniem się ładunku elektrycznego granic fazowej łupek/woda w wyniku wytrącania się wodorotlenków (rys. 4).

Wyniki pomiaru koagulacji łupka są zgodne z pomiarami dzeta potencjału badanego łupka którego iep wynosi 3,5 (Peng i Drzymała, 2014).



Rysunek 3.

Prędkość opadania ziarn łupa w wodzie w zależności od pH roztworu wodnego



Rysunek 4.

Potencjał dzeta kwarcu w zależności od pH i stężenia dwuwartościowego kationu, który może ulegać hydrolizie (Drzymała (2009) w oparciu prace Jamesa i Healy'ego (1972))

WNIOSKI

Największą prędkość opadania łupka w wodzie obserwuje się przy niskich i wysokich wartościach pH. Zatem punkt izoelektryczny (iep) dla łupka występuje przy niskim pH (~3), podczas gdy koagulacja przy wysokim pH zachodzi w punkcie rewersji, powodowanym obniżaniem się ładunku elektrycznego granic fazowej łupek/woda w wyniku wytrącania się wodorotlenków.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

LITERATURA

Boström, M., Deniz, V., Franks, G.V., Ninham, B.W., 2006, *Extended DLVO theory: electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions*, Adv. Colloid Interface Sci, 16;123-126:5-15.

- Drzymała, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław.
- James, R.O., Healy, J., 1972, *Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface, Part II*, *Colloid Interface Sci.*, 40, 53–64.
- Kruszakin, K.B., 2014, *Koagulacja łupka miedziowego, praca dyplomowa inżynierska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Peng, M., Drzymała, J., 2014, *Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych*, w: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 2014, 57-60.
- Sonntag, H., 1982, *Koloidy*, PWN, Warszawa.

SKŁAD ZIARNOWY ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W WYNIKU ROZDRABNIANIA CHEMICZNEGO

Karolina POLESIAK, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ mielenia chemicznego na skład ziarnowy łupka miedzionośnego pochodzącego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. W pierwszej kolejności przeprowadzono mielenie mechaniczne nadawy w laboratoryjnym młynku kulowym, a następnie mielenie chemiczne w obecności kwasu solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) o stężeniach 2 i 3 M. Wykazano, że mielenie chemiczne powoduje minimalne rozdrobnienia łupka miedzionośnego w porównaniu do mielenia mechanicznego, a zastosowane kwasy prowadzą do otrzymania produktów o podobnym składzie ziarnowym.

WPROWADZENIE

W procesie przetwórczym od surowej kopaliny do produktu końcowego bogatego w użyteczny składnik, występuje szereg czynności mechanicznych i technologicznych decydujących o jej przydatności i atrakcyjności przemysłowej. W procesach przerobczych podstawową operacją wykonywaną na surowej kopalinie jest rozdrabnianie. Celem rozdrabniania jest zmniejszenie wielkości ziarn oraz uwolnienie składników użytecznych od skały płonnej (Drzymała, 2009). Rozdrobniony materiał zostaje poddany procesom klasyfikacji, a następnie wzbogacania. Materiał może zostać rozdrobniony na drodze mechanicznej lub chemicznej. W rozdrabnianiu chemicznym następuje zmiana wielkości ziarn oraz składu chemicznego rozdzielanych składników. W zależności od zapotrzebowania rozdrobniony materiał o odpowiednim uziarnieniu można wykorzystać w dalszych procesach przerobczych, hutach, elektrowniach i innych zakładach przemysłowych.

Wzbogacenie rud miedzi z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) uzależnione jest od składu litologicznego. Z uwagi na różnice w budowie mineralogicznej skał, okruszcowaniu, a także wielkości wyprysnięć minerałów miedzi, poszczególne frakcje litologiczne charakteryzują się różnym stopniem wzbogacania (Krawczykowska, 2007; Wieniewski i in., 2010). Ruda piaskowcowa jest najłatwiej wzbogacana. Związane jest to z gromadzeniem się minerałów kruszcowych w spoiwie piaskowca, które uwalniane są podczas mielenia. Pozbawiona jest one niemalże substancji organicznej oraz drobnych wyprysnięć. Największy jej udział stanowią ziarna kwarcu, a w nieco mniejszym stopniu minerały spoiwa ilasto-węglanowego (Zarudzka, 2010). Ruda łupkowa jest najtrudniej wzbogacalna, gdyż zawartość drobnych wyprysnięć minerałów miedzi, a także ilość składników ilasto-organicznych jest największa (Zarudzka, 2010).

Mielenie zaliczane jest do podstawowych operacji technologicznych. Decyduje o przygotowaniu materiału do flotacji, a na jej przebieg wpływa skład litologiczny i ziarnowy nadawy. Mielenie mechaniczne prowadzone jest w młynach kulowych i/lub prętowych do odpowiedniego rozdrobnienia materiału poniżej 0,3 mm. W przypadku mielenia chemicznego

mamy do czynienia z roztwarzaniem lub rozpuszczaniem skały płonnej (Drzymała 2009). Jest to metoda mniej rozpowszechniona, lecz jedna z perspektywicznych w przeróbce trudnych technologicznie surowców (Kocabağ i Smith, 1985; Iwasaki i Prasad, 1989; Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2006). Dlatego w pracy tej zbadano wpływ kwasu siarkowego(VI), azotowego(V) i solnego na zmianę składu ziarnowego łupka miedziowego pochodzącego z rejonu LGOM.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badania dotyczące wpływu mielenia chemicznego na skład ziarnowy dokonano na materiale pochodzącym z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), eksploatowanym przez KGHM Polska Miedź S.A. Do badań użyto łupka z ZG/Rudna. Badany materiał zawierał 6,28% węgla organicznego oraz 9,86% miedzi (Bakalarz, 2012). Skład mineralogiczny łupka przedstawiono w tabeli 1. Największą zawartość stanowią minerały z grupy glinokrzemianów, dolomit oraz kwarc. Głównym minerałem siarczkowym w badanym materiale jest bornit (około 15%), natomiast w mniejszym stopniu chalkopiryt i galena. Pozostałymi minerałami stanowią kalcyt, apatyt i limonit.

Tabela 1
Skład mineralogiczny frakcji łupkowej rudy miedzi użytej do badań (dane Bakalarz, 2012)

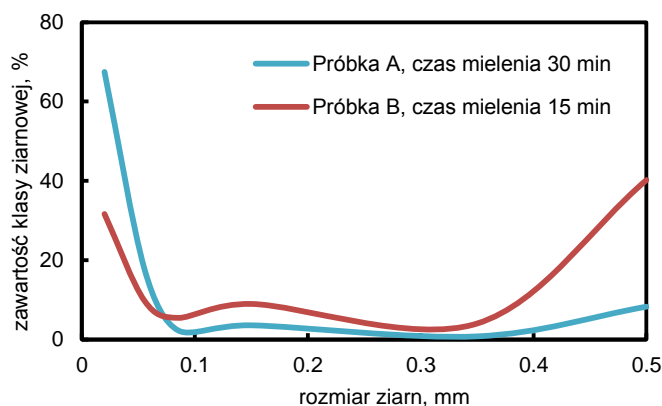
Minerał	Zawartość, %	Zawartość minerałów siarczkowych, %
Bornit	14,80	79,87
Kwarc	10,11	-
Dolomit	7,55	-
Skalenie	6,39	-
Piryt	1,82	9,82
Chalkopiryt	0,89	4,80
Galena	0,48	2,59
Kubanit	0,29	1,57
Sfaleryt	0,16	0,86
chalkozyn+digenit	0,06	0,32
Tennantyt	0,02	0,11
Kowelin	0,01	0,05
inne glinokrzemiany	49,34	-
pozostałe (gł. kalcyt, apatyt, limonit)	8,08	-

Badany materiał w pierwszej kolejności został rozdrobniony w kruszarce stożkowej i podzielony na dwie próbki A i B. W celu poznania składu ziarnowego badanego materiału, nadawy A i B poddano przesianiu ręcznemu na sucho na odpowiednie klasy ziarnowe 6,3-4,0, 4,0-2,0; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,2; 0,2-0,1; 0,1-0,071, -0,071 mm. Następnie materiał poddano mieleniu na mokro (w obecności wody destylowanej) w młynie kulowym przez 30 minut (próba A) i 15 minut (próba B). W kolejnym etapie próbki A i B po mieleniu mechanicznym zostały poddane mieleniu chemicznemu w obecności kwasu solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) w czasie 30 min. W procesie mielenia chemicznego próbki materiału A zastosowano 2 M kwas, natomiast dla próbki B użyto kwasu o stężeniu 3 M. Zarówno po rozdrobnieniu mechanicznym jak i chemicznym materiał suszono w temperaturze 70 °C w celu

określenia wychodu masowego. Zmielony materiał został przesiany na mokro na klasy ziarnowe +0,5, 0,5-0,2, 0,2-0,1, 0,1-0,071, 0,071-0,04 i -0,04 mm

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 1) można zauważyć, że czas mielenia mechanicznego istotnie wpływa na skład ziarnowy badanego materiału. Im dłuższy czas operacji, tym produkt jest bogatszy w bardzo drobne ziarna. Świadczy o tym skład ziarnowy nadawy A, której czas mielenia wynosił 30 min. W produkcie tym dominują ziarna frakcji poniżej 0,1 mm. W przypadku mielenia nadawy próbki B w czasie 15 min otrzymano materiał o wyraźnie większych rozmiarach ziaren. Im dłuższy jest czas mielenia, tym proces prowadzi do jak najdrobniejszego rozdrobnienia materiału, a co za tym idzie uwolnienia minerałów użytecznych.



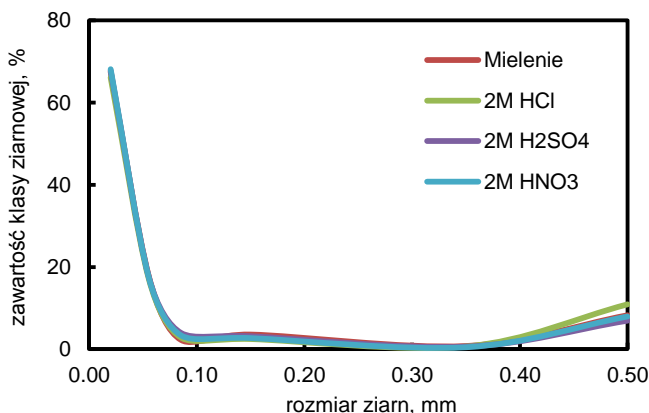
Rysunek 1.

Krzywe składu ziarnowego w formie histogramu dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym

Na rysunku 2. przedstawiono wyniki badań mielenia mechanicznego i chemicznego nadawy A. W celu porównania wpływu różnych kwasów na proces mielenia chemicznego łupka, proces prowadzono w obecności trzech kwasów: kwasu solnego, kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V) o stężeniu 2 M każdy. Na podstawie rys. 1. można zauważyć, że zawartość poszczególnych klas ziarnowych w produktach mielenia mechanicznego i chemicznego jest bardzo podobna niezależnie od zastosowanej metody rozdrabniania i kwasu nieorganicznego. Jedynie przy użyciu 2 M kwasu solnego zawartość ziaren o frakcji od 0,4 do 0,5 mm jest nieco większa niż w pozostałych produktach. Na rysunku 3. przedstawiono te same dane w formie skumulowanej. Można zauważyć, że rodzaj zastosowanego rozdrabniania nie wpływa w znaczącym stopniu na skład ziarnowy badanego materiału. Zarówno przy mieleniu mechanicznym jak i chemicznym d_{80} wynosi 0,06 mm. Podobnie jak na rys. 2. widoczna jest niewielka różnica w składzie ziarnowym łupka miedziowego po roztwarzaniu w 2 M kwasie solnym.

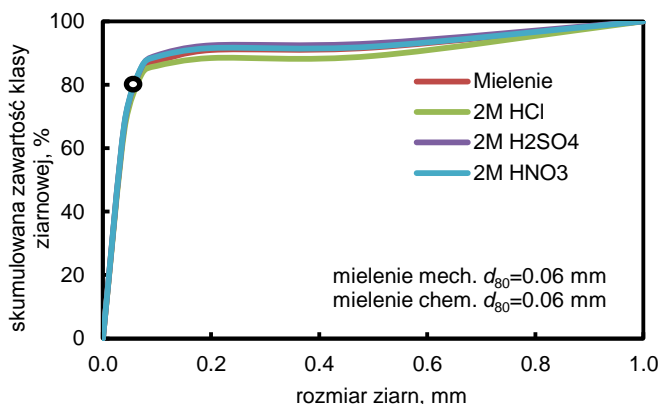
Na rysunku 4. przedstawiono krzywe składu ziarnowego produktów próby B po mieleniu chemicznym i mechanicznym. Skład ziarnowy badanego materiału po mieleniu mechanicznym i chemicznym nie różni się znacząco między sobą pomimo zastosowania wyższego stężenia kwasów nieorganicznych. Zawartość drobnych frakcji jest taka sama. Jedynie przy większych ziarnach widoczne są różnice. Materiał po mieleniu mechanicznym zawiera minimalnie więcej

ziaren frakcji 0,1-0,4 mm, natomiast znacznie mniej ziaren powyżej 0,4 mm od produktów po rozdrabnianiu chemicznym. Tak jak w przypadku mielenia chemicznego nadawy A, kwas siarkowy(VI) i azotowy(V) działają na materiał próbki B w identyczny sposób, a zawartość klas ziarnowych w produkcie jest taka sama. Przy zastosowaniu kwasu solnego zauważalna jest minimalna zmiana składu ziarnowego, zwłaszcza przy rozmiarze ziaren od 0,1 do 0,2 mm. Widoczne jest to również na skumulowanych krzywych składu ziarnowego (rys. 5). Pomimo zastosowania wyższego stężenia, skład ziarnowy badanego materiału po mieleniu chemicznym nie zmienił się w porównaniu do zawartości klas ziarnowych produktu po mieleniu mechanicznym. Podobny rezultat otrzymano przy mieleniu chemicznym materiału próby A przy stężeniu kwasów równym 2 M. Świadczy to o tym, że wzrost stężenia kwasów nieorganicznych nie przyczynia się do głębszego rozdrobnienia materiału. Ich skuteczność (wydajność) rozdrabniania badanego materiału jest bardzo mała. Może to wynikać z obojętności chemicznej struktury tworzącej materiał łupkowy. Prawdopodobnie jeszcze wyższe stężeniach, a także dłuższy czas mielenia chemicznego przyczyniłby się do lepszego rozdrobnienia materiału i uwolnienia minerałów użytecznych.



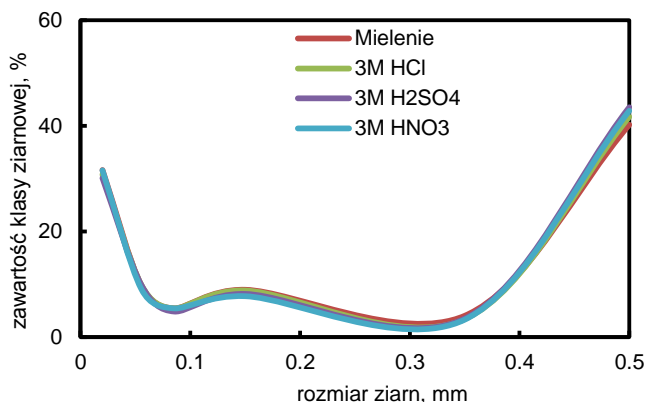
Rysunek 2.

Krzywe składu ziarnowego w formie histogramu dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym



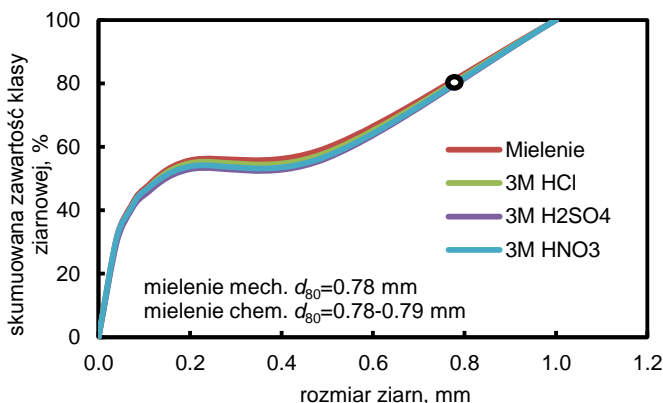
Rysunek 3.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym



Rysunek 4.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki B po mieleniu mechanicznym i chemicznym



Rysunek 5.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki B po mieleniu mechanicznym i chemicznym

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Mielenie mechaniczne znacząco przyczyniło się do zmiany składu ziarnowego nadawy. W przypadku mielenia chemicznego produktów po rozdrabnianiu mechanicznym nie zauważa się zmian w składzie ziarnowym badanego materiału, niezależnie od użytego kwasu.

Mielenie chemiczne za pomocą kwasów solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) o stężeniach 2 i 3 M prowadzi do otrzymania produktów o podobnym składzie ziarnowym. Zawartość bardzo drobnych ziarn jest niemalże identyczna, badane materiały różnią się jedynie dla większych klas ziarnowych. Świadczy to o tym, że kwasy działają odmiennie na większe ziarna. Kwas siarkowy(VI) działa w identyczny sposób jak kwas azotowy(V). Skład ziarnowy produktów po rozdrabnianiu H_2SO_4 i HNO_3 jest niemal taki sam. Wskazuje to na podobne działanie tych związków na badany materiał przy tych samych stężeniach.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że mielenie chemiczne w obecności kwasów HCl , H_2SO_4 i HNO_3 o stężeniach 2 i 3 M nie powoduje zmian składu ziarnowego łupka miedzionośnego i jest mniej efektywne niż mielenie mechaniczne.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Bakalarz, A., 2012, *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji minerałów siarczkowych*, Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw.
- Drzymała, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2, Ofic. Wyd. Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw.
- Iwasaki, I., Prasad, M.S., 1976, *Processing techniques for difficult-to-treat ores by combining chemical metallurgy and mineral processing*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 4(3-4), 241-276.
- Kocobag, D., Smith, M.R., 1985, *The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulphide minerals*, Complex Sulphides processing of Ores, Concentrates and By-Products, The Metallurgical Society, INC., San Diego 1985, pp. 55-77.
- Krawczykowska A., 2007, *Rozpoznawanie obrazów w identyfikacji typów rud i ich właściwości w produktach przeróbki rud miedzi*, Praca doktorska, Kraków.
- Luszczkiewicz, A, Chmielewski T., 2006, *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*, Rudy i Metale Nieżelazne, 51(1), 2-10.
- Wieniewski, A., Skorupska, B., Smieszek, Z., Brodzik, P., Konieczny, A., 2010, *Implementation of fine-screening in preparation of KGHM Polska Miedz S.A. sandstone carbonate copper ore for flotation*, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) 2010, pp. 1385-1392.
- Zarudzka, E., 2010, *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*, Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw.

ROZTWARZANIE ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W KWASACH NIEORGANICZNYCH

Paweł RÓG, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania roztwarzania łupka miedzionośnego w kwasie siarkowym, solnym i azotowym. Największy ubytek masy łupka zaobserwowano dla próbki traktowanej kwasem solnym. Z kolei największy stopień wyługowania miedzi z łupka zaobserwowano dla kwasu azotowego. Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym kwasem do roztwarzania minerałów miedzi obecnych w łupkach pochodzących z Zakładów Górniczych Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) (eksploatowanych przez KGHM Polska Miedź S.A.), gdy do ługowania stosuje się tylko kwas, jest kwas azotowy.

WPROWADZENIE

Występujące w złożach LGOM trzy, litologicznie różniące się frakcje, to jest piaskowcowa, węglanowa i łupkowa, które odznaczają się wyraźną różnicą w składzie chemicznym i mineralnym, zmuszają do stosowania coraz to różniejszych i bardziej skomplikowanych układów wzbogacania rudy LGOM-u (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006). Zwłaszcza frakcja łupkowa stwarza największe problemy w procesach wzbogacania, a w swym składzie mineralogicznym posiada największą ilość miedzi. Stosunek procentowy ilości miedzi rudy łupkowej do węglanowej i piaskowcowej wynosi odpowiedni 17:6:5 (Chodyniecka i in., 1988). Jednym z rozwiązań może być przeróbka chemiczna rudy lub produktów jej wzbogacania, prowadząca do wyługowania składników użytecznych (Wills, 2006). Jako czynnik ługujący stosuje się roztwory wodne, między innymi, kwasów siarkowego, solnego, czy azotowego (Śmieszek, 2002).

Miedź może być ługowana ze wszystkich swoich minerałów. Jednakże najbardziej rozpowszechnione jest ługowanie minerałów tlenkowych. W przypadku minerałów siarczkowych, w procesie ługowania powstają różne produkty przejściowe, na przykład siarka elementarna, które blokują dostęp do powierzchni minerału czynnikiem ługującym (Habashi, 1999). Na świecie w typowym procesie ługowania używa się kwasu siarkowego(VI). Proces ługowania kwasem siarkowym(VI) jest bardziej złożony niż w przypadku rud tlenkowych. Konieczna jest w roztworze obecność jonów żelaza(III), które pełnią rolę utleniacza. Literatura na temat ługowania rud siarczkowych kwasem solnym i azotowym jest również bogata (Habashi, 1999).

Celem tej pracy było zbadanie podatności na ługowanie kwasem siarkowym (H_2SO_4), solnym (HCl) oraz azotowym (HNO_3) łupka miedzionośnego. Podatność ta była charakteryzowana stopniem wyługowania miedzi oraz stopniem ubytku masy ługowanej próbki.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Próbka łupka pobrana została w Kopalni Lubin. Stopień wyługowania miedzi określano za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem tiosiarczynu sodu w obecności jodu. Ubytek

masy ługowanej próbki określano grawimetrycznie. Stosowano stężony kwas azotowy (HNO_3), stężony kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz solny (HCl).

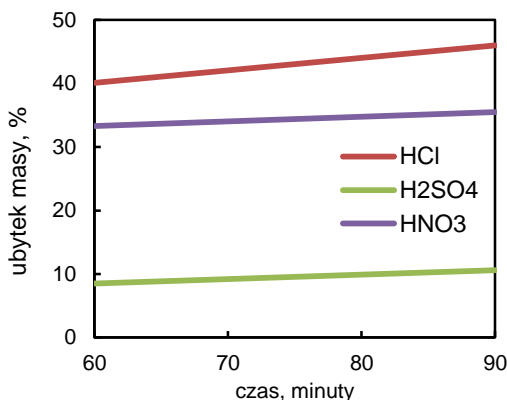
W przeprowadzonym doświadczeniu badano rudę łupkową w postaci mieszaniny wody, kwasu oraz łupka. Przygotowano dziewięć odpowiednich mieszanin. Trzy próbki ługowano kwasem solnym (HCl) przy różnych czasach ługowania (30, 60 i 90 min), kolejne trzy kwasem siarkowym (H_2SO_4), również w takich samych odstępach czasu, oraz kwasem azotowym (HNO_3) z zachowaniem takich samych czasów ługowania. Po procesie ługowania pobierano mieszaninę w ilości 50 cm^3 z każdej próbki. Następnie przesączano roztwory przez sączki i suszono celem zmierzenia masy suchej pozostałości. Był to końcowy produkt, który był podstawą do dalszych obliczeń. W trakcie obliczeń wyszły pewne błędy, które spowodowane mogły być, na przykład, niejednorodnością pobieranej próbki 50 cm^3 z roztworu zawierającego $200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 50 cm^3 kwasu oraz 50 g próbki. Wyniki te dotyczyły zwłaszcza czasów ługowania wynoszących 30 minut. Można przypuszczać, że w trakcie pobierania próbki łupek sedimentował, a nieprawidłowy charakter pobierania materiału skutkowało pobieraniem roztworu o większej ilości części stałych. Wykazano, że największy ubytek masy w każdej próbce był po czasie ługowania wynoszącym 90 minut. Można stwierdzić, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy czasem ługowania a procentowym stopniem ubytku masy.

WYNIKI ORAZ ICH DYSKUSJA

Ubytek masy dla 50 cm^3 zawiesiny łupka ługowanego kwasem solnym przedstawiono dla przykładu w tabeli 1., a dla trzech badanych kwasów na rys. 1.

Tabela 1.
Ubytek masy dla 50 cm^3 zawiesiny łupka ługowanego kwasem solnym

czas ługowania (min)	masa roztworu (g)	masa łupka (g)	masa suchej pozostałości (g)	ubytek masy (g)	ubytek masy (%)
60	57,46	9,3	5,5	3,8	40,1
90	57,46	9,3	5,0	4,3	46,0

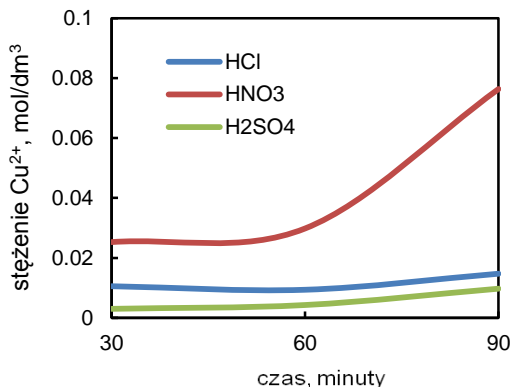


Rysunek 1.
Ubytek masy łupka w wyniku ługowania kwasem nieorganicznym

Z rysunku 1. wynika, że największy ubytek masy obserwuje się dla kompleksującego jony metali kwasu solnego, a najmniejszy dla kwasu siarkowego, który bez utleniaczy słabo roztwarza siarczki, a także wytwarza gips.

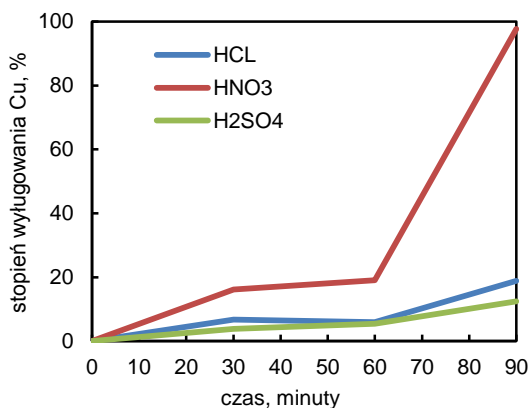
Wpływ rodzaju kwasu na zawartość miedzi w ługowanych roztworach (rys. 2) oraz na stopień wylugowania miedzi (zakładając, że łupek zawierał 2% Cu) podano na rys. 3.

Z rysunku 2. wynika, że stężenie molowe jonów miedzi w roztworze jest najwyższe dla próbki łupka ługowanego kwasem azotowym. Zauważalna jest tendencja do szybkiego wzrostu stężenia tych jonów po czasie 60 minut. W roztworach z użyciem kwasu solnego i siarkowego wzrost stężenia jonów miedzi jest nieznaczny. To, że kwas azotowy jest najefektywniejszym czynnikiem ługującym łupek jest także widoczne na rys. 3.



Rysunek 2.

Zależność molowego stężenia jonów Cu²⁺ w roztworze od czasu ługowania



Rysunek 3.

Stopień wylugowania miedzi (zakładając, że łupek zawierał 2% Cu)

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badanie podatności łupka miedzionośnego na działanie kwasów, w oparciu o suchą pozostałość po ługowaniu wykazało, że łupek najmniej odporny jest na działanie kwasu solnego. Procentowy ubytek masy roztworu był największy po czasie ługowania 90 minut i wyniósł 46%. Największą odpornością wykazał się łupek na działanie kwasu siarkowego H₂SO₄ (jest to kwas nieutleniający, który nie rozpuszcza siareczków). Ubytek masy po czasie ługowania 60 minut wyniósł zaledwie 8,5%, a po 90 minutach 10,6%, przy czym wynik

ługownia kwasem siarkowym może być niemiarodajny, gdyż w procesie wylugowały się węglany wapnia oraz magnezu i powstawał gips. W każdym przypadku zastosowanego kwasu odporność łupka spada wraz z czasem ługowania.

Oznaczenie odporności łupka miedzionośnego na działanie kwasów, w oparciu o stopień wylugowanej miedzi wykazuje, że łupki miedzionośne są najmniej odporne na działanie kwasu azotowego. Dla każdego czasu ługowania, procentowy stopień wylugowania miedzi był najwyższy. Po czasie 90 minut wylugowało się niemal 100% miedzi (97,75%). Największą odpornością łupka wykazał się na działanie kwasu siarkowego, gdyż w każdym czasie ługowania procentowy stopień wylugowania miedzi był najmniejszy. Po czasie ługowania 90 minut wylugowało się jedynie 12,5% miedzi.

Zatem z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym kwasem do otrzymywania miedzi z łupka, gdy do ługowania stosuje się tylko kwas, jest kwas azotowy.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Chodyniecka, L., Gabzdyl, W., Kapuściński, T., 1988, *Mineralogia i Petrografia dla górników*, Śląskie Wydawnictwo techniczne, Katowice.
- Habashi, F., 1999, *A Textbook of Hydrometallurgy*, 2nd edition (Second ed). Quebec City, Canada. Métallurgie Extractive Québec, 1999
- Łuszczkiewicz, A., Wieniewski, A., 2006. Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym, *Górnictwo i Geoinżynieria*.
- Łuszczkiewicz, A., Wieniewski, A., 2006, *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 30, Zeszyt 3/1, 181-196.
- Róg, P., 2014, *Badanie odporności łupków miedziowych na działanie kwasów, praca dyplomowa inżynierska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Śmieszek, Z., Wieniewski, A., Cichy, K., Kubacz, N., Łuszczkiewicz, A., Chmielewski, T., Muszer, A., 2002, *Opracowanie koncepcji technologii wzbogacania rud , z wykorzystaniem metod chemiczno-flotacyjnych dla rejonu ZWR Polkowice*, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.
- Wills, A., 2006, *Mineral processing technology*, Seventh edition, Napier – Munn T.J. (Ed), Butterworth – Heinemann – Elsevier.

ROZPAD ŁUPKA MIEDZIOWEGO POD WPŁYWEM CIECZY ORGANICZNYCH

Weronika KARZMARZ, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano oddziaływanie łupka miedziowego z tetraliną, pirydyną oraz toluenem i określono stopień wyekstrahowania oraz rozpadu łupka za pomocą analizy składu ziarnowego. Po kolorze ekstraktów, suchej pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika oraz składzie ziarnowym łupka po ekstrakcji stwierdzono, że cieczą o największej sile destrukcji jest pirydyna, potem tetralina, a na końcu toluen.

WPROWADZENIE

Ruda miedzi Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego to jedno z głównych bogactw naturalnych Polski. Ruda składa się z trzech warstw litologicznych określanych jako piaskowiec, łupek i dolomit. Na szczególną uwagę zasługuje frakcja łupkowa z powodu wyraźnie podwyższonej zawartości miedzi i innych cennych pierwiastków, zwłaszcza Ag, Ni, Co, Zn, Pb, V, Mo. Frakcja łupkowa uważana jest za najcenniejszą spośród warstw litologicznych tworzących złożę (Chmielewski, 2007), a jednocześnie sprawia ona problemy w przeróbce rudy. Trudności zaczynają się na etapie mielenia, ponieważ trudno uwolnić jest z łupka minerały zawierające cenne metale. Ponadto obserwuje się ograniczenie selektywności flotacji z powodu wzrostów minerałów użytecznych łupka ze skałą płoną (Łuszczkiewicz i inni, 2006). Łupek także powoduje częściową odporność rudy na działanie silnych kwasów i zasad nieorganicznych. Problematiczne jest także bioługowanie, gdyż bakterie mogące zniszczyć strukturę łupka są nieprzyjazne dla człowieka.

Łupek miedzionośny składa się z czterech składników petrograficznych, to jest minerałów ilastych (około 45%), węglanów, głównie dolomitu (około 40%), substancji organicznej (około 6,9%) oraz kwarcu (3,5%) (Krawczykowska, 2007). Łupek miedzionośny tworzą dwie główne odmiany: ilasto-dolomityczna i ilasto-organiczna. Odmiana ilasto-organiczna często zawiera znaczne ilości drobnego kwarcu. Łupek jest bogaty w miedź, a także srebro. Substancja organiczna sięga 30% wagowych, tworząc matrycę złożoną z mikronowych i submikronowych przerostów grafit-illit oraz grafit-montmorillonit (Kucha, 2007)

Substancje organiczne zawarte w węglu i łupkach oddziałują z substancjami organicznymi. Berkowitz (1979) sugeruje, że skuteczność rozpuszczalnika substancji węglowej może być związana z występowaniem w charakterze donora elektronów, cząsteczek zawierających azot lub tlen. Ma to wielkie znaczenie, ponieważ jest to właściwość odpowiedzialna za tworzenie się związków kompleksowych między cząsteczkami węgla i cząsteczkami rozpuszczalnika. Niektóre mieszaniny rozpuszczalników posiadają znacznie większą siłę działania niż rozpuszczalnik stosowany oddzielnie (Berkowitz, 1979). Inne rozpuszczalniki, w tym metanol, powodują pęcznienie substancji węglowych (Schuyer i Van Krevelen, 1959).

Według Malewskiego (2008) technologia przeróbki, zaprojektowana jeszcze w latach 60., nie jest w stanie sprostać przerabianym obecnie rudom w warunkach KGHM Polska Miedź S.A. Z roku na rok konieczne jest przerabianie coraz uboższych złóż, co dodatkowo zwiększa koszty przerobu. Zwiększa się także udział frakcji łupkowej. Dlatego niezbędnym jest poszukiwanie rozwiązań wspomagających obecną przeróbkę lub wprowadzenie całkowicie innowacyjnych rozwiązań. Jedną z metod może być wstępne roztwarzanie frakcji łupkowej za pomocą reagentów chemicznych. Wstępne roztworzenie zapewniłoby uwolnienie minerałów metalonośnych z ich zrostów bez kosztownych procesów domielenia. Po takim zabiegu frakcja łupkowa mogłaby być flotowana lub przerabiana za pomocą procesów hydrometalurgicznych. Dlatego celem pracy było poszukiwanie reagentów chemicznych, które byłyby w stanie zniszczyć strukturę łupka miedziowego. W pracy użyto trzech cieczy organicznych to jest tetralinę, pirydynę oraz toluen, ze względu na ich zdolność do rozpuszczania związków organicznych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedziowego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Do roztworzenia łupka miedziowego użyto tetraliny, pirydyny i toluenu, które zakupiono w POCh S.A.

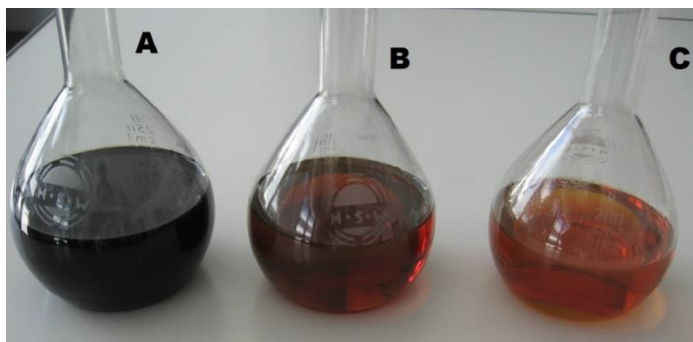
Do ekstrakcji użyto aparatu Soxhleta. Ekstrakcji poddano próbki łupka miedziowego o masie 17,494 g i uziarnieniu $-100+71 \mu\text{m}$. Naważkę umieszczono w gilzie, po czym ponownie ją zważono również z dokładnością do trzech miejsc po przecinku. Gilzę wypełnioną łupkiem umieszczano w nasadce aparatu Soxhleta. Następnie odmierzone 300 cm^3 tetraliny o czystości 97% i wlewano ją do kolby podłączonej do chłodnicy zwrotnej. Kolbę wypełnioną tetraliną ogrzewano przy użyciu kosza grzewczego do temperatury wrzenia tetraliny (207°C). Skroplona tetralina w kontakcie z łupkiem zabarwiła się na żółto, co przedstawia rys. 1. Łączny czas ekstrakcji wyniósł 12 godzin, podczas których doszło do 23 zawrotów rozpuszczalnika. Po zakończonym procesie gilzę wypełnioną łupkiem miedziowym umieszczono w suszarce. Próbkę suszono przez 48 godzin w temperaturze 150°C . W ekstrakcie oznaczano suchą pozostałość przez suszenie przez 48 godzin w temperaturze 150°C . Podobne eksperymenty przeprowadzono dla pirydyny i toluenu (Karczmarz, 2013).

WYNIKÓW BADAŃ

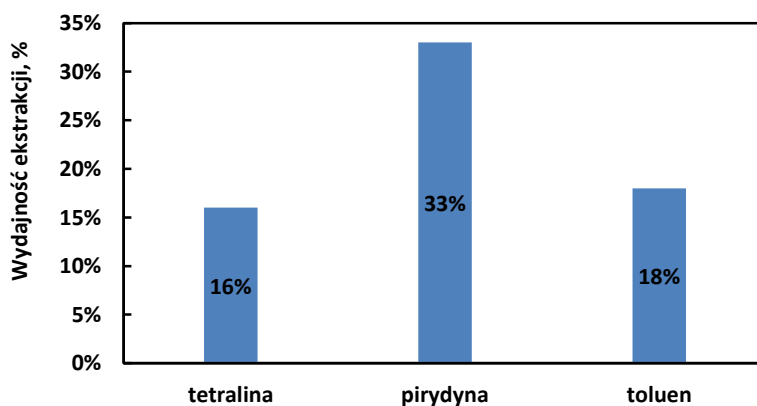
W wyniku ekstrakcji łupka miedziowego cieczami organicznymi roztwory zabarwiły się (rys. 1). Najintensywniejszą barwę roztworu otrzymano dla kolejno pirydyny, tetraliny oraz toluenu. Jest to zgodne z ilością suchej pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika, którą pokazano na rys. 2.

W wyniku działania rozpuszczalników organicznych następował częściowy rozpad struktury łupka i zmiana jego składu ziarnowego. Badaniom poddano frakcję łupka o wymiarze ziarn $-100+71 \mu\text{m}$ a skład ziarnowy łupka po ekstrakcji cieczami organicznymi określano stosując sита laboratoryjne o rozmiarach oczek 71, 63, 56, 40 oraz $32 \mu\text{m}$. Skład ziarnowy łupka po ekstrakcji pokazano na rys. 3.

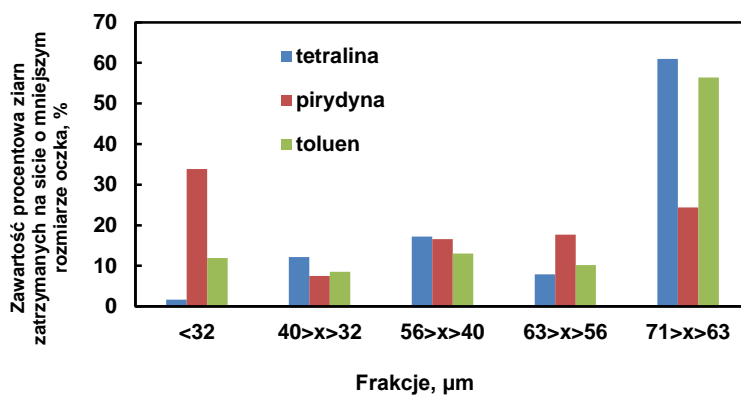
Z rysunku 3. wynika, że największą destrukcję struktury badanego łupka otrzymuje się w wyniku działania pirydyny, potem tetraliny, a na końcu toluenu.



Rysunek 1.
Ekstrakty z pirydyną (A), tetraliną (B) oraz toluenem (C)



Rysunek 2.
Wydajność ekstrakcji w postaci suchej pozostałości po odparowaniu cieczy organicznej z ekstraktu



Rysunek 3.
Udział poszczególnych frakcji dla próbek rozdzielonych po ekstrakcji z tetraliną, pirydyną i toluenem

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badano możliwość niszczenia struktury łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM za pomocą rozpuszczalników organicznych stosując tetralinę, pirydynę oraz toluen. Po kolorze ekstraktów, suchej pozostałości pod odparowaniem rozpuszczalnika oraz składzie ziarnowym łupka po ekstrakcji stwierdzono, że cieczą o największej sile destrukcji jest pirydyna, potem tetralina, a na końcu toluen. Po zważeniu próbki po ekstrakcji tetraliną jej masa była większa niż próbki przed ekstrakcją, co może świadczyć o wnikanii tetraliny w strukturę łupka.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Berkowitz, N., 1979, *An introduction to coal technology*. London: Academic Press.
- Chmielewski, T., 2007, *Atmosferyczne ługowanie półproduktu łupkowego jako alternatywa zmian technologicznych w ZWR Lubin*. Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny. Zakład Metalurgii Chemicznej.
- Karczmarz W., 2013. *Oddziaływanie łupka miedziośnego z reagentami chemicznym, praca dyplomowa magisterska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Krawczykowska, A., 2007, *Rozpoznawanie obrazów w identyfikacji typów rud i ich właściwości w produktach przeróbki rud miedzi*. Kraków: Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie.
- Kucha, H., 2007, *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, strony 77-94.
- Łuszczkiewicz, A., Drzymała, J., Konopacka, Ż., 2006, *Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi*. KGHM Cuprum, strony 29-47.
- Małewski, J., 2008, *Spoleczne i technologiczne aspekty racjonalnej gospodarki złożem na przykładzie górnictwa rud miedzi*. WUG, strony 3-9.
- Schuyer, J., Van Krevelen, D., 1959, *Węgiel. Chemia węgla i jego struktura*. Warszawa: PWN.

ODZIAŁYWANIE ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO Z CIECZĄ JONOWĄ

Katarzyna KAĆKA, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano oddziaływania łupka miedzionośnego z cieczą jonową o nazwie 1-butylo-3-metylo-imidazolowy trifluorometanosulfonian pod kątem penetracji oraz rozpadu ziarn łupka pod jej wpływem. Stwierdzono, że badana ciecz rozplywa się na powierzchni łupka, co oznacza jej zdolność do penetracji łupka, ale nie zaobserwowano rozpadu ziarn łupka pod jej wpływem.

WPROWADZENIE

Łupki miedzionośne występujące w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym składają się z minerałów ilastych (~45%), węglanów (zwłaszcza dolomit, ~40%), substancji organicznej ~6,9% oraz kwarcu (~3%) (Spalińska i inni, 2008). Tworzą one, obok frakcji węglanowej i piaskowcowej, rudę przerabianą przez KGHM Polska Miedź S.A. dla odzysku szeregu pierwiastków, zwłaszcza miedzi, srebra i siarki w postaci kwasu siarkowego. Łupki zawarte w rudzie zawierają podwyższone koncentracje różnych pierwiastków (tabela 1).

Tabela 1.
Koncentracja miedzi oraz innych pierwiastków frakcji łupkowej w porównaniu z innymi frakcjami występującymi w LGOM (Spalińska i inni, 2008)

Pierwiastek	Frakcja piaskowcowa, %	Frakcja łupkowa, %	Frakcja węglanowa, %
Cu	1,58	5,45	1,82
Pb	0,01	0,67	0,11
Zn	0,02	0,02	0,04
Ag	0,0080	0,0134	0,0048
Co	0,0054	0,0156	0,0028
Ni	0,0029	0,0164	0,0038

Problemem frakcji łupkowej jest jej drobne zmineralizowanie składnikami użytecznymi, dlatego przerób frakcji łupkowej jest bardzo trudny. Rozwiązaniem może być opracowanie odpowiednich metod wydzielania łupka z rudy, jego głębokiego rozdrobnienia oraz użycie specjalnych metod przerobu. Dla zrealizowania tego celu konieczne jest poszukiwanie odpowiednich metod przerobu łupka i inne działania innowacyjne oraz modernizacyjne (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006). Dlatego sięgnięto do cieczy jonowych, które mają bardzo dużo zastosowań, w tym jako potencjalny czynnik do ługowania bądź rozdrabniania łupka miedziowego.

Woda jest cieczą niejonową polarną, podczas gdy ciecz jonowa zawiera kation i anion. Obecnie najczęściej wykorzystywane są ciecze jonowe z kationami: amoniowym,

pirydynowym, fosfonowym i imidazoliowym. Jon ujemny, czyli anion w cieczy jonowej, może być organiczny (salicylany, mleczały, grupa sacharynianowa, tiazolany, benzoesany) oraz nieorganiczny (aniony fluoru, chloru, bromu, jodu, azotany, siarczany i jony kompleksowe) (Pernak, 2011).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do badań użyto 1-butylo-3-metylo-imidazoliowy trifluorometanosulfonian jako ciecz jonowej (rys. 1).



Rysunek 1.

Wzór strukturalny 1-butylo-3-metylo-imidazolo trifluorometanosulfonianu

Użyta ciecz jonowa, zgodnie z jej kartą charakterystyki, ma żółty kolor, jej gęstość wynosi $1,29 \text{ g/cm}^3$ i nie ma ona specyficznego zapachu.

Łupek miedzionośny poddano rozdrabnianiu mechanicznemu w moździerz. Tak uzyskany materiał poddano przesiewaniu, a do dalszych badań użyto frakcji 1–2 mm. Próbkę łupka umieszczono na szkiełku zegarkowym i zalano $0,2 \text{ cm}^3$ cieczy jonowej. Przebieg reakcji łupka z cieczą jonową obserwowano pod mikroskopem przez tydzień. Widok próbki łupka i cieczy jonowej po tygodniu kontaktu przedstawiono na rys. 2.

Kąt zwilżania łupka, węgla kamiennego oraz brunatnego badano metodą siedzącej kropli wody lub cieczy jonowej na wypolerowanych powierzchniach badanych substancji.



Rysunek 2.

Łupek miedzionośny po tygodniu od zakroplenia (próbka 1)

DYSKUSJA WYNIKÓW

Z obserwacji (rys. 2), a także w oparciu o badanie składu ziarnowego określanego przez przesiewanie (Kącka, 2013) wykazano, że badany łupek nie ulegał reakcji z cieczą jonową,

oraz że nie następowała jego destrukcja. Z tego powodu poddano go analizie zwilżania wodą oraz badaną cieczą jonową. W tabeli 2. pokazano, że badany łupek był całkowicie zwilżany badaną cieczą jonową (1°), podczas gdy jego zwilżalność wodą wynosiła 42° , co jest zgodne z danymi innych badaczy (Bednarek i Kowalczyk, 2014). Dla porównania, w tabeli 2. pokazano także wyniki pomiaru kąta zwilżania dla węgla kamiennego oraz brunatnego.

Tabela 2.
Wyniki pomiarów kąta zwilżania dla badanych substancji

Substancja	Kąt zwilżania cieczą jonową, stopni	Kąt zwilżania wodą, stopni
łupek miedzionośny	1	42
węgiel kamienny	2	35
węgiel brunatny	2	15

PODSUMOWANIE

W pracy podjęto próbę chemicznego rozdrabniania oraz ługowania łupka miedzionośnego za pomocą cieczy jonowej. Stwierdzono, że łupek jest interny w stosunku do badanej cieczy mimo, że jest on dobrze nią zwilżany, podczas gdy jego hydrofobowość, mierzona za pomocą kąta zwilżania w obecności wody wynosi 42° . Podobne zachowywały się węgiel kamienny i brunatny, szerzej badane w pracy Kąckiej (2013).

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

LITERATURA

- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 2014, 51-55.
- Kącka K., 2013, *Wstępne próby chemicznego rozdrabniania łupkowej rudy miedzi*, praca dyplomowa magisterska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Łuszczkiewicz, A., Wieniewski A., 2006, *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym*, Górnictwo i Geoinżynieria, Zeszyt 3/1, 181 – 196.
- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. 2011. *Ionic liquids with herbicidal anions*. Tetrahedron 67 (26): 4838–4844.
- Spalińska, B., Stec. R., Sztaba. K., 1996, *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.. część IV, Praca zbiorowa pod redakcją Grotowski, A., Sztaba, K., Wyd. CBPM Cuprum, Spółka z o. o., Wrocław, Lubin, 640 – 642.

KĄT ZWILŻANIA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W OBECNOŚCI WYBRANYCH SPIENIACZY

Patrycja BEDNAREK, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy określono wpływ różnych reagentów chemicznych na kąt zwilżania łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (O/ZG Rudna), eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. ZA pomocą metody siedzącej kropli wyznaczono wartości postępującego i cofającego kąta zwilżania. Dla łupka miedzionośnego wartości postępującego i cofającego kąta zwilżania w obecności wody destylowanej wynoszą odpowiednio 43° i 24° . Wykazano, że wraz ze stężeniem badanych reagentów chemicznych (MIBC, C_4E_2 , n-oktanol) nie ulega zmianie hydrofobowość łupka, dlatego w procesie flotacji odczynniki te mogą pełnić jedynie funkcję spieniaczy.

WPROWADZENIE

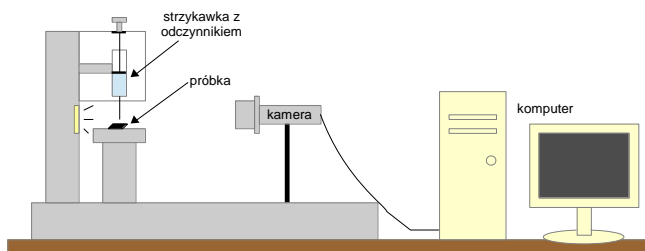
Flotacja, jako metoda separacji, umożliwia rozdział wielu substancji mineralnych. Bardzo ważną rolę w procesie flotacji ogrywiają odczynniki flotacyjne, cechy materiałowe separowanej substancji, urządzenia flotacyjne oraz sposób prowadzenia procesu (Drzymała, 2009). W procesie flotacji główną cechą separowanego materiału jest jego hydrofobowość, czyli zdolność zwilżania przez wodę. Niestety większość substancji mineralnych ulega całkowitemu zwilżeniu, czyli są hydrofilowe. Substancje hydrofilowe nie są zdolne do utworzenia kontaktu na granicy faz ciało stałe-ciecz-gaz. W chwili zderzenia takiego ciała z pęcherzykiem gazowym w środowisku wodnym, jego cofający kąt zwilżania jest zerowy. Dopiero niezerowy cofający kąt zwilżania daje możliwość utworzenia stabilnego agregatu ziarno-pęcherzyk gazowy (Kowalczuk et al., 2011). W celu zmiany kąta zwilżania substancji naturalnie hydrofilowych lub słabo hydrofobowych używa się odpowiednich reagentów chemicznych. Jedną z grup odczynników flotacyjnych stosowanych do modyfikacji hydrofobowości są kolektory, do których należą alkohole (Bulatovic, 2007). Alkohole są również stosowane jako spieniacze flotacyjne, których zadaniem jest zdyspergowanie pęcherzyków gazowych, utworzenie stabilnej piany oraz podniesienie skuteczności procesu flotacji. Z tego wynika, że alkohole mogą pełnić podwójną rolę: jako odczynniki spieniające i kolektory, czyli zmieniające właściwości powierzchniowe ciał stałych. Aby sprawdzić wpływ alkoholi na właściwości powierzchniowe ciał stałych, w pracy tej wykonane zostały pomiary kąta zwilżania łupka miedzionośnego w obecności trzech wybranych odczynników o różnych stężeniach. Jako metodę pomiarową przyjęto metodę siedzącej kropli, która jest jedną z najprostszych i najczęściej stosowanych metod do określenia hydrofobowości ciał stałych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W pracy przeprowadzono badania wpływu typu i stężenia wybranych reagentów chemicznych na pomiar kąta zwilżania łupka miedzionośnego pochodzącego z Zakładów Górniczych Rudna KGHM Polska Miedź S.A. Doświadczenia przeprowadzono przy użyciu

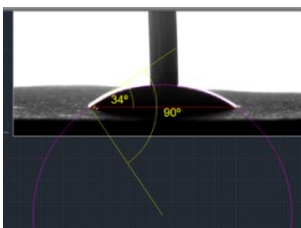
wody destylowanej i trzech reagentów chemicznych metyloizobutylokarbinolu (MIBC), eteru butylowego glikolu dietylenowego (C_4E_2) oraz n-oktanolu. Powierzchnię łupka miedzionośnego poddano obróbce za pomocą papieru ściernego o ziarnistości 2500. Proces szlifowania powierzchni prowadzono na mokro.

Dla każdego stężenia wszystkich trzech odczynników zmierzono postępujące i cofające kąty zwilżenia łupka miedzionośnego. W celu otrzymania wiarygodnych wyników, każdy eksperyment powtórzono 15 razy. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 1. Na statywie została umieszczona strzykawka o pojemności 2 cm^3 z badanym odczynnikiem. Igła, przez którą wypuszczano kroplę, miała wewnętrzną średnicę $0,5\text{ mm}$. Eksperyment był rejestrowany za pomocą kamery CCD podłączonej do komputera. Rzeczywisty obraz był odtwarzany w programie ImageXP, za pomocą którego robiono zdjęcia kroplom posadzonym na próbce łupka miedzionośnego. Następnie zdjęcia wczytywano do programu AutoCAD, w którym wyznaczono wartości kątów zwilżenia. Na wstępie ustalano bazę kropli poprzez połączenie dwóch punktów styku trzech faz. W drugiej kolejności do zarysu kropli dopasowywano okrąg. Od środka okręgu prowadzono promień do punktu styku trzech faz (lewego lub prawego, w zależności z której strony kropli był mierzony kąt zwilżania). Na koniec z punktu styku trzech faz rysowano styczną do zarysu kropli (pod kątem 90° do promienia). Ta styczna z linią podstawy kropli tworzyła poszukiwany kąt zwilżania (rys. 2).



Rysunek 1

Schemat urządzeń do pomiaru kąta zwilżenia metodą siedzącej kropli (Bednarek, 2014)

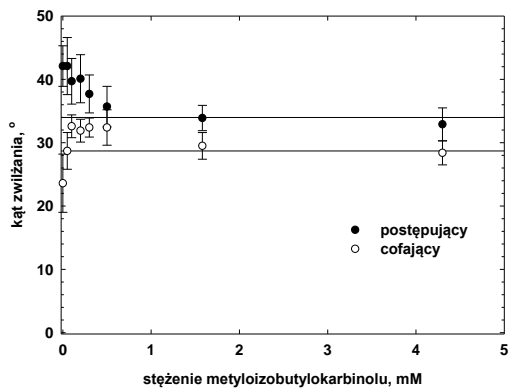


Rysunek 2

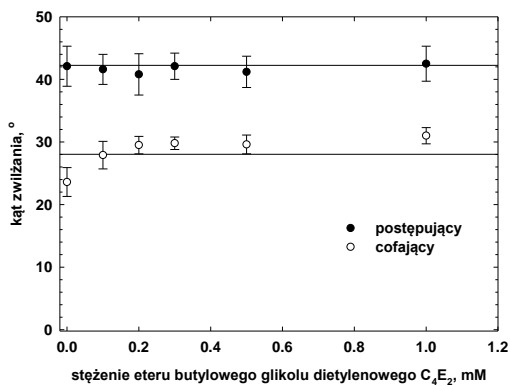
Przykład graficznego wyznaczenia postępującego kąta zwilżania

WYNIKI BADAŃ

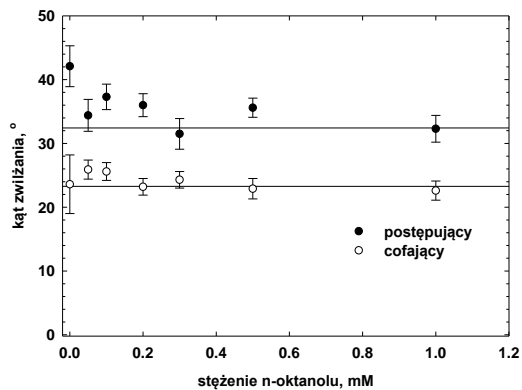
Średnią wartość kątów zwilżenia postępującego i cofającego w obecności różnych odczynników i ich stężeń wyznaczono na podstawie średniej arytmetycznej. Wartości kątów przedstawiono na rys. 3-5, jako wykresy zależności kąta zwilżenia od stężenia badanych reagentów chemicznych. Kąty zwilżenia łupka dla wody destylowanej oznaczono jako stężenie początkowe. Postępujący i cofający kąt zwilżenia łupka miedzionośnego w wodzie wynosi odpowiednio 43° i 24° .



Rysunek 3
Wykres zależności kąta zwilżania od stężenia MIBC



Rysunek 4
Wykres zależności kąta zwilżania od stężenia C₄E₂



Rysunek 5
Wykres zależności kąta zwilżania od stężenia n-oktanolu

Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że w obecności każdego z trzech badanych odczynników (MIBC, C_4E_2 , n-oktanol) wartości postępujących i cofających kątów zwilżania zmieniają się nieznacznie. Z rysunku 3. można zaobserwować, że użycie niewielkiej ilości MIBC powoduje spadek postępującego kąta zwilżania i jednocześnie wzrost cofającego kąta zwilżania. Początkowa duża różnica pomiędzy postępującym (43°) i cofającym kątem (24°), która wynosiła 19° , zmniejszyła się wraz z dodaniem MIBC, osiągając już niemal stałą wartość 4° powyżej stężenia $0,5 \text{ mmol/dm}^3$. Wartości postępującego i cofającego kąta zwilżania łupka w obecności MIBC o stężeniu $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ wynoszą odpowiednio 36° i 32° . Dalsze zwiększanie stężenia odczynnika praktycznie nie zmieniło wartości kątów zwilżania.

Na rysunku 4. przedstawiono wpływ C_4E_2 na kąt zwilżania łupka. Można zauważyć, że pomimo wzrostu stężenia odczynnika, postępujący kąt zwilżania utrzymuje się na stałym poziomie $41-42^\circ$, natomiast przy zmianie stężenia widoczny jest wzrost cofającego kąta zwilżania z 24° do wartości około 30° . Różnica pomiędzy postępującym i cofającym kątem zwilżania z wartości 19° maleje do 11° dla $0,5 \text{ mmol/dm}^3$, powyżej tego stężenia również utrzymuje taką samą wartość (11°). Dla stężenia $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ C_4E_2 wartości postępującego i cofającego kąta zwilżania wynoszą 41° i 30° . Kolejne dodawanie odczynnika w nieznacznym stopniu wpłynęło na wzrost wartości kątów zwilżania (oba kąty zwiększyły swoją wartość o 1°). Tak niewielka zmiana wartości obu kątów mieści się w granicy błędu.

Dla n-oktanolu (rys. 5.4) postępujący kąt zwilżania maleje wraz ze stężeniem odczynnika, natomiast kąt cofający pozostaje praktycznie bez zmian, z wartości 26° jaką osiągnął przy pierwszym stężeniu $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ spada do 23° przy stężeniu $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ i utrzymuje się dla wyższych stężeń. Początkowa duża różnica pomiędzy postępującym i cofającym kątem zwilżania, wynosząca 19° , zmniejszyła się do 10° dla stężenia $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ i pozostaje niezmienną dla wyższych stężeń. Wartości postępującego i cofającego kąta zwilżania dla tego stężenia wynoszą odpowiednio 33° i 23° .

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Metyloizobutylokarbinol (MIBC) jest dobrze znanym i stosowanym odczynnikiem w przemyśle jako speniacz. Zmiany wartości kątów zwilżania postępującego i cofającego, w obecności MIBC mogą sugerować, że w pewnym stopniu wpływa on na energię powierzchniową łupka. Według Drzymały (2009) MIBC jako alkohol, zalicza się do grupy zbieraczy niepolarnych. Jednak przedstawione wyniki wskazują, że nie podnosi on hydrofobowości łupka miedzionośnego co oznacza, że nie pełni roli kolektora, a jedynie speniacza w procesie flotacji.

Eter butylowy glikolu dietylenowego (C_4E_2) tworzy kąty zwilżania na łupku miedzionośnym, jednak zmierzone wartości zmieniają się nieznacznie. W przypadku tego odczynnika nie można go zaliczyć do grupy zbieraczy. Flotacja łupka miedzionośnego z jego udziałem jest możliwa, ale tylko w roli speniacza. Jak pokazał w swojej pracy Kowalczyk wraz z współpracownikami (2014) etery glikoli polietylenowych mogą być użyte do flotacji polskich rud miedzi bez obecności kolektora. Uzysk łupka miedzionośnego z takiej operacji mieścił się w przedziale od około 30 do 50% (dla stężenia $0,136 \text{ mmol/dm}^3$).

Również w przypadku n-oktanolu można stwierdzić, że kąty zwilżania nie ulegają zmianie dla wyższych stężeń odczynnika. Brak wpływu obecności n-oktanolu na wartości kątów zwilżania prawdopodobnie ma związek z jego bardzo słabą rozpuszczalnością w wodzie. Podobne zjawisko miało miejsce w pracy Kowalczyka i współpracowników (2014), gdzie badano wpływ alkoholi alifatycznych (1-heksanolu, 1-nonanolu, 1-undekanolu) jako speniaczy na flotację łupka miedzionośnego. Uzysk łupka w obecności tych odczynników nie przekroczył nawet 20%.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- Bednarek, P., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności różnych reagentów chemicznych, praca inżynierska*, opiekun P.B. Kowalczyk, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Bulatovic, S. M., 2007, *Handbook of flotation reagents*, Elsevier Science & Technology Books.
- Drzymała, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław.
- Kowalczyk, P.B., Sahbaz, O., Drzymała, J., 2011, *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng. 24(8), 766–771.
- Kowalczyk, P., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymała, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 50(2), 2014, 835–840.

DZETA POTENCJAŁ ŁUPKA MIEDZIOWEGO W WODZIE ORAZ W WODNYCH ROZTWORACH SPIENIACZY FLOTACYJNYCH

Mengsu PENG, Jan DRZYMAŁA

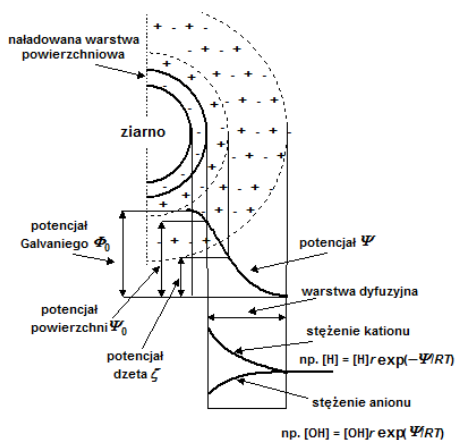
Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy ustalono, że punkt izoelektryczny (iep) badanego łupka miedzionośnego pochodzącego z O/ZR Rudna KGHM Polska Miedź S.A. wynosi na skali pH około 3,5. Wartość ta współgra z danymi dotyczącymi koagulacji i prędkości opadania ziarn łupka w wodzie oraz danymi literaturowymi dla innych łupków. Wartość iep przy pH = 3,5 łupka wskazuje, że ma on podobne właściwości jak kwarc oraz substancja węglowa. Nie obserwuje się znacznego wpływu potencjału dzeta dolomitu na potencjał dzeta łupka. Obecność spieniacza tylko nieznacznie wpływa na przebieg potencjału dzeta jak i iep łupka.

WPROWADZENIE

Zachowanie się ziarn w procesach mineralurgicznych zależy od wielu parametrów, w tym od właściwości granicy fazowej woda/powierzchnia ziarna. Jednym z takich parametrów jest dzeta potencjał. Jest to spadek potencjału elektrycznego pomiędzy płaszczyzną znajdującą się w pewnym oddaleniu od powierzchni ziarna a głębią roztworu wodnego i wynika on z budowy elektrycznej warstwy podwójnej utworzonej między ziarnem a roztworem (rys. 1). Płaszczyzna ta nazywa się płaszczyzną poślizgu. Jest to płaszczyzna podziału elektrycznej warstwy podwójnej, gdy ziarno porusza się w ciekłym medium. Do tego miejsca przemieszczające się ziarno podróżuje z pewną ilością przylegającego do ziarna roztworu, a pozostała część elektrycznej warstwy podwójnej pozostaje chwilowo w roztworze, by następnie odtworzyć się z udziałem innej części roztworu wodnego (rys. 2).

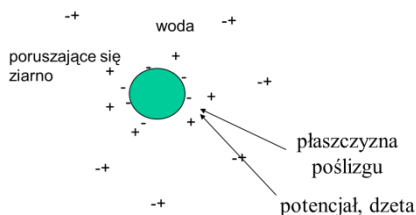


Rysunek 1.

Model elektrycznej warstwy podwójnej, składającej się z naładowanej warstwy powierzchniowej i neutralizującej ją elektrycznie warstwy od strony roztworu w formie rozmytej, zwanej Gouya–Chapmana lub dyfuzyjną (Drzymała, 2009)

Potencjał dzeta przyjmuje wartość ujemną, dodatnią oraz zerową, którą określa się punktem izoelektrycznym (iep) (ang. *isoelectric point*). Dzeta potencjał maleje wraz siłą jonową roztworu. Dzeta potencjał oraz iep to ważne parametry właściwości granic fazowych, użyteczne przy opisie zachowania się zawiesin oraz zjawisk adsorpcji na granicach fazowych, w tym odczynników flotacyjnych, zwłaszcza zbieraczy (Drzymała, 2009).

Parametr iep zwykle zależy od właściwości kwasowo-zasadowych ciała stałego. Substancje posiadające grupy powierzchniowe zdolne do dysocjacji kwasowej i/lub hydrolizy, będą wykazywały iep poniżej pH 7, a o charakterze zasadowym powyżej 7. Ciekawe i ważne zjawisko obserwuje się dla materiałów niejonowych, gdyż ich iep występuje przy pH około 3 i jest interpretowane jest jako wynik uprzywilejowanej adsorpcji jonów OH^- względem jonów H^+ z roztworu (Tabela 1).



Rysunek 2.
Płaszczyzna poślizgu elektrycznej warstwy podwójnej

Tabela 1.
Wartości punktu izoelektrycznego (iep) dla różnych substancji w roztworach wodnych (Drzymała, 2009)

Substancja	pH _{iep}	Substancja	pH _{iep}
Substancje bez grup kwasowo-zasadowych		Substancje o charakterze obojętnym	
Lód, D ₂ O	3,0–3,5	Hematyt, Fe ₂ O ₃	4,8–8,7
Węglowodory, C _n H _{2n+2}	3,3	Tenoryt, CuO	6,0–7,6
Powietrze, O ₂ +N ₂ +CO ₂	3,5	Baryt, BaSO ₄	6,0–8,1
Diamant, C	3,5	Substancje o charakterze alkalicznym	
Bakterie (Nocardia)	3,5	Dolomit, (Ca,Mg)CO ₃	7,5
Substancje o charakterze kwasowym		Magnezyt, MgCO ₃	7,5
Kwarc, SiO ₂	1,54	Peryklaz, MgO	12,0
Kwas oleinowy, C ₁₇ H ₃₃ COOH	2,0		
Siarczki, MeS	2,1–7,0		
Siarka, S	2,1		

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

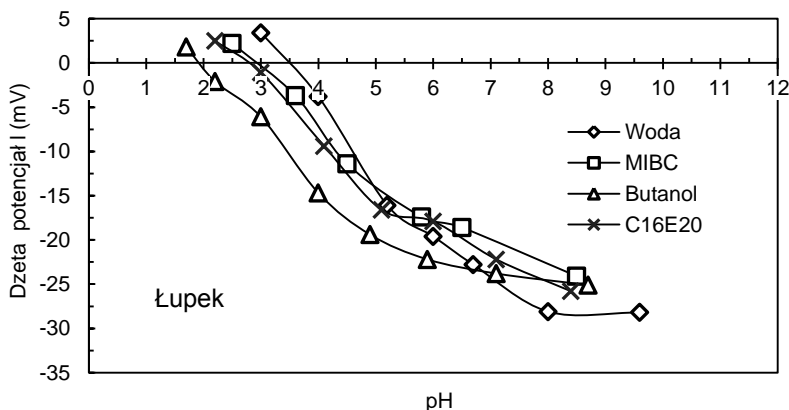
Pomiaru potencjału dzeta łupka miedziowego pochodzącego z O/ZG Rudna (KHGM Polska Miedź S.A.) wykonano za pomocą urządzenia Malvern ZETASIZER 2000. Pomiar wykorzystuje tak zwaną ruchliwość elektroforetyczną, która przelicza się na potencjał dzeta. Do pomiarów łupki poddano rozdrobnieniu do mikronowych wielkości za pomocą młynka. Pomiar prowadzono w roztworze wodnym bez żadnych odczynników, a także w obecności spieniaczy (Peng, 2014). Wyniki pomiarów przedstawia rys. 3. Przykładowy skład łupki miedziowego za Banaszakiem i Banasiem (1996) pokazano w tabeli 2. Skład badanego łupka (A) podano w pracy Bakalarz (2014).

Tabela 2.
Skład chemiczny łupka miedzionośnego (Banaszak i Banaś, 1996)

Skład	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C _{org.}
%	30,63	10,01	9,90	7,94	4,05	0,32	2,18	8,04
Skład	S _S	S _{SO3}	FeS ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Cu	Pb
%	2,64	1,81	0,66	0,49	1,01	0,15	10,48	0,41

WYNIKI BADAŃ I WNIOSKI

Na rysunku 3. przedstawiono wyniki pomiarów potencjału dzeta łupka miedzionośnego. Z rysunku 3. wynika, że iep łupka znajduje się przy pH około 3,5. Wartość ta współgra z danymi dotyczącymi koagulacji i prędkości opadania ziarn łupka w wodzie (Kruszak, 2014) oraz pomiarami innych badaczy (Altun, 2009; Takahashi, 2009). Wartość iep przy pH = 3,5 łupka wskazuje, że ma on podobne właściwości jak kwarc (iep 2, Kosmulski, 2009; Peng, 2014) oraz substancja węglowa. Nie obserwuje się znacznego wpływu potencjału dzeta dolomitu (pH=8, Pokrovsky et al., 1999) na potencjał dzeta łupka. Obecność spieniacza tylko nieznacznie wpływa na przebieg potencjału dzeta jak i iep łupka.



Rysunek 3.

Potencjał dzeta łupka od pH roztworu w wodzie i w obecności spieniaczy. Stężenie spieniaczy wynosiło 2·CCC₉₅ czyli: MIBC 1,7, butanol 0,22 oraz C₁₆E₂₀ 0,064 mmol/dm³

PODZIĘKOWANIA

Autorzy dziękują Profesorowi Z. Sadowskiemu i Doktor Annie Bastrzyk za umożliwienie przeprowadzenia pomiaru potencjału dzeta. Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

Altun, N.E., 2009, *Incidental release of bitumen during oil shale grinding and impacts on oil shale beneficiation*, Oil Shale, 26(3), 382–398.

- Bakalarz, A., 2014, Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- Banaszak, T., Banaś, M., 1996, *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Część II Geologia*. Lubin: CBPM Cuprum.
- Drzymała, J., 2009, *Podstawy Mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław .
- Kosmulski, M., 2009, *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press; Boca Raton, 1st edition.
- Kruszakin, K.B., 2014, *Koagulacja łupka miedziowego*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Peng, M. 2014, *Separation of copper-bearing carbonaceous shale from quartz by flotation in the presence of frothers*, praca dyplomowa magisterska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J., Thomas, F., 1999, *Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3133-3143.
- Takahashi, S., 2009, *Water imbibition, electrical surface forces and wettability of low permeability porous media*, Ph.D. Stanford University.

PUNKT ZEROWEGO ŁADUNKU ELEKTRYCZNEGO POWIERZCHNI ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W ROZTWORZE WODNYM

Jolanta TROCHANOWSKA, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy wyznaczono punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni (pzc) łupka miedzionośnego (LGOM) w wodzie przy użyciu metody miareczkowania i suspensyjnej w obecności dwóch sił jonowych. Wykazano, że wartość pzc łupka miedzionośnego w wodzie nie zależy od użytej siły jonowej, natomiast zależy od metody pomiaru. Wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w wodzie wynoszą 8 i 5, wyznaczone odpowiednio metodą miareczkowania i suspensyjną.

WPROWADZENIE

Punkt zerowego ładunku elektrycznego (ang: *point of zero charge*, pzc) jest jednym z ważniejszych parametrów służących do opisu właściwości powierzchniowych ciał stałych w roztworach wodnych. W punkcie zerowego ładunku ciało stałe w roztworze wykazuje charakterystyczne właściwości takie jak maksimum hydrofobowości, twardości, szybkości koagulacji i sedymentacji, oraz minimum rozpuszczalności (Drzymała i in., 1978). Oznacza to, że pzc jest kluczowym parametrem w wielu procesach, w tym flotacji, filtracji, koagulacji czy wymianie jonowej.

Punkt zerowego ładunku jest to wartość pH, przy którym powierzchnia roztworu lub zawiesiny ciała stałego w wodzie ma elektryczny ładunek zerowy. Jest to związane z tym, że suma powierzchniowych ładunków dodatnich i ujemnych jest równa zero. Jeżeli pH zawiesiny ciała stałego jest powyżej punktu zerowego ładunku oznacza to, że jego powierzchnia jest naładowana ujemnie i posiada zdolność do adsorbowania kationów oraz bierze udział w reakcji ich wymiany. Natomiast gdy pH jest mniejsze od pzc, wówczas powierzchnia jest naładowana dodatnio i posiada zdolność do wymiany anionów (Appel i in., 2003; Cardenas-Peña i in., 2012). Wartość pH, przy którym znajduje się wartość punktu zerowego ładunku danej substancji zależy jej od charakteru powierzchni.

Istnieje wiele metod służących do wyznaczania punktu zerowego ładunku. Wśród nich wymienić można metody miareczkowania, efektu suspensyjnego, pomiaru potencjału dzeta i inne. Więcej informacji na temat punktu zerowego ładunku powierzchniowego ciał stałych i ich wyznaczonych wartości oraz metod pomiaru można znaleźć w pracach Drzymały i in. (1978), Kosmulińskiego (2009), Cristiano i in. (2011) i innych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupek miedzionośny

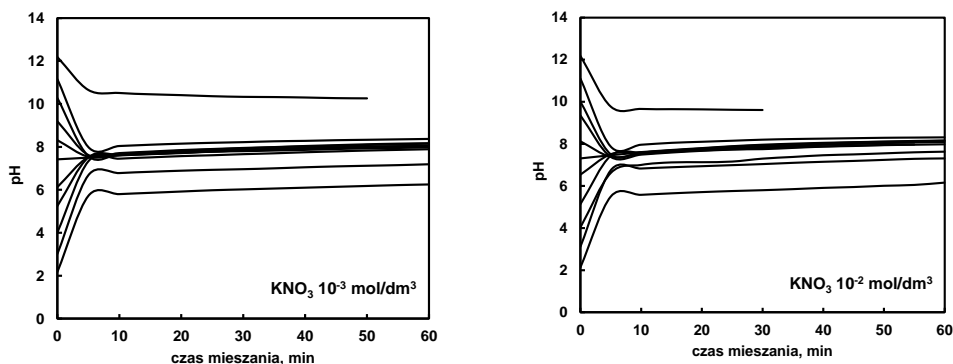
jest nośnikiem węgla organicznego, skaleni, glinokrzemianów, dolomitu oraz siarczkowych minerałów miedzi (Banaszak i Banaś, 1996).

Pomiar punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego wykonano za pomocą dwóch metod: miareczkowania i suspensyjną. Badania prowadzono dla dwóch sił jonowych, w obecności azotanu potasu KNO_3 o stężeniach 10^{-2} i 10^{-3} mol/dm³. Do uzyskania początkowego pH roztworu (od 2 do 12) używano wodnych roztworów KOH oraz HNO_3 o stężeniu 1 mol/dm³.

Zarówno w metodzie miareczkowania jak i suspensyjnej do naczynia o pojemności 50 cm³ dodano azotan potasu. Początkowe pH roztworu (pH_0) regulowano za pomocą KOH i HNO_3 . Następnie do roztworu o odpowiednim pH początkowym (pH_0) dodawano 4 g drobno zmielonego łupka miedzionośnego (frakcja poniżej 40 μm). W metodzie miareczkowania wodną zawiesinę łupka miedzionośnego mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego mierząc pH zawiesiny, aż do chwili, gdy mierzone pH ustabilizowało się. W metodzie suspensyjnej zawiesinę wodną łupka miedzionośnego nie mieszano. Mierzono pH klarowanej cieczy (pH_0) i osadu (pH_1).

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

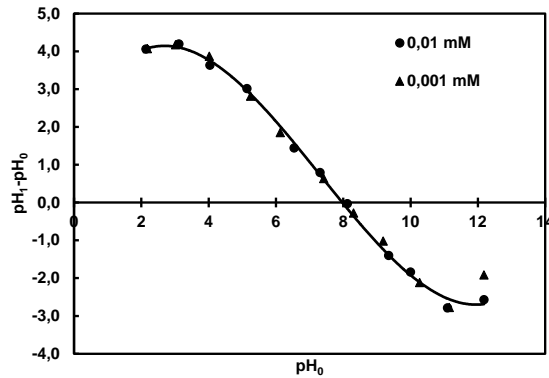
Pomiar punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego wykonano przy użyciu dwóch metod, miareczkowania i suspensyjnej, w obecności dwóch sił jonowych KNO_3 10^{-3} i 10^{-2} mol/dm³. Stosując metodę miareczkowania mierzono pH zawiesiny w czasie. Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono zmiany pH w czasie od początkowego pH roztworu (pH_0) do pH końcowego zawiesiny łupka miedzionośnego w wodzie (pH_1). Można zauważyć, że dla obu sił jonowych (rys. 1a i 1b) pH zawiesiny łupka miedzionośnego stabilizuje się po około 30 minutach i większość linii schodzi się w pH = 8. Można zatem przypuszczać, że dla łupka miedzionośnego punkt zerowego ładunku występuje przy pH 8.



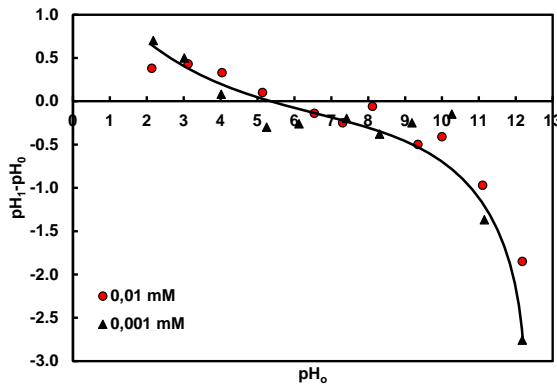
Rysunek 1.
Zmiany pH w czasie

W celu właściwego wyznaczenia wartości pzc, na rys. 2. przedstawiono zależność różnicy pH zawiesiny łupka miedzionośnego od początkowego pH roztworu dla dwóch sił jonowych 10^{-3} i 10^{-2} mol/dm³ KNO_3 . Na podstawie rys. 2. można zauważyć, że wartość punktu zerowego ładunku, niezależnie od siły jonowej, znajduje się przy pH 8. Gdy pH zawiesiny jest powyżej pzc, powierzchnia łupka naładowana jest ujemnie. Tak wysoka wartość punktu zerowego ładunku wskazuje na alkaliczny charakter jego powierzchni ($\text{pH} > 7$) oraz na obecność grup

wodorotlenowych i minerałów węglanowych, w tym dolomitu, znajdujących się w łupku miedzionośnym. Punkt zerowego ładunku dla dolomitu według Pokrovskyiego i in. (1999) wynosi 8. Nie obserwuje się natomiast wpływu kwarcu, będącego składnikiem łupka miedzionośnego, na jego wartość pzc ($\text{pH}_{\text{pzc}} < 5$, Drzymała, 2007; Kosmulski, 2009). Z drugiej jednak strony, Peng i in. (2014) badając zeta potencjał łupka miedzionośnego w wodzie oraz wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych, wykazali, że punkt izoelektryczny (iep) jest równy 3,5, wskazując, że łupek posiada charakter kwasowy i ma on podobne właściwości jak kwarc. Znaczna różnica pomiędzy wyznaczonym w tej pracy punktem zerowego ładunku i punktem izoelektrycznym z pracy Penga i in. (2014) może być spowodowana adsorpcją charakterystycznych jonów na powierzchni badanej substancji oraz rozpuszczalnością alkalicznych składników łupka miedzionośnego. Metoda miareczkowania powoduje przesunięcie pzc w skali wyższych wartości pH (Drzymała i in., 1978) Wartości pzc i iep są takie same tylko wtedy gdy na powierzchni substancji nie ma adsorpcji innych jonów niż H^+/OH^- .



Rysunek 2.
Zależność różnicy pH zawiesiny łupka miedzionośnego od początkowego pH roztworu dla różnych stężeń KNO_3 . Metoda miareczkowania



Rysunek 3.
Punkt zerowego ładunku wyznaczony metodą suspensyjną dla różnych stężeń KNO_3

Na rysunku 3. przedstawiono wyniki badań wyznaczania pzc za pomocą metody suspensyjnej, jako zależność różnicy końcowego pH osadu łupka miedzionośnego i klarowanej cieczy od pH klarowanej cieczy. Podobnie jak w przypadku metody miareczkowania, badania przeprowadzono w obecności dwóch sił jonowych KNO_3 . Można zauważyć, że wartość pH przy którym znajduje się punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego wynosi około 5, niezależnie od siły jonowej.

WNIOSKI

W pracy wyznaczono wartość pH, przy którym znajduje się punkt zerowego ładunku elektrycznego granicy faz łupek miedzionośny/woda. Badania wykonano za pomocą dwóch niezależnych metod, to jest miareczkowania i suspensyjną, dla dwóch sił jonowych (0,01 i 0,001 mol/dm³ KNO_3). Wartość pzc łupka miedzionośnego pochodzącego z legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego wyznaczona z metody miareczkowania wynosi 8, natomiast dla suspensyjnej około 5. Otrzymane wyniki wskazują na skomplikowany charakter granicy faz łupek/woda.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D., Kennelley, E., 2003, *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*, Geoderma, 113, 77-93.
- Banaszak, T., Banaś, M., 1996, *KGHM Polska Miedź S.A.*, Monografia, Część II, Lubin, CBPM Cuprum, Wrocław.
- Cardenas-Peña, A.M., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., 2012, *Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode*, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 6142-6153.
- Cristiano, E., Hu Y-J., Siegfried, M., Kaplan, D., Nitsche, H., 2011, *A comparison of point zero charge measurement methodology*, Clays and Clay Minerals, 59(2), 107-115.
- Drzymala, J., Lekki, J., Szczypa, J., 1978, *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Numer 40, Studia i Materiały 16.
- Drzymala, 2007, *Mineral Processing. Foundations of theory and practice of mineralurgy*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2007.
- Kosmulski, M., 2009, *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 337, 439-448.
- Peng, M., Ratajczak, T., Drzymala, J., 2014, *Zeta potential of Polish copper-bearing shale in the absence and presence of flotation frothers*, Mining Science, 21, 57-63.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J., Thomas, F., 1999, *Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3133-3143.

KINETYKA FLOTACJI ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO ZA POMOCĄ ETERU BUTYLO-TRÓJPROPYLENOGLIKOLOWEGO (C₄P₃)

Danuta SZYSZKA, Mateusz SIWIAK, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wroclawska, danuta.szyszka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ stężenia eteru butylowo-trójpropylenoglikolowego (C₄P₃) na bezkolektorową flotację łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Wykazano, że uzysk oraz stała szybkości flotacji łupka miedzionośnego rosną wraz ze stężeniem spieniacza. Wykazano także, że w wyniku flotacji nie nastąpiła klasyfikacja ziarn łupka miedzionośnego ze względu na ich wielkość.

WPROWADZENIE

Utrudnienia związane ze wzbogacaniem oraz komplikacje w procesach metalurgicznych narastają wraz z wyczerpywaniem się złóż i sięganiem do coraz to uboższych rud. Przyczyną tych utrudnień dla KGHM Polska Miedź S.A. jest wzrost ilości łupków będących nośnikami cennych pierwiastków oraz węgla organicznego w rudzie kierowanej do procesu wzbogacania (Skorupska i in., 2011). Analizę zawartości węgla organicznego (C_{org}) w poszczególnych odmianach litologicznych rudy miedzi z LGOM przedstawiono w tabeli 1 (Kijewski i Leszczyński, 2010). Wysoka zawartość węgla organicznego w koncentratkach końcowych powoduje obniżenie skuteczności procesu hutniczego. Dlatego istnieje potrzeba znalezienia technologii umożliwiającej łatwe wzbogacanie rudy miedzi zawierającej lupek miedzionośny.

Tabela 1. Średnie zawartości węgla organicznego w litologicznych odmianach rudy miedzi (Kijewski i Leszczyński, 2010)

Seria litologiczna	Zawartość węgla organicznego, %					KGHM
	Lubin-Małowice	Polkowice	Sierszowice	Rudna	GG-P	
Wapienie dolomity	1,53	0,69	1,28	0,72	1,53	1,10
Łupki	6,06	5,74	7,08	8,17	7,13	6,75
Piaskowce	0,22	0,25	0,36	0,38	0,74	0,33

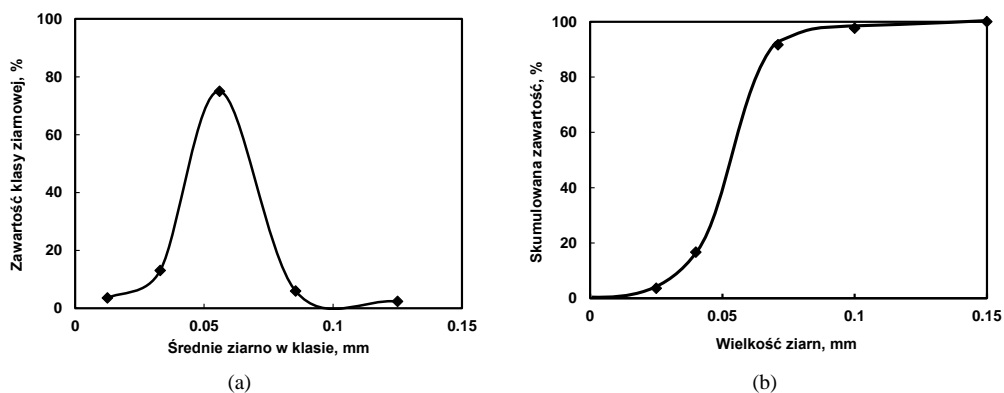
Skorupska i in. (2011) zaproponowali schematy i metody ograniczenia węgla organicznego w koncentracie kierowanym do przetopu w piecu zawieszonym lub piecu szybowym i zawieszonym. Foszcz i Drzymała (2011) wykazali, że zmniejszenie zawartości węgla organicznego można otrzymać przez dodanie do flotacji dekstryny jako odczynnika depresującego. Konieczny i in. (2013), a następnie Kowalczuk i in. (2014) wykazali, że łupki

miedzionośne można flotować jedynie w obecności spieniaczy, bez dodania kolektorów. Przebadane speniacze z grupy alkoholi alifatycznych oraz eterów glikolowych, o stężeniach flotacyjnych nieprzekraczających 5 mmol/dm^3 , nie zamieniają wartości kątów zwilżania łupka miedzionośnego (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Szyszka, 2014).

Celem tej pracy było zbadanie wpływu odczynnika z grupy eterów glikolowych na kinetykę oraz rozkład wielkości ziarn w procesie flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badaniu poddano łupkę miedzionośną pochodzącą z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupkę miedzionośną został poddany kruszeniu na kruszarce szczękowej, a następnie kruszarce stożkowej o szczelinie wylotowej wynoszącej 5 mm. Ostatnim etapem było ręczne rozdrabnianie łupka przy użyciu moździerza laboratoryjnego. Otrzymany materiał poddano analizie granulometrycznej na mokro. Do analiz składu ziarnowego używano sit laboratoryjnych z oczkami o rozmiarach 0,1; 0,071; 0,04; 0,025 mm. Otrzymane klasy ziarnowe suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105 \text{ }^\circ\text{C}$ przez około 24 godziny. Następnie wszystkie produkty zważono na wadze technicznej o dokładności 0,1 g (Siwiak, 2014). Na podstawie wychodów poszczególnych frakcji sporządzono krzywe składu ziarnowego w postaci histogramu (rys. 1a) oraz skumulowanej (rys. 1b). Można zaobserwować, że największą zawartość procentową klasy ziarnowej otrzymano w przedziale od $-71+40 \text{ }\mu\text{m}$.

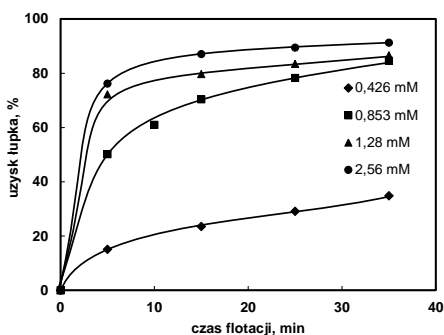


Rysunek 1. Krzywa składu ziarnowego łupka miedzionośnego w postaci histogramu (a) i skumulowanej (b)

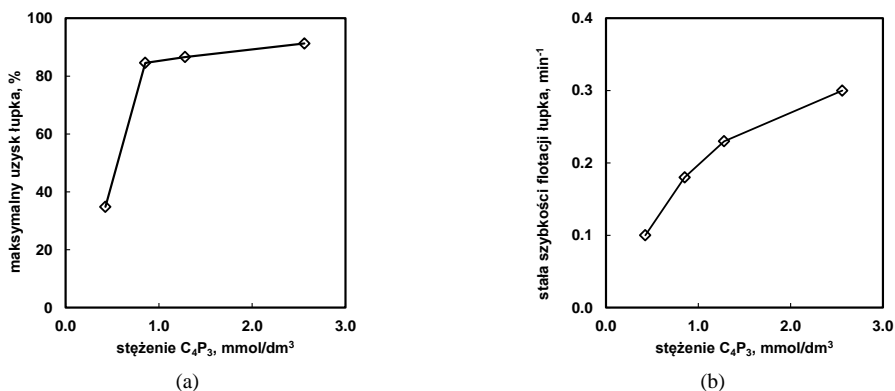
Rozdrobniony materiał poddano flotacji w laboratoryjnej maszynie typu mechanicznego Mechanobr (MM). Wszystkie eksperymenty flotacyjne przeprowadzono w celce o pojemności $0,25 \text{ dm}^3$ przy obrotach wirnika 670 obr./min i przepływie powietrza $80 \text{ dm}^3/\text{h}$. Odczynnik pianotwórczy eter propylowo-trójpropylenoglikolowy $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{H}$ (C_4P_3) (o czystości 97%) zastosowano w czterech różnych dawkach 0,426, 0,853, 1,28 i $2,56 \text{ mmol/dm}^3$. Produkty flotacji poddano analizie granulometrycznej. Otrzymane klasy ziarnowe suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny. Po wysuszeniu wszystkie produkty zważono na wadze technicznej o dokładności 0,1 g. Na podstawie otrzymanych wyników policzono bilanse flotacji łupka miedzionośnego.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na rysunku 2. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w obecności badanego odczynnika flotacyjnego. Można zauważyć, że najwyższy uzysk łupka w koncentracji otrzymuje się przy największym stężeniu badanego speniacza. Dla największego stężenia ($2,56 \text{ mmol/dm}^3$) flotacja łupka zachodzi w bardzo krótkim czasie. Już po 15 minutach otrzymuje się uzysk na poziomie 90%. Najmniejszy uzysk łupka miedzionośnego (35%) otrzymano dla najmniejszej dawki speniacza ($0,426 \text{ mmol/dm}^3$). Zależność pomiędzy maksymalnym uzyskiem oraz pierwszorzędową stałą szybkości procesu flotacji łupka miedzionośnego a dawką speniacza przedstawiono na rys. 3. Rysunek 3 wskazuje, że uzysk łupka (a) oraz stała szybkości flotacji (b) rosną wraz z dawką użytego speniacza. Ponieważ kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności alkoholi alifatycznych oraz eterów glikolowych, o badanych stężeniach, nie ulega zmianie (Bednarek i Kowalczyk, 2014), użyty w tej pracy odczynnik flotacyjny pełni rolę jedynie speniacza. Obecność speniacza powoduje, oprócz tworzenia stabilnej piany, również zerwanie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy ziarnem a pęcherzykiem gazowym. Oznacza to, że zmiana stałej szybkości flotacji łupka miedzionośnego w obecności jedynie speniacza (rys. 3b) jest zależna od szybkości zerwania cienkiej warstwy cieczy.



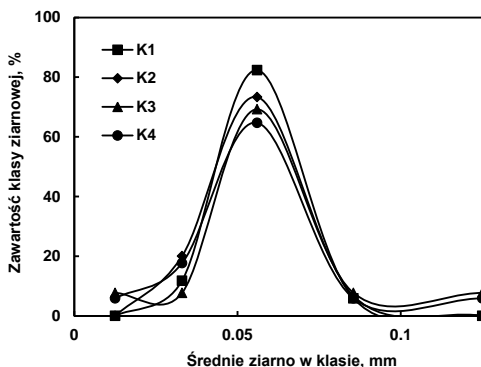
Rysunek 2. Uzysk łupka miedzionośnego w czasie dla różnych stężeń C_4P_3



Rysunek 3.

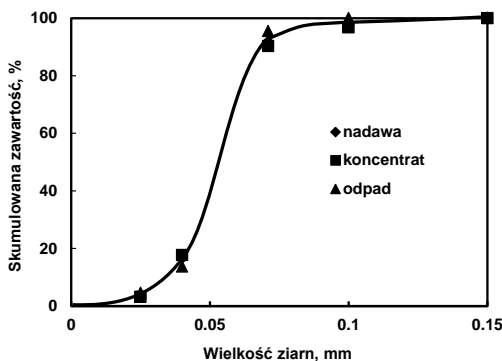
Wpływ stężenia speniacza na maksymalny uzysk (a) i stałą szybkości flotacji pierwszego rzędu (b) łupka miedzionośnego

W celu określenia rozkładu rozmiaru ziarn łupka miedzionośnego w wyniku procesu flotacji, nadawę oraz wszystkie produkty flotacji, czyli koncentraty i odpady, poddano analizie granulometrycznej. Na rysunku 4. przedstawiono krzywą składu ziarnowego łupka miedzionośnego dla poszczególnych koncentratów flotacyjnych w obecności C_4P_3 o stężeniu $1,28 \text{ mmol/dm}^3$ jako przykład. Można zauważyć, że najwyższe uzyski ziarn łupka miedzionośnego otrzymuje się dla frakcji $-71+40 \mu\text{m}$. W koncentracie 1, zebranych po 5 minutach, najszybciej flotują ziarna o rozmiarach $-71+40 \mu\text{m}$, których uzysk jest najwyższy. W kolejnych koncentratkach wzrasta uzysk frakcji poniżej 40 oraz powyżej $71 \mu\text{m}$. Z drugiej jednak strony, rysunek 5 przedstawiający rozkład ziarn w nadawie, koncentracie końcowym i odpadzie, wskazuje, że w wyniku flotacji nie następuje klasyfikacja ziarn ze względu na ich wielkość, gdyż produkty flotacji mają taką samą dystrybucję.



Rysunek 4.

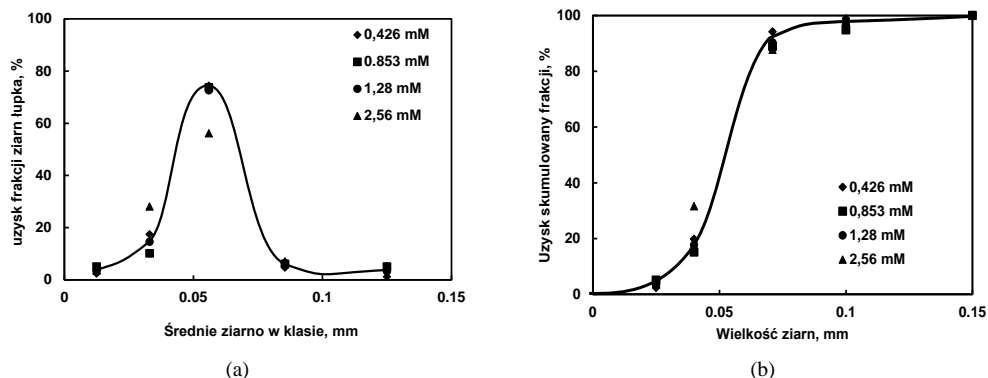
Rozkład wielkości ziarn łupka miedzionośnego w poszczególnych koncentratkach flotacyjnych (K1-K4) w obecności C_4P_3 o stężeniu $1,28 \text{ mmol/dm}^3$



Rysunek 5.

Wielkość ziarn łupka miedzionośnego w nadawie oraz produktach flotacji w obecności C_4P_3 o stężeniu $1,28 \text{ mmol/dm}^3$

Na rysunkach 6a i 6b przedstawiono rozkład wielkości ziarn łupka miedzionośnego w koncentratkach końcowych w zależności od stężenia spieniacza C_4P_3 . Można zauważyć, że dawka odczynnika nie powoduje klasyfikacji ze względu na wielkość ziarn łupka.



Rysunek 6.

Wpływ dawki badanego odczynnika na rozkład wielkości ziarn łupka miedzionośnego w koncentratkach końcowych

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ stężenia odczynnika pianotwórczego, jakim był eter butylowy-trójpropylenoglikolowy C_4P_3 , na uzysk oraz rozkład wielkości ziarn łupka miedzionośnego. Wykazano, że uzysk oraz stała szybkości procesu flotacji łupka miedzionośnego rosną wraz z dawką zastosowanego speniacza. Użycie speniacza o różnych stężeniach nie powoduje rozkładu wielkości ziarn w produktach flotacji.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S 40 166.

LITERATURA

- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych speniaczy*, w: *Łupek miedzionośny*, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PW, Wrocław, 2014, 51-55.
- Foszcz, J., Drzymala, J., 2011, *Differentiation of organic carbon, copper and other metals contents by segregating flotation of final Polish industrial copper concentrates in the presence of dextrin*, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 47, 17-26.
- Kijewski P., Leszczyński R., 2010, *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN nr 79, s. 131-146.
- Konieczny A., Pawlos W., Krzeminska M., Kaleta R., Kurzydło P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 49(1), 189–201.
- Kowalczyk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 50(2), 835–840.
- Siwiak M., 2014. *Wpływ speniaczy na bezkolektorową flotację łupka miedzionośnego*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun D. Szyszka, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Skorupska, B., Wieniewski, A., Kubacz, N., 2011, *Możliwości produkcji koncentratów miedziowych o zróżnicowanej zawartości składników organicznych*, *Górnictwo i Geologia* 6(2), 201-216.
- Szyszka, D., 2014, *Measurement of contact angle of copper-bearing shales using the captive bubble method*, *Mining Science*, 21, 83-94.

PORÓWNYWANIE UZYSKÓW ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO FLOTACYJNIE SEPAROWANEGO Z MIESZANINY MODELOWEJ Z KWARCEM W OBECNOŚCI SPIENIACZY

Mengsu PENG, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano flotację łupka miedzi pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego znajdującego się w mieszaninie z kwarcem w obecności samych speniaczy. Badany łupek, którego hydrofobowość wyrażona kątem zwilżania wynosiła około 45 stopni, ulegał flotacji w obecności metyloizobutylokarbinolu (MIBC), butanolu oraz eteru heksadecyloicosaetylenoglikolowego $C_{16}E_{20}$, podczas gdy kwarc, mając kąt zwilżania około 18 stopni, nie flotował. W pracy potwierdzono, że zdolność do flotacji badanych speniaczy staje się podobna, jeżeli porównania dokona się w oparciu o znormalizowane stężenie speniacza C/CCC , gdzie C oznacza stężenie speniacza, a CCC jest krytycznym stężeniem koalescencji, to jest stężeniem speniacza, przy którym nie następuje koalescencja pęcherzyków gazowych.

WPROWADZENIE

Łupki miedzionośne poddane flotacji w wodzie pęcherzykami powietrza bez obecności odczynników flotacyjnych nie ulegają flotacji (Drzymała i Bigosiński, 1995), co sugeruje, że łupek jest hydrofilny. Jednakże bezpośrednie pomiary kąta zwilżania łupka miedzionośnego metodą siedzącej kropli wskazują, że łupki pochodzące z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) są naturalnie hydrofobowe (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Kowalczyk i inni, 2014). Wiadomo też, że łupki miedzionośne mogą być flotowane w obecności speniacza bez dodawania zbieracza (Konieczny i inni, 2013). Należy zatem przypuszczać, że powodem dobrej flotacji łupka w obecności tylko speniaczy jest ich naturalna hydrofobowość, która przekłada się na flotację, pod warunkiem że w układzie znajduje się speniacz. Zachodzi zatem pytanie czy rodzaj speniacza wpływa na flotację łupka. Dla znalezienia odpowiedzi na to pytanie łupek znajdujący się w mieszaninie z nieflotującym kwarcem poddano flotacji w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej w obecności trzech bardzo różnych speniaczy i przy różnych ich stężeniach w roztworze wodnym.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do badań użyto n-butanolu, odczynnika Brij58 zawierającego głównie eter heksadecyloicosaetylenoglikolowy ($C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$ lub w skrócie $C_{16}E_{20}$) oraz metyloizobutylo carbinol (MIBC). Do badań stosowano ich 0,7% roztwory wodne. Właściwości speniaczy, w tym ich masę molową (MW), bilans lipofilowo-hydrofilowy (HLB) oraz krytyczne stężenie koalescencji (CCC), podano w tabeli 1.

Nadawa na flotację zawierała 80% łupka i 20% kwarcu. Skład ziarnowy obu substancji był zbliżony (tabela 2).

Do badań użyto łupka smolistego z pochodzącego z ZG/Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.). Charakterystykę łupka (A) podano w pracy Bakalarz (2014). Łupek rozdrabniano na sucho, najpierw w łamaczu szczękowym (do uziarnienia 10 mm), następnie w dezintegratorze palcowym (do uziarnienia 1 mm) i ostatecznie na mokro w młynku kulowym. Z otrzymanego materiału odsiano frakcje powyżej 250 i poniżej 40 μm . Kąt zwilżania badanego łupka był mierzony metodą siedzącej kropki i wynosił: spoczynkowy 47°, postępujący 54°, cofający 35°, średni 45°.

Kwarc użyty do badań kąta zwilżania pochodził z Jęglowej i miał postać monokryształów. Jego kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropki wynosił: równowagowy 18°, postępujący 24°, cofający 13°, średni 18°. Do badań flotacyjnych użyto piasku kwarcowego pochodzącego z Osiecznej. Z materiału tego odsiano frakcje powyżej 250 i poniżej 40 μm . W czasie badań nie stwierdzono flotacji kwarcu, a jego wyniesienie mechaniczne było niewielkie (Peng, 2014).

Tabela 1.

Charakterystyka użytych w badaniach spieniaczy. CCC MIBC (Krach and Finch, 2010; Gupta et al., 2007), butanolu (Zhang et al., 2012), C₁₆E₂₀ (obliczone ze wzoru Kowalczyka, 2013)

Spieniacz	MW (g/mol)	HLB	CCC (mmol/dm ³)
MIBC	102	6	0,851
Butanol	74	7	0,110
C ₁₆ E ₂₀	1124	16	0,032

Tabela 2.

Skład nadawy do flotacji

Rozmiar ziarn (μm)	Łupek (%)	Kwarc (%)
+250	0	0
+100	29,11	18,75
+71	33,50	43,39
+40	38,40	37,85
-40	0	0

Flotację przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr, która posiadała celkę flotacyjną o objętości 300 cm³ wykonaną z plexiglasu. Zawiesina zawierała 70 g ciał stałych i była uzupełniana wodą destylowaną do objętości komory 300 cm³. Następnie włączano maszynę, dodawano spieniacz, prowadzono kondycjonowanie przez 1 minutę i rozpoczynano flotację. Zbierano produkty flotacji po 20, 40, 80, 160 sekundach od rozpoczęcia flotacji. Flotację kończono po 5 minutach flotacji. Koncentraty i odpady były suszone w temperaturze 80 °C przez 24 godziny. Następnie produkty flotacji ważono i poddawano analizie mikroskopowej na zawartość łupka i kwarcu.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wyniki separacji łupka od kwarcu za pomocą flotacji przedstawiono w tabeli 3. Ponieważ celem pracy były porównanie flotacji łupka w obecności trzech różnych spieniaczy, otrzymane wartości przedstawiono również w formie graficznej w postaci zależności uzysku łupka od stężenia spieniacza. Ponieważ stężenie spieniacza może być wyrażone w różny sposób, w tym w gramach spieniacza na megagram nadawy, w milimolach spieniacza na objętość roztworu w którym prowadzi się flotację, a także w oparciu o sugestie zawarte w raporcie

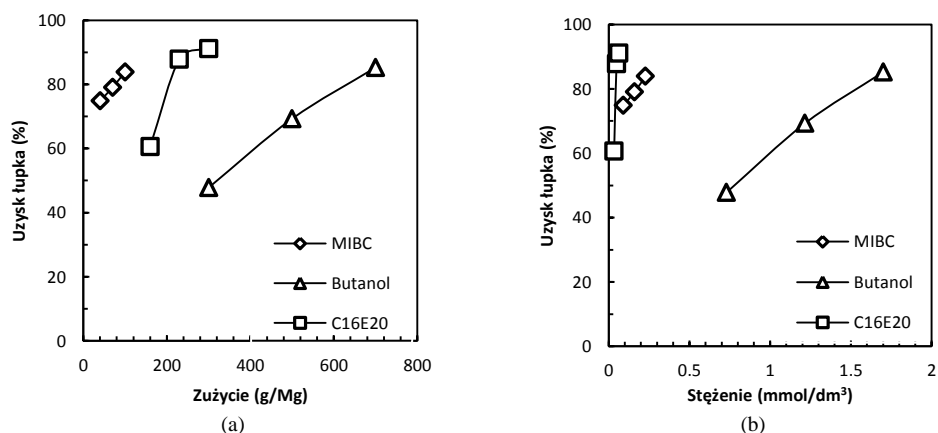
Łuszczkiewicza i innych (2013) w postaci znormalizowanego stężenia C/CCC , sporządzono trzy rysunki (rys. 1a, 1b, -2). W wyrażeniu C/CCC C oznacza stężenie spieniacza, a CCC jest krytycznym stężeniem koalescencji, to jest stężeniem spieniacza, przy którym nie następuje koalescencja pęcherzyków gazowych. W przypadku stosowania znormalizowanego stężenia C/CCC , jednostki stężeń spieniacza muszą być takie same. W tabeli 4. pokazano użyte w badaniach stężenia spieniacza wyrażone na trzy omawiane sposoby.

Tabela 3.
Wychód, zawartość oraz uzysk flotacji mieszaniny łupka (80%) i kwarcu (20%) w obecności różnych spieniaczy po czasie flotacji wynoszącym 5 minut

Spieniacz	Zużycie (g/Mg)	Wychód (%)	Zawartość (%)	Uzysk (%)
MIBC	40	24,04	99,72	74,86
	70	25,41	99,67	79,06
	100	26,61	99,48	83,89
Butanol	300	17,14	99,29	47,78
	500	22,83	99,22	69,27
	700	28,13	98,64	85,26
C ₁₆ E ₂₀	160	20,80	99,12	60,61
	230	29,55	98,32	87,78
	300	31,50	97,47	91,12

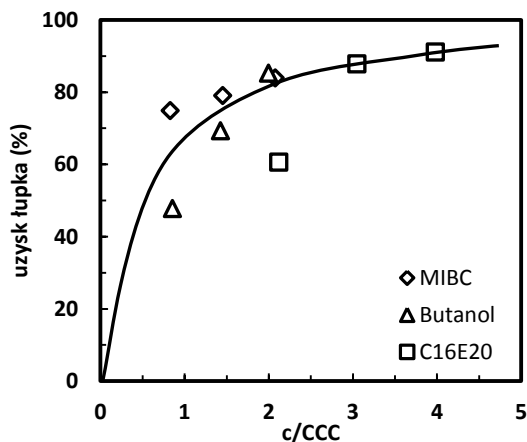
Tabela 4.
Różne sposoby wyrażenia stężeń stosowanych do flotacji spieniaczy

Spieniacz	CCC (mmol/dm ³)	Zużycie (g/Mg)	Stężenie (mmol/dm ³)	C/CCC
MIBC	0.11	40	0,09	0,83
		70	0,16	1,46
		100	0,23	2,08
Butanol	0.85	300	0,73	0,86
		500	1,22	1,43
		700	1,70	2,00
C ₁₆ E ₂₀	0.016	160	0,03	2,05
		230	0,05	3,05
		300	0,06	3,98



Rysunek 1.

Uzysk łupka w zależności od dawki spieniacza wyrażonej (a) w gramach na megagram nadawy (g/Mg) oraz (b) w milimolach spieniacza na dm³ roztworu



Rysunek 2.

Uzysk łupka w zależności od dawki spieniacza wyrażonej w formie znormalizowanego stężenia (C/CCC)

Porównanie rysunków wskazuje, że dopiero przedstawienie uzysku łupka od znormalizowanego stężenia C/CCC dostarcza informacji, że badane spieniacze działają prawie podobnie, ale przy innym ich zużyciu, wynikającym ze zdolności spieniaczy do zapobiegania koalescencji pęcherzyków gazowych, charakteryzowanych przez CCC .

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

- Bakalarz, A., 2014, *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedzionośny*, w: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51-55.
- Drzymała, J., Bigosiński, J., 1995, *Collectorless Flotation of Sulfides Occuring in the Fore-Sudetic Copper Minerals Deposit of SW Poland*, *Mineralogia Polonica*, 26(1), 63-73.
- Łuszczkiewicz A., Drzymała J., Foszcz D., Duchnowska M., Bakalarz A., Szyszka D., Tumidajski T., Konopacka Ż., Niedoba T., Kowalczyk P.B., Hupka J., Niewiadomski M., Karwowski P., Książnik K., Rogala A., 2013, *Opracowanie metodyki badania odczynników flotacyjnych pod kątem ich własności użytkowych*. Raport Nr I-11/2013/S-30, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, grudzień 2013.
- Gupta, A.K., Banerjee, P.K., Mishra, A., Satish, P., Pradip, 2007. *Effect of alcohol and polyglycol ether frother on foam stability, bubble size and coal flotation*, *Int. J. Min. Process.*, 82, 126-137.
- Konieczny A., Pawlos W., Krzeminska M., Kaleta R., Kurzydło P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 49(1), 189–201.

- Kowalczuk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymała, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 50(2), 835-840.
- Kowalczuk, P.B., 2013. *Determination of Critical Coalescence Concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers*, Ind. Eng. Chem., Res., 52, 11752-11757.
- Kracht W., Finch, J.A., 2010, *Effect of frother on initial bubble shape and velocity*, Int. J. Min. Process., 94, 115-120.
- Peng M., 2014, *Separation of copper-bearing carbonaceous shale from quartz by flotation in the presence of frothers*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Zang, W., Nasset J., Rao, R., Finch, J.A., *Characterizing frothers through critical coalescence concentration (CCC) –hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship*, Minerals, 2, 208-227.

FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

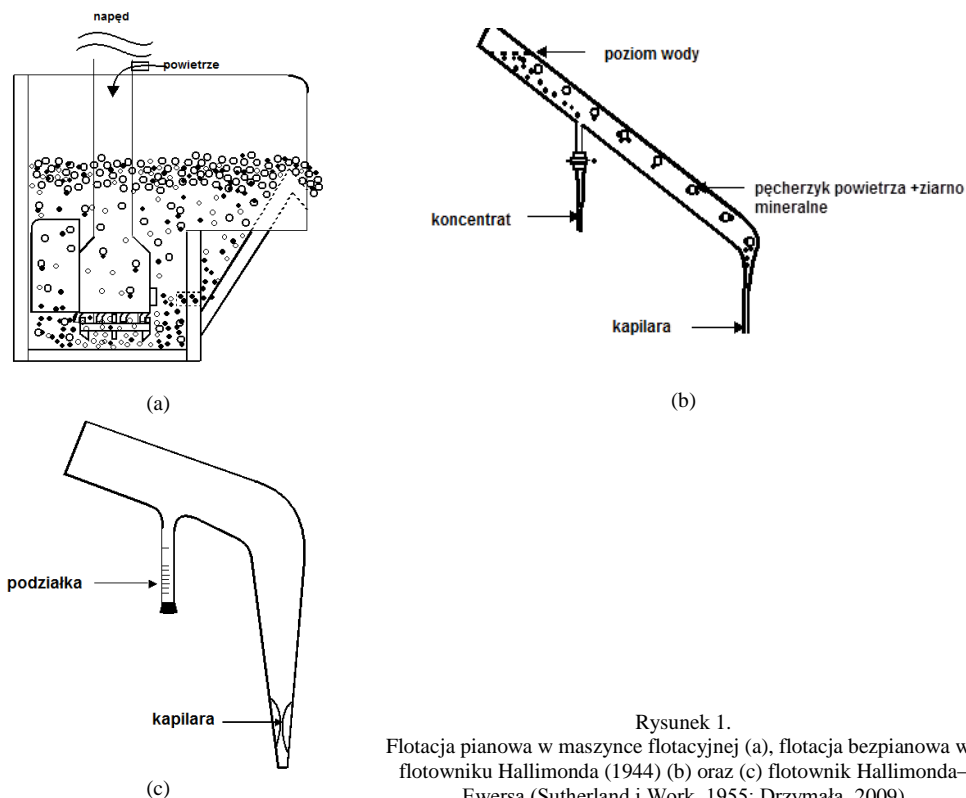
W pracy pokazano, że pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego lupek miedzionośny, mimo że jest naturalnie hydrofobowy, nie flotuje w wodzie, gdy w układzie nie ma ani spieniacza ani zbieracza. Oznacza to, że mimo naturalnej hydrofobowości łupka, jego hydrofobowość flotometryczna jest zerowa. Dla porównania w pracy pokazano, że gips, który ma podobną do łupka gęstość i nie ma hydrofobowości naturalnej także nie flotuje, podczas gdy flotacji ulega krzem pierwiastkowy, który ma podobną gęstość i jest naturalnie hydrofobowy. Wskazuje to, że hydrofobowość jest warunkiem koniecznym, lecz nie wystarczającym, do naturalnej flotacji bezpianowej łupka oraz wskazuje na rolę filmów cieczy między ziarnem a pęcherzykiem gazowym w flotacji. W przypadku łupka, dodanie spieniacza powoduje jego flotację, a "aktywowana" przez spieniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością spieniacza od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 43 stopni, odpowiadającego naturalnej hydrofobowości łupka.

WPROWADZENIE

Najczęściej stosowany sposób flotacji polega na przyczepianiu się jonu, cząsteczki, cząstki koloidalnej czy ziarenka do pęcherzyka powietrza i transporcie powstałego agregatu cząstka/pęcherzyk ku górze dzięki dominacji siły wyporu. Sposób usuwania wyflotowanych obiektów z układu flotacyjnego może być różny i zwykle polega na gromadzeniu i usuwaniu wyflotowanego materiału z warstwą piany (rys. 1a) lub na pękaniu pęcherzyka gazu niosącego cząstkę i opadaniu uwolnionej cząstki do specjalnego zbiornika (rys. 1b). Pierwszy ze sposobów nazywa się flotacją pianową, a drugi flotacją bezpianową. Flotację pianową prowadzi się w maszynach przemysłowych i laboratoryjnych oraz kolumnach flotacyjnych, a bezpianową w takich urządzeniach jak na przykład flotownik Hallimonda (Hallimond, 1944). Obecnie w doświadczeniach mikroflotacyjnych najczęściej stosuje się zmodyfikowany flotownik zwany celką Hallimonda-Ewersa (rys. 1c) (Drzymała, 2009).

Ponieważ flotacja zależy przede wszystkim od hydrofobowości, wyrażanej zwykle kątem zwilżania (Adamson, 1967), ilości wyflotowanej substancji zarówno we flotacji pianowej jak i naturalnej (bezpianowo-bezkoletorowej) mogą być użyte do wyznaczenia kąta zwilżania badanej substancji. Metoda ta nazwana została flotometrią i oznacza pomiar właściwości układu ciało stałe (lub ciecz)/woda/gaz za pomocą flotacji. Po raz pierwszy została zastosowana do układów testowanych we flotowniku Hallimonda (Drzymała i Lekki, 1989). Flotometria zwykle wykorzystuje bilans sił biorących udział w flotacji ziarna (dla ziarna, które jeszcze może flotować, ale jest bliskie oderwania się od pęcherzyka). Pozwala to na wyznaczenie hydrofobowości w postaci kąta zwilżania. Ostatnio flotometria została rozszerzona do flotowników pianowych (Kowalczyk i inni, 2011; Witecki i Kowalczyk, 2014).

Obecnie wiadomo, że łupek miedzionośny jest hydrofobowy. Jego postępujący kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, wynosi około 42 stopnie (Bednarek i Kowalczyk, 2014, Peng, 2014). Jednakże w pracy Drzymała i Bogosińskiego (1995) wykazano, że łupek miedzionośny nie flotuje w czystej wodzie w celce Hallimonda, co sugeruje, że łupek miedzionośny jest flotometrycznie hydrofilny (Kowalczyk i Drzymała, 2011). Dla wyjaśnienia tych przeciwnych sobie obserwacji, w tej pracy podjęto próbę interpretacji obu zjawisk.



Rysunek 1.
Flotacja pianowa w maszynie flotacyjnej (a), flotacja bezpianowa we flotowniku Hallimonda (1944) (b) oraz (c) flotownik Hallimonda–Ewersa (Sutherland i Work, 1955; Drzymała, 2009)

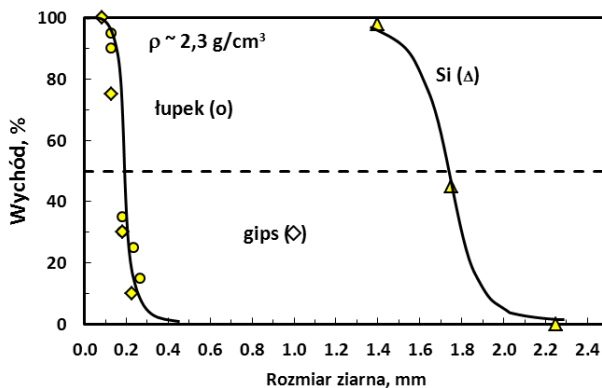
FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ NATURALNA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO

Na rysunku 2. przedstawiono wyniki flotometrycznych badań łupka miedzionośnego przeprowadzone we flotowniku Hallimonda (Drzymała i Bogosiński, 1995). Wyniki te porównano z flotacją hydrofilnego gipsu i hydrofobowego krzemu pierwiastkowego. Obserwowany na rys. 2. pewien uzysk łupka w czasie flotacji wynika wyłącznie z tak zwanego wyniesienia mechanicznego w celce Hallimonda, które dla warunków prowadzenia flotacji i użytej celki Hallimonda determinuje równanie (Drzymała, 1994):

$$d_{\max} \cdot (\rho_p - \rho_w) / \rho_w = L = 0.023 \pm 0.002 \text{ cm} \quad (1)$$

gdzie d_{\max} oznacza maksymalny rozmiar flotującego ziarna wyznaczany z krzywej rozdziału jako d_{50} , ρ_p oznacza gęstość ziarna, a ρ_w gęstość wody.

Ponieważ dla łupka obserwuje się $d_{\max} = d_{50} = 0.15$ mm, a gęstość łupka wynosi $2,4 \pm 0,2$ g/cm³, zatem stała flotometryczna L_H dla łupka miedzionośnego wynosi 0,0021 cm, co jednoznacznie wskazuje na to, że łupek we flotacji bezpianowo-bezkolektorowej nie flotuje, lecz jest wynoszony mechanicznie.



Rysunek 2.

Flotometria substancji w celce Hallimonda-Ewersa: łupka miedzionośnego (Bigosiński i Drzymała, 1995), gipsu (Kowalczyk i Drzymała, 2011) oraz pierwiastkowego krzemu (Drzymała, 1994b)

Dla porównania, na rysunku 2. pokazano także flotacje gipsu, który ma podobną do łupka gęstość. Ponieważ wyniki flotacji hydrofilnego gipsu (jego kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli wynosi zero) są podobne do flotacji łupka, oznacza to, że obie substancje są flotometrycznie hydrofilne. Na rysunku 2. dodatkowo pokazano flotometryczną hydrofobowość pierwiastka Si, który ma podobną gęstość i jest naturalnie hydrofobowy, gdyż jego flotometryczny kąt zwilżania wynosi 35°, a spoczynkowy kąt zwilżania, mierzony metodą siedzącej kropli, wynosi 48° (postępujący 65±6°, cofający 32±6°) (Drzymała, 2000). Pokazuje to, że dla łupka hydrofobowość jest warunkiem koniecznym, lecz nie wystarczającym, do naturalnej flotacji bezpianowej. Sugeruje to występowanie we flotacji łupka trwałych filmów wodnych pomiędzy ziarnem łupka a pęcherzykiem.

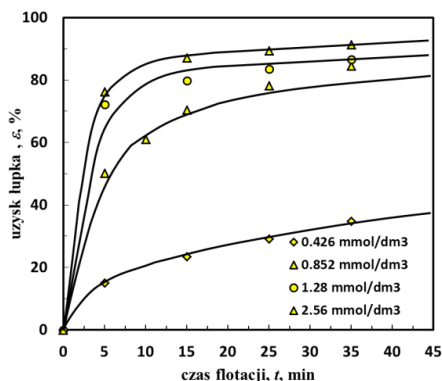
FLOTOMETRYCZNA HYDROFOBOWOŚĆ ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO WE FLOTACJI PIANOWEJ

Zupełnie inny obraz flotacji łupka obserwuje się we flotacji pianowej w obecności spieniaczy. Z wielu prac (Kowalczyk i inni, 2014), w tym prac zamieszczonych w tej monografii (Szyszka i in., 2014; Witecki i in., 2014, Peng i Drzymała, 2014) wynika, że w obecności spieniaczy łupki miedzionośne flotują. Wiadomo również, że spieniacze, w zakresach stężeń flotacyjnych, nie zmieniają hydrofobowości ziarn. Oznacza, to że spieniacze grają jeszcze jedną ważną rolę we flotacji, gdyż obok tworzenia piany, przyspieszania flotacji, zmniejszenia rozmiaru pęcherzyka dodatkowo „aktywują” hydrofobowość ziarna, najprawdopodobniej przez minimalizowanie bariery flotacyjnej w postaci cienkiego filmu pomiędzy ziarnem a pęcherzykiem gazowym. Następuje to prawdopodobnie poprzez zmniejszenie stabilności cienkiego filmu występującego między ziarnem a pęcherzykiem.

Oszacowanie kąta zwilżania substancji we flotacji pianowej można dokonać, na przykład, w oparciu o kinetykę flotacji w obecności różnych dawek spieniacza (rys. 3) oraz model flotacji Varbanowa-Forssberga-Hallina (1993) (równanie 2). W modelu tym kąt zwilżania wyznacza się stosując uproszczone równanie oparte o probabilistyczno-kinetyczny model flotacji:

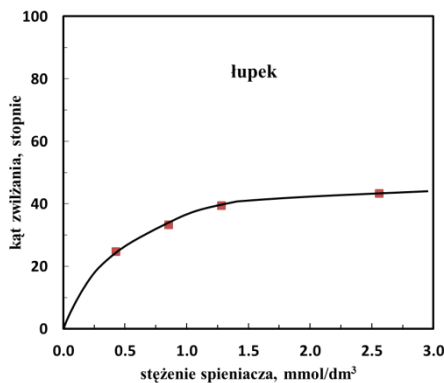
$$\theta = \arccos\left(1 - k \frac{4\pi r_b^2 S}{3r_p Q}\right) \quad (2)$$

gdzie k to pierwszorzędowa stała szybkości flotacji, $\pi=3.14$, r_b promień pęcherzyka, S powierzchnia przekroju maszyny flotacyjnej, r_p promień ziarna, a Q to przepływ powietrza w maszynie flotacyjnej.



Rysunek 3.

Kinetyka flotacji łupka w obecności eteru butylotrójpropylenoglikolowego (C_4P_3) jako spieniacza (dane eksperymentalne otrzymane w maszynce flotacyjnej typu Mechanobr zaczerpnięto z pracy Szyski i in., 2014)



Rysunek 4.

Wyznaczony z równania 2 flotometryczny kąt zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od stężenia spieniacza C_4P_3 . Dane do obliczeń: maszynka flotacyjna typu Mechanobr, celka flotacyjna 0.250 dm^3 , przekrój poprzeczny $4,9 \times 4,6 \text{ cm}$ ($S = 2,254 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$), prędkość przepływu powietrza $50 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$ ($Q = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), średnica pęcherzyków 3 mm (promień $r_b = 0,0015 \text{ m}$), średnia średnica ziarn (71% ziarn w zakresie $40\text{-}71$ mikrometrów, co daje średnio wymiar $56 \mu\text{m}$ (średni promień $r_p = 0,00028 \text{ m}$). Stałe prędkości flotacji pierwszego rzędu k dla poszczególnych stężeń C_4P_3 : $0,426 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00167 \text{ s}^{-1}$, $0,852 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00300 \text{ s}^{-1}$, $1,28 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00417 \text{ s}^{-1}$, $1,28 \text{ mmol/dm}^3 - 0,00500 \text{ s}^{-1}$. Podobne obliczenia przeprowadzano w pracy Pradla i Drzymały (2000)

Równanie Varbanova-Forsssberga-Hallina określające kąta zwilżania z wykorzystaniem wyników flotacji Szyszki i in. (2014) pozwalają stwierdzić, że dopiero dodanie speniacza powoduje flotację łupka, a „uzewnętrzniona” przez speniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością speniacza, od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 43° (rys. 4). Odpowiada to naturalnej hydrofobowości łupka miedzionośnego.

PODSUMOWANIE

Pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego łupek miedzionośny jest naturalnie hydrofobowy, ale nie flotuje on w czystej wodzie. Wprowadzenie do wody dowolnego speniacza powoduje flotację łupka. Dane te wskazują, że hydrofobowość łupka jest warunkiem koniecznym do zajścia jego flotacji pianowej lecz niewystarczającym do jego naturalnej bezkolektorowo-bezpianowej flotacji. Dane te także wskazują na znaczącą rolę filmów między ziarnem a pęcherzykiem powietrza we flotacji łupka. W przypadku łupka, dodanie speniacza powoduje jego flotację, a „uzewnętrzniona” przez speniacz hydrofobowość łupka rośnie wraz z ilością speniacza od zera aż do kąta zwilżania wynoszącego około 40 stopni. Odpowiada to naturalnej hydrofobowości łupka.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

LITERATURA

- Adamson A.W., 1967, *Physical chemistry of surfaces*, 3rd edition, Wiley, New York.
- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych speniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51-55.
- Drzymala, J., 1994a, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: Maximum size of entrained particles*, Int. J. Miner. Process., 42, 139-152.
- Drzymala, J., 1994b, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2: Maximum size of floating particles and contact angle*, Int. J. Miner. Process., 42, 153-167(1994).
- Drzymala, J., 2000, *Atlas flotometryczny*, dane niepublikowane.
- Drzymala, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2. zm., Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- Drzymala, J., Bigosinski, J., 1995, *Collectorless flotation of sulfides occurring in the Fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26(1), 63-73.
- Drzymala, J., Lekki, J., 1989, *Flotometry-another way of characterizing flotation*, J. Colloid Interface Sci., 130, 205-210.
- Hallimond A.F., 1944, *Laboratory apparatus for flotation tests*, Mining Magazine, 70, 87-91.
- Kowalczyk, P.B., Drzymala, J., 2011, *Contact angle of bubble with immersed-in-water particle of different materials*, Ind. Eng. Chem. Res., 50(7), 4207-4211.
- Kowalczyk, P.B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2011, *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng., 2011, 24(8), 766-771.
- Kowalczyk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process, 50(2), 835-840.

- Peng, M. 2014, *Separation of copper-bearing carbonaceous shale from quartz by flotation in the presence of frothers*, praca dyplomowa magisterska, opiekun J. Drzymala, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Peng, M., Drzymala, J., 2014, *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności speniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75.
- Pradel, K., Drzymala, J., 2000, *Wyznaczanie hydrofobowości flotacyjnej minerałów w oparciu o probabilistyczne modele flotacji*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wroclawskiej 88, Konferencje 25, 169-178.
- Sutherland K.L., Wark I.W., 1955, *Principles of flotation*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.
- Szyska, D., Siwiak, M., Kowalczyk, P.B., 2014, *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 65-69.
- Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993, *On the modelling of the flotation process*, Int. J. Miner. Process., 37, 27-43.
- Witecki, K., Kowalczyk, P.B., 2014, *Wielkość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.

ROZMIAR I HYDROFOBOWOŚĆ FLOTUJĄCYCH ZIARN ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W OBECNOŚCI SPIENIACZY

Kajetan WITECKI, Magdalena DUCHNOWSKA, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ typu i stężenia odczynników flotacyjnych (MIBC, n-oktanol, C_2E_2 , C_4E_3 oraz pirydyna) na proces flotacji modelowej mieszaniny łupka miedzionośnego i kwarcu w różnych klasach ziarnowych. Wyznaczono górną granicę rozmiaru ziarn flotujących łupka d_{50} w obecności speniaczy w warunkach dynamicznych. Wykazano, że d_{50} zależy od typu i stężenia odczynnika flotacyjnego. Znajomość rozmiaru ziarn flotujących pozwoliło na wyznaczenie flotometrycznego kąta zwilżania. Wykazano, że badane odczynniki flotacyjne pełnią rolę speniaczy, a ich obecność w procesie flotacji powoduje łatwe zrywanie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy ziarenkiem a pęcherzykiem gazowym oraz „odslania” tak zwaną naturalną hydrofobowość łupka miedzionośnego.

WPROWADZENIE

Wielkość ziarn mineralnych jest niezwykle ważnym parametrem w procesie flotacji. W wielu pracach wykazano, że uzysk flotacji zależy od rozmiaru flotujących ziarn (Scheludko i in., 1976; Gontijo i in., 2007; Kowalczuk i in., 2011) i istnieje optymalny zakres wielkości dla których uzysk jest największy. Skuteczność procesu flotacji ziarn grubych i drobnych zależy od wielu parametrów, w tym od wielkości pęcherzyków gazowych oraz dynamiki procesu. Kowalczuk i in. (2011) na podstawie danych eksperymentalnych oraz rozważań teoretycznych, opartych na bilansie sił działających w układzie flotacyjnym, wyznaczyli równanie na maksymalny rozmiar flotujących ziarn w różnych urządzeniach flotacyjnych. Otrzymane równanie pozwala również na wyznaczenie hydrofobowości naturalnej różnych materiałów wyrażonej jako tak zwany flotometryczny kąt zwilżania, czyli kąt odrywu ciała stałego z powierzchni pęcherzyka gazowego (Kowalczuk i Drzymała, 2011). Ponieważ dotychczasowe rozważania oparte były na układzie flotacyjnym ciało stałe–woda–pęcherzyk gazowy, bez obecności odczynników speniających, w pracy tej podjęto próbę wyznaczenia górnej granicy rozmiaru flotujących ziarn łupka miedzionośnego oraz wyznaczenie jego flotometrycznej hydrofobowości w obecności speniających odczynników flotacyjnych, i tym samym wyjaśnienie roli speniaczy w procesie flotacji w warunkach dynamicznych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Eksperymenty flotacyjne przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu mechanicznego Mechanobr, w celce o pojemności $0,25 \text{ dm}^3$ (MM_{25}). Nadawą do flotacji była mieszanina łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko–Głogowskiego Okręgu Miedziowego (KGHM Polska Miedź S.A., O/ZG Rudna) i kwarcu (98% SiO_2 , 0,05% Fe_2O_3 , 0,3% TiO_2) z Kopalni i Zakładu Przerobczego Piasków Szklarskich Osiecznica Sp. z o.o. Pełna charakterystyka łupka została opisana w pracy Bakalarz (2014). Gęstość łupka i kwarcu wynosiły odpowiednio $2,55 \text{ g/cm}^3$ (Cependa i in., 2014) i $2,54 \text{ g/cm}^3$ (Gardjan, 2013), zatem

flotacji poddano materiały o tej samej gęstości. Nadawę w ilości 70 gramów mieszaniny łupka (~25%) i kwarcu (~75%), o wąskiej klasie ziarnowej -125+40 μm , wraz z wodą destylowaną umieszczono w celce flotacyjnej i mieszano przez 2 minuty bez odczynników flotacyjnych i bez dostępu powietrza. Wszystkie eksperymenty flotacyjne prowadzono w temperaturze pokojowej, przy stałych obrotach wirnika (3000 obr./min), stałym przepływie powietrza (40 dm^3/h) i naturalnym pH. Mieszanina łupka i kwarcu flotowana była w obecności pięciu różnych speniaczy (tabela 1.), każdy przy trzech dawkach stężenia. Czas mieszania zawiesiny flotacyjnej w obecności odczynnika flotacyjnego wynosił 1 minutę. Po tym czasie otwierano zawór powietrza i rozpoczęto ręczne zbieranie piany flotacyjnej przy użyciu zbieraka. Całkowity czas flotacji we wszystkich eksperymentach był taki sam i wynosił 12 minut. Produkty flotacji (pianowy koncentrat, komorowy odpad) przesiano na trzy wąskie klasy ziarnowe: +40–71, +71–100 i +100–125 μm , w których oznaczano zawartość łupka i kwarcu przy użyciu mikroskopu Motic SFC-11. Próbkę analizowaną były pod kątem obszaru powierzchni zajmowanej przez ziarna kwarcu oraz łupka. W tym celu za pomocą programu NIS-Elements dokonano podziału ziarn ze względu na intensywność koloru wyznaczając tym samym ich powierzchnię. Uzyskane dane importowano do programu MS Excel, gdzie obliczano stosunek powierzchni ziarn kwarcu i łupka miedzionośnego do powierzchni wszystkich ziarn, co pozwoliło na obliczenie zawartości tych składników w poszczególnych produktach flotacji.

Tabela 1.

Charakterystyka odczynników flotacyjnych użytych do badań.

CCC₉₅ wyznaczone przez (a) Azgomio i in. (2007), (b) Zhanga i in. (2012), i (c) z równania Kowalczyka (2013)

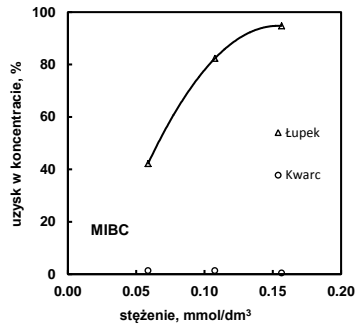
Odczynnik	Masa molowa, g/mol	CCC ₉₅ , mM
metyloizobutylokarbinol (MIBC), C ₆ H ₁₄ O	102,2	0,080 ^a
n-oktanol, CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	130,2	0,062 ^b
eter monobutyloowy glikolu trietylenowego (C ₄ E ₃), C ₄ H ₉ O(C ₂ H ₄ O) ₃ H	206,3	0,111 ^c
eter monometyloowy glikolu dietylenowego (C ₂ E ₂), C ₂ H ₅ O(C ₂ H ₄ O) ₂ H	134,2	0,252 ^c
pirydyna, C ₅ H ₅ N	79,1	0,301 ^c

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

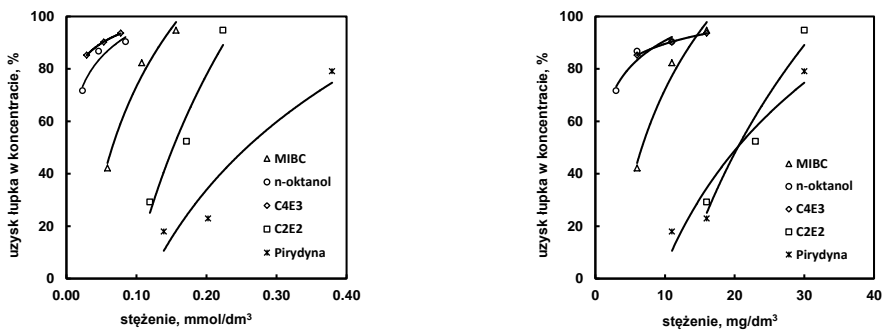
Na rysunku 1. przedstawiono wykres zależności uzysk łupka i kwarcu od stężenia odczynnika flotacyjnego. Jako przykład przedstawiono dane dla MIBC. Można zauważyć, że uzysk łupka wzrasta wraz ze wzrostem stężenia MIBC, podczas gdy uzysk kwarcu pozostaje bez zmian i jest bliski zeru. Niewielkie uzyski kwarcu spowodowane są jego wyniesieniem mechanicznym w maszynie flotacyjnej (Konopacka, 2005). Zjawisko to obserwowane było dla wszystkich badanych w tej pracy speniaczy.

Rysunki 2 i 3 przedstawiają wpływ typu i stężenia speniacza na proces flotacji łupka miedzionośnego. Stężenie odczynników flotacyjnych może być wyrażane na wiele sposobów, w tym jako masa oraz liczba moli speniacza na objętość roztworu (rys. 2), masa speniacza na masę flotowanych ziarn, oraz jako znormalizowane stężenie, czyli stosunek stężenia speniacza c do krytycznego stężenia koalescencji CCC₉₅ (rys. 3), przy założeniu, że oba stężenia wyrażone są w tym samych jednostkach (Kowalczyk i in., 2014, Peng i Drzymała, 2014). Na podstawie rys. 2 i 3. można zauważyć, że dla wszystkich badanych odczynników speniających (MIBC, n-oktanol, C₄E₃, C₂E₂, pirydyna) uzysk łupka wrasta wraz ze stężeniem odczynnika. Najwyższe uzyski (powyżej 90%) przy niskim zużyciu obserwuje się dla trzech spośród pięciu badanych odczynników (MIBC i C₄E₃ 16 mg/dm^3 , n-oktanol 11 mg/dm^3). W przypadku C₂E₂

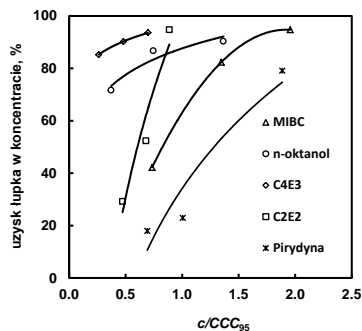
i pirydyny wysokie uzyski otrzymuje się dla dużych stężeń (30 mg/dm³). Maksymalny uzysk łupka w obecności pirydyny wynosił około 80%, co oznacza, że spośród wszystkich badanych w tej pracy odczynników, pirydyna jest najmniej efektywna we flotacji łupka miedzionośnego.



Rysunek 1.
Uzysk łupka i kwarcu w zależności od stężenia MIBC



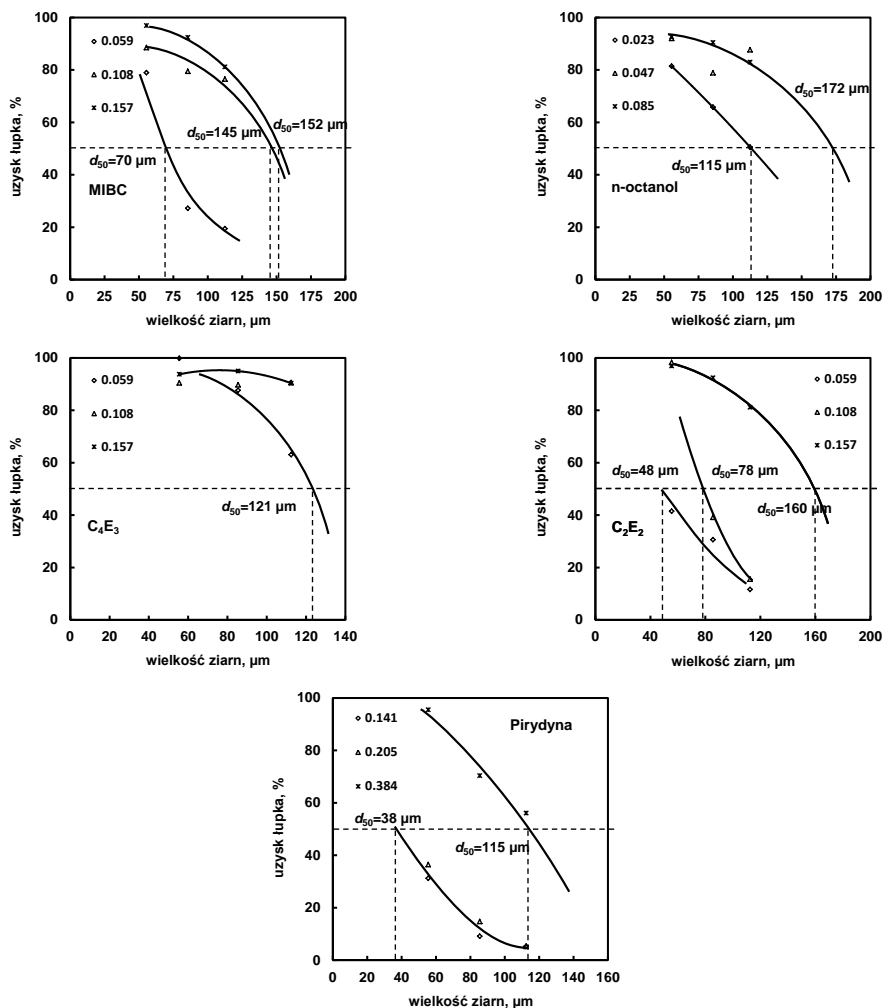
Rysunek 2.
Wpływ typu oraz stężenia odczynnika flotacyjnego na uzysk łupka miedzionośnego



Rysunek 3.
Wpływ normalizowanego stężenia odczynnika flotacyjnego wyrażonego jako c/CCC_{95} na uzysk ziarn łupka miedzionośnego

Na podstawie rys. 2. można również zauważyć, że badane odczynniki flotacyjne tworzą dwie grupy rodzin. Pierwsza z nich to rodzina odczynników, dla których uzysk łupka jest wysoki przy niewielkim zużyciu masowym. Druga grupa natomiast to taka, dla której wysokie uzyski łupka możliwe są przy zastosowaniu dużych stężeń. Podział odczynników flotacyjnych na dwie rodziny był również zaobserwowany przez Kowalczyka i in. (2014).

Na rysunku 4. przedstawiono uzysk łupka w różnych klasach ziarnowych dla badanych odczynników chemicznych. Badania wykonano w celu wyznaczenia maksymalnego rozmiaru flotującego ziarna łupka miedzionośnego we flotacji pianowej. Maksymalny rozmiar flotującego ziarna zdefiniowano jako d_{50} , czyli rozmiar dla którego uzysk wynosił 50%. Miara ta była wcześniej wykorzystana przez różnych badaczy (Chipfunhu i in., 2010; Kowalczyk i in., 2011).



Rysunek 4.

Uzysk łupka w koncentracji od wielkości ziarn dla różnego typu i stężenia odczynnika flotacyjnego

Maksymalny rozmiar flotującego ziarna łupka miedzionośnego zależy od typu i stężenia odczynnika flotacyjnego (rys. 4). Dla MIBC o stężeniu 0,059 mM d_{50} wynosi 70 μm , podczas gdy dla 0,108 i 0,157 mM d_{50} wynosi, odpowiednio, 145 i 152 μm . Oznacza to, że użycie większej ilości odczynnika pozwala na wyflotowanie ziarn o większych rozmiarach. Różnice w wielkości górnej granicy rozmiaru flotujących ziarn łupka w zależności od stężenia widoczne są dla wszystkich badanych w tej pracy odczynników (rys. 4).

Znajomość maksymalnej wielkości flotującego ziarna d_{50} oraz jego hydrofobowości wyrażonej jako postępujący kąt zwilżania θ_a daje możliwość wyznaczenia stałej urządzenia flotacyjnego A , w której prowadzony był proces (Kowalczuk i in., 2011):

$$d_{50} = \left(\frac{6\sigma}{1000 g \Delta\rho_p} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{\theta_a}{2}\right) \left(\frac{A-100}{A-141.42 \sin\left(\frac{\theta_a}{2}\right)} \right), \quad (1)$$

gdzie σ oznacza dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworu wodnego (N/m^2), θ_a postępujący (odrywu) kąt zwilżania ($^\circ$), g przyspieszenie ziemskie ($9,81 \text{ m/s}^2$), $\Delta\rho$ różnica gęstości pomiędzy ziarnem a roztworem wodnym (g/cm^3). Stała urządzenia flotacyjnego A jest niezależna od wielkości oraz hydrofobowości ziarn, ale zależy od gęstości ziarna zgodnie z równaniem (Kowalczuk i in., 2011):

$$A = \frac{[A_o \cdot (16 - \rho_p) + 100 \cdot \rho_p]}{16}, \quad (2)$$

gdzie A_o jest bezwymiarową stałą urządzenia flotacyjnego charakteryzująca jego dynamikę, natomiast ρ_p jest gęstością ziarna wyrażoną jako g/cm^3 . W tabeli 2. zebrano wartości d_{50} i θ_a dla stężeń MIBC i n-oktanolu, dla których możliwe było wyznaczenie A_o . Wartości kątów zwilżania zaczerpnięto z pracy Bednarek i Kowalczuka (2014). Na podstawie równań 1 i 2 oraz danych zawartych w tabeli 2. wyznaczono średnią wartość bezwymiarowej stałej laboratoryjnej maszynki flotacyjnej typu mechanicznego Mechanobr (pojemność celki 0,25 dm^3 , obroty wirnika 3000 obr./min, przepływ powietrza 40 dm^3/h), która wynosi $A_o \sim 104$. Zgodnie z rozważaniami Kowalczuka i in. (2011) maszynka Mechanobr pracuje w warunkach silnie turbulentnych.

Tabela 2.

Wartości d_{50} i θ_a łupka miedzionośnego w obecności różnych odczynników flotacyjnych. Wartości kątów zwilżania zaczerpnięto z pracy Bednarek i Kowalczuka (2014)

	MIBC			n-oktanol	
stężenie, c, mM	0,059	0,108	0,157	0,023	0,085
d_{50} , μm	70	145	152	115	172
θ_a , $^\circ$	41	40	40	42	38

Przedstawiona zależność pomiędzy maksymalną wielkością flotującego ziarna a jego hydrofobowością (równanie 1) daje możliwość wyznaczenia nie tylko wielkości flotujących ziarn, ale również hydrofobowości łupka miedzionośnego wyrażonej jako tak zwany flotometryczny kąt zwilżania, czyli kąt odrywu ziarna z powierzchni pęcherzyka gazowego, w obecności odczynników flotacyjnych, dla których kąt zwilżania nie był mierzony:

$$\theta_a = 2 \arcsin \left[\frac{d_{50}(104 - 0.25\rho_p)}{141.42d_{50} + (4 - 0.25\rho_p) \left(\frac{6\sigma}{1000 g\Delta\rho_p} \right)^{1/2}} \right]. \quad (3)$$

W równaniu 3. rozmiar ziarn d_{50} wyrażony jest w metrach, napięcie powierzchniowe roztworu wodnego σ w N/m^2 , przyspieszenie ziemskie g w m/s^2 , natomiast gęstość roztworu wodnego i ziarn w g/cm^3 . Flotometryczny kąt zwilżania (odrywu ziarna z powierzchni pęcherzyka) można w łatwy sposób przeliczyć na tak zwany spoczynkowy kąt zwilżania zgodnie z równaniem (Drzymała, 1994):

$$\theta_s = \arcsin \left[\frac{d_{50}}{d_b} \sin \left(\frac{\theta_a}{2} \right) \right] + \left(\frac{\theta_a}{2} \right), \quad (4)$$

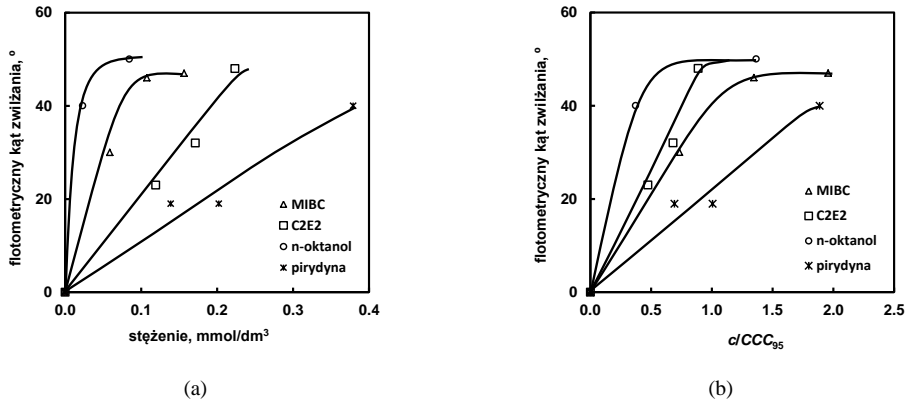
gdzie d_b oznacza średnicę pęcherzyka gazowego i dla maszyny Mechanobr przyjęto 3,1 mm.

W tabeli 3. przedstawiono wyznaczone wartości flotometrycznych i spoczynkowych kątów zwilżania dla badanych w tej pracy speniaczy (MIBC, n-oktanol, C_4E_3 , C_2E_2 , pirydyna). Wartości wyznaczonych flotometrycznych kątów zwilżania w zależności od stężenia odczynnika flotacyjnego wyrażonego jako mmol/dm^3 (a) oraz c/CCC_{95} (b) przedstawiono na rys. 5. Na podstawie tabeli 3. oraz rys. 5a można zauważyć, że wartości flotometrycznych kątów zwilżania ulegają zmianie w zależności od typu i dawki odczynnika flotacyjnego. Otrzymane wyniki mogą wskazywać, że badane odczynniki flotacyjne działają hydrofobizująco na powierzchnię łupka miedzionośnego zwiększając jego kąt zwilżania od 0° (gdy brak odczynnika) do niemal 50° (przy największych stężeniach odczynnika), co jest widoczne na przykład dla n-oktanolu. Z drugiej jednak strony, zmierzone wartości postępujących i cofających kątów zwilżania łupka miedzionośnego metodą siedzącej kropli, w obecności różnych reagentów chemicznych, w tym n-oktanolu, wskazują, że kąty zwilżania praktycznie nie ulegają zmianie wraz z dodaniem odczynnika (Bednarek i Kowalczuk, 2014). Oznacza to, że badane odczynniki w procesie flotacji łupka miedzionośnego pełnią rolę speniaczy, a nie kolektorów. Wzrost flotometrycznego kąta zwilżania i jednocześnie rozmiaru flotujących ziarn wraz ze wzrostem stężenia speniacza spowodowany jest ujawnieniem tak zwanej naturalnej hydrofobowości ziarn mineralnych, co było również obserwowane przez Drzymałę (2014). Obecność speniaczy powoduje także łatwe zrywanie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy ziarenkiem a pęcherzykiem powietrza (Kosior in., 2011). Większa flotometryczna hydrofobowość oraz zerwanie cienkiej warstwy cieczy (filmu) skutkuje zmniejszeniem czasu utworzenia kontaktu trójfazowego na granicy faz ciało stałe–ciecz–gaz potrzebnego do zajścia procesu flotacji.

Tabela 3.
Wyznaczone wartości flotometrycznego θ_a i spoczynkowego kąta zwilżania θ_s , łupka miedzionośnego w obecności speniaczy

	MIBC			n-oktanol		C_4E_3	C_2E_2			pirydyna	
$d_{50}, \mu\text{m}$	70	145	152	115	172	121	48	78	160	38	115
$\theta_a, ^\circ$ (równanie 3)	30	46	47	40	50	42	23	32	48	19	40
$\theta_s, ^\circ$ (równanie 4)	14	22	21	19	23	21	11	18	22	10	19

Rysunek 5a pokazuje, że typ oraz dawka spiniacza determinuje wartość flotometrycznego kąta zwilżania łupka miedzionośnego. Jednak gdy stężenie spiniacza przedstawi się formie znormalizowanej, czyli jako c/CCC_{95} (rys. 5b), gdzie CCC_{95} jest parametrem charakteryzującym zdolność spiniacza do zapobiegania koalescencji pęcherzyków gazowych, można zauważyć, że działanie spiniaczy jest podobne.



Rysunek 5.

Flotometryczny kąt zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od dawki spiniacza wyrażonej w mmol/dm³ (a) oraz formy znormalizowanego stężenia (c/CCC_{95}) (b)

WNIOSKI

W pracy wyznaczono maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności różnych odczynników flotacyjnych (MIBC, n-oktanol, C₂E₂, C₄E₃ oraz pirydyna). Otrzymane wartości pozwoliły na wyznaczenie bezwymiarowej stałej urządzenia flotacyjnego maszyny flotacyjnej Mechanobr, której średnia wartość wyniosła 104. Znajomość stałej urządzenia flotacyjnego oraz górnej granicy rozmiaru ziarn flotujących pozwoliło na wyznaczenie flotometrycznych i spoczynkowych wartości kątów zwilżania łupka miedzionośnego w obecności badanych odczynników flotacyjnych. Wykazano, że odczynniki te w dynamicznych warunkach procesu flotacji pianowej łupka miedzionośnego pełnią rolę spiniaczy, powodują łatwe zrywanie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy ziarenkiem a pęcherzykiem gazowym oraz odsłaniają naturalną hydrofobowość łupka miedzionośnego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- Azgomi, F., Gomez, C.O., Finch, J.A., 2007, *Correspondence of gas holdup and bubble size in presence of different frothers*, Int. J. Miner. Process., 83, 1–11.
- Bakalarz, A., 2014, *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*, w: Łupki miedzionośne, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.

- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51-55.
- Cependa, K., Drzymała, J., Lewicka, M.P., 2014, *Gęstość łupka miedziowego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 19-21.
- Chipfunhu, D., Zanin, M., Grano, S., 2010, *The dependency of the critical contact angle for flotation on particle size—Modelling the limits of fine particle flotation*, Miner. Eng., 24(1), 50–57.
- Drzymała, J., 1994, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2: Maximum size of floating particles and contact angle*, Int. J. Miner. Process., 42, 153–167.
- Drzymała, J., 2014, *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- Gardjan, J., 2013, *Alkohole jako kolektory flotacyjne łupka miedziowego*, praca magisterska, opiekun P.B. Kowalczyk, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnicztwa i Geologii.
- Gontijo, C. de F., Fornasiero, D., Ralston, J., 2007, *The limits of fine and coarse particle flotation*, Can. J. Chem. Eng. 85, 739–747.
- Konopacka, Ż., 2005, Flotacja mechaniczna, Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- Kosior, D., Zawala, J., Malysa, K., 2011, *When and how α -terpineol and n-octanol can inhibit the bubble attachment to hydrophobic surfaces*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 47, 169–181
- Kowalczyk, P.B., Sahbaz, O., Drzymała, J., 2011, *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng., 24(8), 766–771.
- Kowalczyk, P.B., Drzymała, J., 2011, *Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials*, Ind. Eng. Chem. Res., 50(7), 4207–4211.
- Kowalczyk, P.B., 2013, *Determination of critical coalescence concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers*, Ind. Eng. Chem. Res., 52(33), 11752–11757.
- Kowalczyk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymała, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 50(2), 835–840.
- Scheludko, A., Toshev, B.V., Bojadjiev D.T., 1976, *Attachment of particles to a liquid surface (Capillary Theory of flotation)*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 12, 2815–2828.
- Zhang, W., Nasset, J.E., Rao, R., Finch, J.A., 2012, *Characterizing frothers through critical coalescence concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship*, Minerals, 2, 208–227.
- Peng, M., Drzymała, J., 2014, *Porównywanie uzysków łupka miedzionośnego flotacyjnie separowanego z mieszaniny modelowej z kwarcem w obecności spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 71-75.

FLOTACJA PIANOWA ZIARN ŁUPKA I KWARCU W CELCE HALLIMONDA

Joanna SZAJOWSKA, Krystian WEJMAN, Przemysław B. KOWALCZYK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ typu oraz dawki wybranych odczynników spieniających na proces flotacji ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w jednopęcherzykowej celce Hallimonda. Wykazano, że uzysk łupka we flotacji pianowej rośnie wraz ze stężeniem speniacza. Podczas gdy łupek miedzionośny flotował w obecności każdego użytego speniacza (MIBC, C_4E_3 , heksyloamina), flotację kwarcu zaobserwowano jedynie w obecności heksyloaminy. Wykazano, że pierwszorzędowa stała szybkości flotacji ziarn kwarcu rośnie wraz ze stężeniem heksyloaminy, która nie działa hydrofobizująco na jego powierzchnię.

WPROWADZENIE

Flotacja jest fizykochemicznym procesem stosowanym na całym świecie do wzbogacania rud, surowców i innych materiałów. Skuteczność procesu flotacji zależy od wielu parametrów, w tym od właściwości flotowanych materiałów, użytych odczynników flotacyjnych oraz typu urządzenia, w którym prowadzony jest proces separacji. Jedną z głównych cech flotowanych materiałów jest ich hydrofobowość wyrażona jako kąt zwilżania (Drzymała, 2007). Hydrofobowe ciała stałe posiadają niezerowy kąt zwilżania (Nguyen i Schulze, 2004). Do zwiększenia hydrofobowości stosuje się odczynniki hydrofobizujące, zwane również kolektorami.

Flotację można prowadzić jako proces pianowy lub bezpianowy. Flotację pianową prowadzi się w obecności odczynników spieniających (speniaczy), zadaniem których jest wytworzenia stabilnej piany oraz zapobieganie koalescencji pęcherzyków gazowych (Cho i Laskowski, 2002). W literaturze istnieje wiele danych dotyczących bezpianowej flotacji ziarn mineralnych i materiałów nieorganicznych w celce Hallimonda (Drzymała, 1994a; 1994b). Zaletą celki Hallimonda jest to, że w łatwy sposób można przetestować flotowalność ciał stałych, oraz na podstawie bilansu sił działających na układ, można obliczyć maksymalny rozmiar flotujących cząstek (ziarn, kropel itd.) oraz ich kąt zwilżania (Kowalczyk i in., 2011; Kowalczyk i Drzymała, 2011). Wyznaczony na podstawie bilansu sił kąt zwilżania dla kwarcu i łupka wskazuje, że te ciała stałe są hydrofilowe i nie podlegają flotacji bezpianowej. Dlatego w pracy tej flotacji poddano ziarna łupka i kwarcu w obecności speniaczy, w celu określenia wpływu typu i dawki tych odczynników na proces flotacji w celce Hallimonda.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego i eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A., oraz kwarc z Kopalni i Zakładu Przerobczego Piasków Szklarskich Osiecznica Sp. z o.o. Łupek miedzionośny jest nośnikiem węgla organicznego (około 10%), skaleni, glinokrzemianów, dolomitu oraz

siarczkowych minerałów miedzi, głównie bornitu. Użyty do badań kwarc charakteryzował się wysoką czystością (98% SiO₂, 0,05% Fe₂O₃, 0,3% TiO₂). Gęstość oraz wielkość ziarn łupka i kwarcu były takie same i wynosiły, odpowiednio, 100-200 μm i 2500 kg/m³. Zatem w eksperymentach użyto materiałów o tych samych rozmiarach i gęstości, co pozwala na wykluczenia wpływu różnicy tych parametrów na proces flotacji.

Flotację przeprowadzono w szklanej, jednopęcherzykowej celce Hallimonda o pojemności 200 cm³ i wysokości 36 cm, przy stałym przepływie powietrza. Stała charakteryzująca hydrodynamikę celki Hallimonda A =wynosi 117 (Kowalczyk i in., 2011), co oznacza, że flotacja zachodzi w warunkach dynamicznych (gdy A =100 warunki silnie turbulentne, 1000 statyczne).

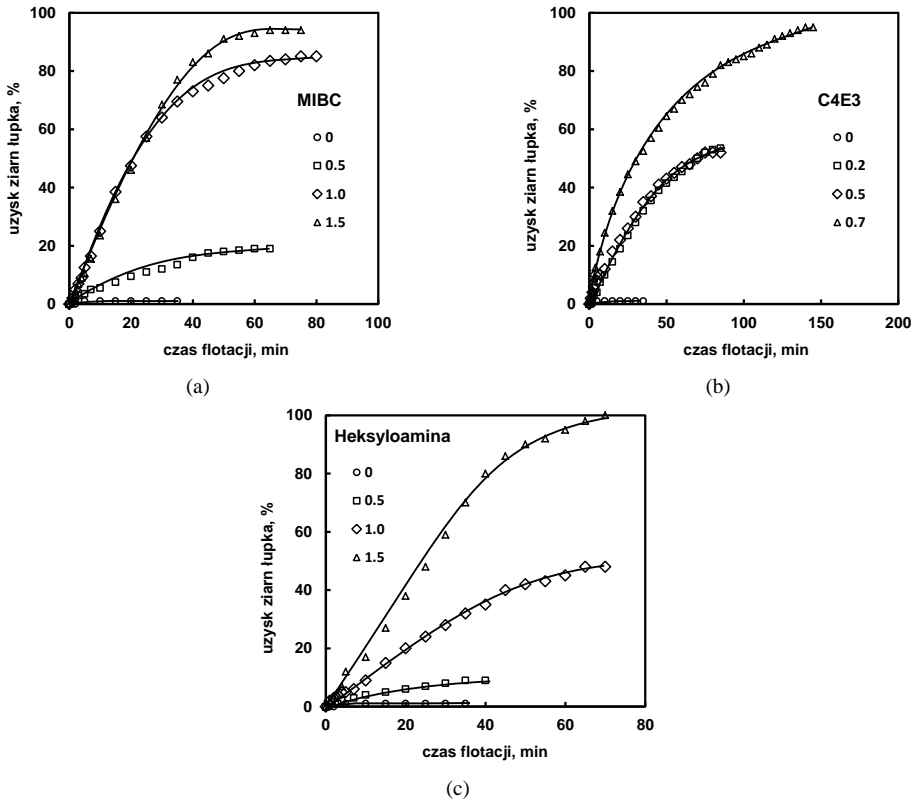
Nadawę do flotacji stanowił łupek i kwarc, w ilości 2 g. Oba materiały flotowano niezależnie przy naturalnym pH. Flotację wykonano w obecności czystej wody destylowanej oraz przy różnych stężeniach (dawkach) odczynników flotacyjnych, których charakterystykę podano w tabeli 1. Łupek flotowano w obecności MIBC, C₄E₃ i heksyloaminy, podczas gdy kwarc w obecności MIBC, heksyloaminy, chlorku amonu i chlorowodoru metyloaminy.

Tabela 1.
Charakterystyka odczynników flotacyjnych użytych do badań

Odczynnik	Formuła	Masa molowa, g/mol
metyloizobutylokarbinol (MIBC)	C ₆ H ₁₄ O	102,18
ether monobutyłowy glikolu trietylenowego (C ₄ E ₃)	C ₄ H ₉ O(C ₂ H ₄ O) ₃ H	206,28
heksyloamina	C ₆ H ₁₃ NH ₂	101,18
chlerek amonu	NH ₄ Cl	53,49
chlorowodorek metyloaminy	CH ₃ NH ₂ ·HCl	67,52

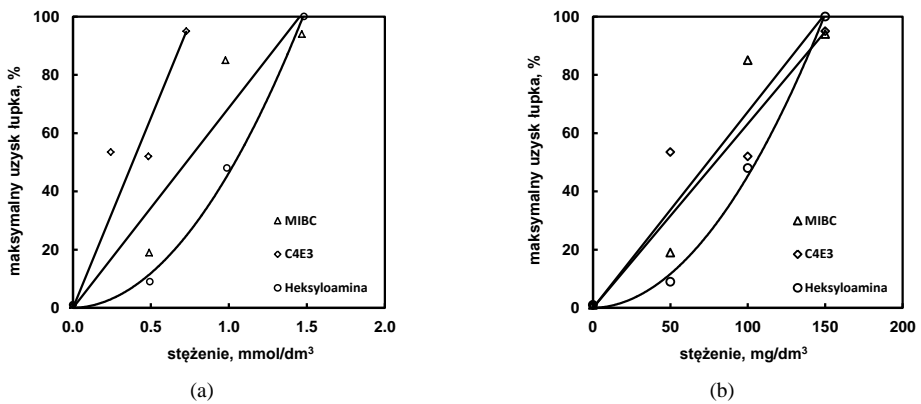
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na rysunku 1. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w obecności (a) MIBC, (b) C₄E₃ oraz (c) heksyloaminy przy różnych dawkach wyrażonych w mmol/dm³. Uzysk łupka flotowanego wyłącznie w wodzie destylowanej (stężenie 0) nie przekracza 4%, co oznacza, że łupek nie flotuje bez odczynników, a niewielki uzysk wskazuje na jego wyniesienie mechaniczne. Mechanizm flotacji mechanicznej ziarn mineralnych został opisany w pracy Konopackiej i Drzymaly (2010) oraz Wanga i in. (2015). Według Kowalczyka i Drzymaly (2012) brak flotacji łupka w wodzie spowodowany jest jego flotometryczną hydrofilnością. Jednak najnowsze badania wskazują, że łupek jest materiałem hydrofobowym, a jego postępujący i cofający kąt zwilżania, mierzony przez fazę wodną, wynosi odpowiednio 43 i 24° (Bednarek i Kowalczyk, 2014). Oznacza to, że hydrofobowość, jako cecha materiału, jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do zajścia procesu flotacji ziarn mineralnych. Dopiero dodanie odczynnika flotacyjnego (MIBC, C₄E₃, heksyloaminy) spowodowało flotację ziarn łupka (rys. 1 i 2). Można zauważyć, że im wyższe stężenie odczynnika, tym wyższe uzyski łupka. Użycie większej dawki odczynnika przyspiesza proces flotacji. Dla największych użytych dawek uzysk łupka jest bliski 100%.



Rysunek 1.

Kinetyka flotacji ziarn łupka miedzionośnego w obecności różnych odczynników flotacyjnych



Rysunek 2.

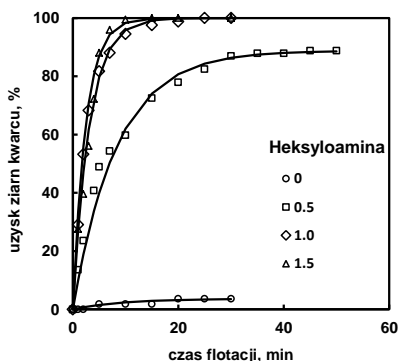
Maksymalny uzysk łupka miedzionośnego w zależności od typu i stężenia odczynnika flotacyjnego, (a) mmol/dm³, (b) mg/dm³

W celu porównania wpływu użytych odczynników na proces flotacji ziarn mineralnych, innych niż łupki miedzionośny, badania wykonano na kwarcu, który według wielu badaczy jest materiałem hydrofilowym (Tarasevich, 2007; Wang i in., 2014). Aby zainicjować proces flotacji kwarcu wymagane jest użycie odczynników hydrofobizujących (kolektorów), którymi najczęściej są aminy o długich łańcuchach węglowodorowych (Fuerstenau i in., 1964). Najczęściej stosowanym odczynnikiem we flotacji kwarcu jest dodecyloamina (Smith i Scott, 1990; Sahbaz i in., 2013). W tej pracy flotację kwarcu przeprowadzono w obecności MIBC oraz różnych związków pochodnych aminy, w tym heksyloaminy, chlorku amonu i chlorowodoru metyloaminy.

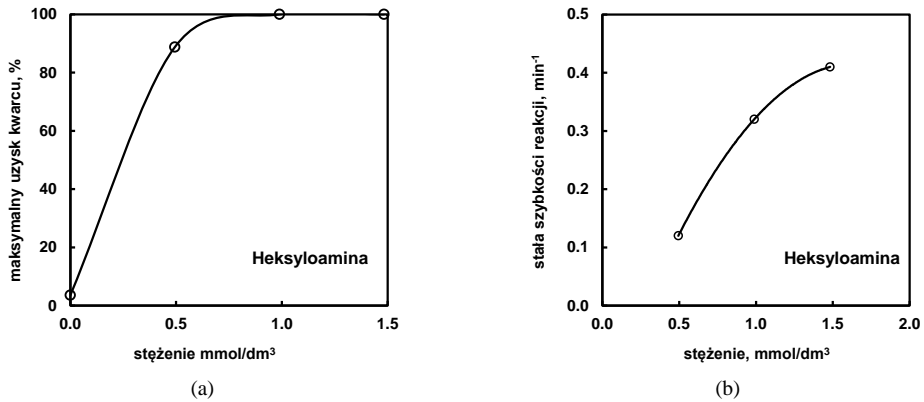
Na rysunku 3. przedstawiono flotację ziarn kwarcu w czasie, dla różnych stężeń heksyloaminy, wyrażonych w mmol/dm^3 . Można zauważyć, że podobnie jak w przypadku łupka, kwarc również nie flotuje w czystej wodzie destylowanej (stężenie 0). Niewielkie uzyski kwarcu wskazują na jego wyniesienie mechaniczne. Dopiero obecność heksyloaminy powoduje, że kwarc zaczyna flotować. Uzysk kwarcu rośnie wraz ze stężeniem heksyloaminy (rys. 3 i 4) i dla stężenia $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ już po 20 minutach cały kwarc został wyflotowany. Większa dawka odczynnika jedynie przyspiesza proces flotacji, gdyż pierwszorzędowa stała szybkości flotacji rośnie wraz ze stężeniem, co pokazano na rys. 4b.

W przypadku użycia MIBC obserwowano powstanie piany flotacyjnej, jednak kwarc nie flotował. Dla chlorku amonu i chlorowodoru metyloaminy zastosowano bardzo wysokie stężenia odczynników (bliskie granicy rozpuszczalności) jednak nie zaobserwowano ani piany ani flotacji kwarcu. Oznacza to, że MIBC, chlorek amonu oraz chlorowodorek metyloaminy nie inicjują procesu flotacji ziarn kwarcu, czyli nie następuje przyłączenie ziarna do pęcherzyka gazowego.

Można by przypuszczać, że użyte do badań odczynniki flotacyjne, w obecności których zachodzi proces flotacji, pełnią rolę kolektorów, jednak najnowsze badania wskazują, że nie zmieniają one hydrofobowości ciał stałych (łupka i kwarcu) (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Szmajda, 2015). Oznacza to, że w procesie flotacji heksyloamina, MIBC i C_4E_3 pełnią rolę jedynie speniaczy. Speniacze zmniejszają wielkość pęcherzyków gazowych zapobiegając koalescencji oraz stabilizują pianę flotacyjną (Cho i Laskowski, 2002). Rolą speniaczy jest również zerwanie filmu wodnego pomiędzy ziarnem a pęcherzykiem gazowym, dzięki czemu proces flotacji jest skuteczniejszy. Wyższe stężenie speniacza przyspiesza proces flotacji (stała szybkości flotacji rośnie, rys. 4b), oraz powoduje, że czas tworzenia kontaktu na granicy faz ciało stałe-ciecz-gaz jest krótszy (Kosior i in., 2011).



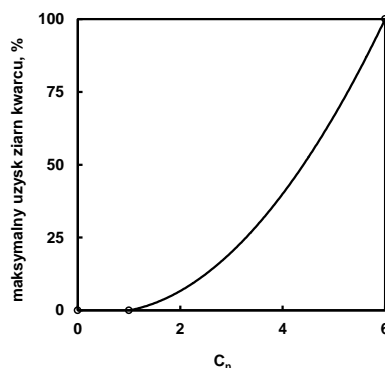
Rysunek 3.
Kinetyka flotacji ziarn kwarcu w obecności heksyloaminy



Rysunek 4.

Wpływ stężenia heksyloaminy na (a) maksymalny uzysk oraz (b) stałą szybkości I rzędu flotacji ziarn kwarcu

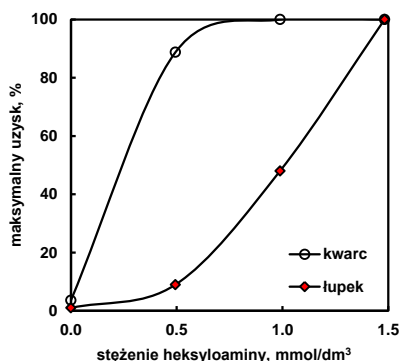
Na rysunku 5. przedstawiono pozorną zależność pomiędzy maksymalnym uzyskiem ziarn kwarcu a liczbą węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki chlorku amonu ($C=0$), chlorowodoru metyloaminy ($C=1$) oraz heksyloaminy ($C=6$). Uzysk flotacji rośnie wraz z liczbą węgla oraz długością łańcucha węglowodorowego w cząsteczce aminy. Można zatem przypuszczać, że przy odpowiednim stężeniu rozpuszczonego w wodzie odczynnika z grupy amin o relatywnie krótkim łańcuchu węglowodorowym: etylo- ($C=0$), propylo- ($C=3$), butylo- ($C=4$) oraz pentyloaminy ($C=5$) nastąpi flotacja kwarcu. Związki te są relatywnie łatwo rozpuszczalne w wodzie. Aminy z dłuższym łańcuchem węglowodorowym (od oktyloaminy, $C=8$) są trudno rozpuszczalne w wodzie i wykazują właściwości hydrofobizujące. Wpływ stężenia oraz długości łańcucha węglowodorowego amin na uzysk kwarcu przedstawiono w pracy Fuerstaneua i in. (1964).



Rysunek 5.

Uzysk kwarcu w zależności od liczby węgla w cząsteczce chlorku amonu ($C=0$), chlorowodoru metyloaminy ($C=1$) i heksyloaminy ($C=6$)

Na rysunku 6. porównano flotację ziarn łupka i kwarcu w zależności od stężenia heksyloaminy. Wysokie uzyski kwarcu obserwuje się przy niskich stężeniach odczynnika. Dla stężenia $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ uzysk kwarcu wynosi 90%, podczas gdy łupka zaledwie 10%. Dopiero przy dużych dawkach heksyloaminy obserwuje się całkowitą flotację łupka miedzionośnego. Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku flotacji łupka w mieszaninie z kwarcem, możliwy jest ich rozdział, przy zastosowaniu odpowiednich typów i dawek spieniaczy.



Rysunek 6.
Wpływ heksyloaminy na uzysk ziarn łupka i kwarcu

WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ typu oraz stężenia spieniaczy na proces flotacji ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w jednopęcherzykowej celce Hallimonda. Wykazano, że zarówno kwarc jak i łupek miedzionośny nie flotują w wodzie destylowanej, a ich niewielkie uzyski spowodowane są wyniesieniem mechanicznym. Dopiero użycie odczynników spieniających inicjuje proces flotacji, a uzysk ziarn łupka i kwarcu rośnie wraz ze stężeniem spieniacza. Wyższe stężenie spieniacza przyspiesza proces flotacji oraz powoduje, że czas tworzenia kontaktu na granicy faz ciało stałe-ciecz-gaz jest krótszy. Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku flotacji łupka w mieszaninie z kwarcem, możliwy jest ich rozdział, przy zastosowaniu odpowiednich typów i dawek odczynników spieniających bez użycia kolektorów.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- Bednarek, P., Kowalczyk P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51-55.
- Cho, Y.S., Laskowski, J.S., 2002, *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*, Int. J. Miner. Process. 64, 69–80.
- Drzymała, J., 1994a, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2: Maximum size of floating particles and contact angle*, Int. J. Miner. Process., 42, 153–167.

- Drzymala, J., 1994b, *Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Adv. Colloid Interface Sci., 50, 143–185.
- Drzymala, 2007, *Mineral Processing. Foundations of theory and practice of minerallurgy*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2007.
- Fuerstanau, D.W., Healy, T.W., Somasundaran, P., 1964, *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*, Trans. AIME, 229, 321–323.
- Konopacka, Z., Drzymala, J., 2010, *Types of particles recovery-water recovery entrainment plots useful in flotation research*, Adsorption, 16 (4-5), 313–320.
- Kosior, D., Zawala, J., Malysa, K., 2011, *When and how α -terpineol and n-octanol can inhibit the bubble attachment to hydrophobic surfaces*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 47, 169–182.
- Kowalczyk, P.B., Drzymala, J., 2011, *Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials*, Ind. Eng. Chem. Res. 50(7), 4207–4211.
- Kowalczyk, P.B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2011, *Maximum size of floating particles in different flotation cells*, Miner. Eng. 24(8), 766–771.
- Nguyen, A.V., Schulze, H.J., 2004, *Colloidal science of flotation*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Sahbaz, O., Ucar., A., Oteyaka, B., 2013, *Velocity gradient and maximum floatable particle size in the Jameson cell*, Miner. Eng., 41, 79–85.
- Smith., R.W., Scott., J.L., 1990, *Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz*, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 7(2), 81–94.
- Szmajda, K., 2015, *Pomiar postępującego i cofającego kąta zwilżania kwarcu w obecności wybranych reagentów chemicznych*, praca dyplomowa, opiekun: P.B. Kowalczyk, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska.
- Tarasevich, Yu.,I., 2007, *The surface energy of hydrophilic and hydrophobic adsorbents*, Colloid Journal, 69(2), 212–220.
- Wang, X., Yin, X., Nalaskowski, J., Du, H., Miller, J.D., 2014, *Molecular features of water films created with bubbles at silica surfaces*, Surface Innovations, doi:10.1680/si.14.00006 (w druku).
- Wang, L., Peng, Y., Runge, K., Bradshaw, D., 2015, *A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation*, Miner. Eng., 70, 77–91.
- Wang, L., *Modeling of bubble coalescence in saline water in the presence of flotation frothers*, Int. J. Miner. Process., 134, 41–49.

FLOTACJA ŁUPKA MIEDZIOWEGO W OBECNOŚCI GAMMA-WALEROLAKTONU JAKO SPIENIACZA

Jerzy CICHANŃSKI, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Łupek miedzionośny z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego poddano flotacji w wodzie w obecności gamma-walerolaktonu. Flotacje prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr. Stwierdzono, że gamma-walerolakton powoduje flotację naturalnie hydrofobowego łupka i działa jako speniacz. Otrzymane wyniki flotacyjne wskazują, że do flotacji naturalnie hydrofobowego łupka można zastosować nie tylko alkohole, ale także reagenty chemiczne o inny charakterze, w tym laktony. Zaletą użytego gamma-walerolaktonu jest jego łatwa i tania produkcja z celulozy, a wadą duże stężenie, które musi być zastosowane we flotacji. Stężenie to wynosi powyżej 400 gramów gamma-walerolaktonu na megagram flotowanego łupka.

WPROWADZENIE

Odczynniki flotacyjne są nieodłącznym elementem procesu flotacji (Wills, 1979). Bez użycia we flotacji reagenta zwanego speniaczem nie ma flotacji pianowej, którą szeroko stosuje się w przemyśle do wzbogacania rud i surowców (Kelly i Spottisood, 1982; Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Jako speniacze stosuje się wiele rodzajów związków chemicznych. Wśród nich dominują alkohole i ich pochodne, zwłaszcza etoksylogowane i propoksylogowane alkohole (Laskowski, 1998, Drzymala, 2009). W sporadycznych przypadkach można zastosować jako speniacze inne odczynniki, na przykład acetale (Lekki i inni, 1977) lub tlenek mezytylu (Małysa i Pomianowski, 1976).

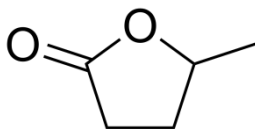
Od dawno poszukuje się coraz to nowszych odczynników flotacyjnych, w tym także speniaczy (Wojtowicz, 1974). Rozważając różne odczynniki chemiczne, które można zastosować jako nowy speniacz, zwrócono uwagę na takie, które mogą być wytwarzane z prostych substancji występujących w przyrodzie, na przykład z celulozy. Celuloza jest bowiem najpowszechniejszą występującą w przyrodzie substancją organiczną i znajduje się w roślinach, zwłaszcza w drewnie. Zatem do badań wybrano gamma-walerolakton, który jest łatwy do wyprodukowania właśnie z celulozy (Wettstein et al., 2012). Jest to odczynnik tani i pochodzi ze źródeł odnawialnych. W tej pracy zastosowano gamma walerolakton do flotacji łupka miedzionośnego aby sprawdzić, czy odczynnik ten może pełnić rolę speniacza flotacyjnego. Wyniki badań zostały opisane w następujących rozdziałach.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Według Wikipedii (2014) gamma-walerolakton (GVL) ma ogólny wzór $C_5H_8O_2$, a jego wzór strukturalny pokazano na rys. 1.

Gamma-walerolakton to organiczny związek chemiczny należący do tak zwanej grupy laktonów. Jest stosowany do wytwarzania polimerów. Jest bezbarwny i ma intensywny miły

zapach. Dlatego jest wykorzystywany przy produkcji perfum. Gamma-walerolakton jest substancją psychoaktywną. Jest łatwo otrzymywany z biomasy celulozowej i jest potencjalnym materiałem napędowym silników, a także rozpuszczalnikiem przyjaznym środowisku. Jego inne nazwy to 4-pentanolid, 4-valerolakton, 4-pentalakton, 4-hydroksypentanowy kwas laktonowy. Jego masa molowa to 100.116 g/mol, gęstość 1.0465 g/cm³. Topi się w temperaturze -31 °C, wrze w temperaturze od 207 to 208 °C. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie (100 mg/cm³). Gamma-walerolakton może być także użyty jako rozpuszczalnik do nienzymatycznej produkcji cukrów z biomasy celulozowej (Luterbacher et al., 2012).



Rysunek 1.

Wzór strukturalny gamma-walerolaktonu (Wikipedia, 2014)

Do badań użyto łupka pochodzącego z LGOM-u i oznaczonego w tej monografii symbolem A. Jest on hydrofobowy, a jego kąt zwilżania wynosi około 40 stopni (Bednarek i Kowalczyk, 2014; Drzymała, 2014). W celu uzyskania odpowiedniego uziarnienia badanego łupka miedziowego, jeden kilogram tej substancji poddano kruszeniu w kruszarce szczękowej. Skruszony materiał został poddany przesiewaniu przez sito o wymiarach oczek 0,125 mm. W ten sposób uzyskano około 250 g frakcji, która spełniała wymogi rozdrobnienia. Pozostała część łupka poddana została mieleniu przy wykorzystaniu młynka. Mielenie oraz przesiewanie prowadzono do momentu, w którym uzyskano łącznie 800 g łupka o uziarnieniu mniejszym niż 0,125 mm.

Flotację prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Mechanobr. Do każdej pojedynczej flotacji używano 70 g łupka, który był umieszczany w celi o pojemności 250 cm³. Celę wypełniano wodą destylowaną. Rozpoczęcie każdej z flotacji poprzedzone było trzyminutowym mieszaniem zawiesiny łupka zawierającego stosowną ilość gamma-walerolaktonu. Produkty flotacji zbierano w następujących odstępach czasu: 120 s, 240 s, 540 s oraz 1500 s.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

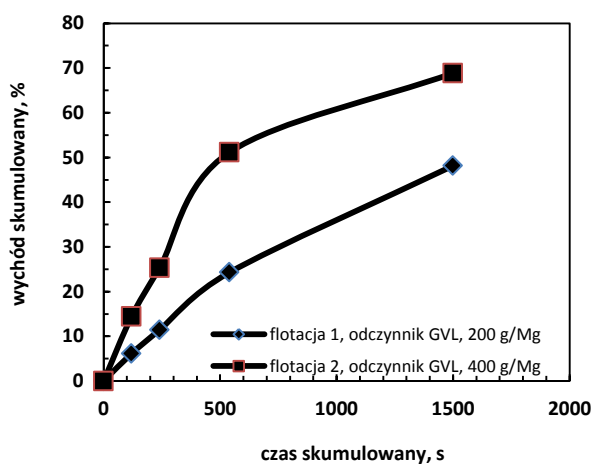
Do badań użyto dwóch dawek gamma-walerolaktonu: 200 g/Mg oraz 400 g/Mg. Wyniki flotacji z użyciem gamma-walerolaktonu przedstawiono na rys. 2.

Na podstawie wykresu można stwierdzić, że w obecności gamma-walerolaktonu zachodzi flotacja łupka miedziowego, a zastosowany odczynnik podczas procesu zachowuje się jak spieniacz. Rysunek ten sugeruje, że dla otrzymania wyższych wychodów (uzysków) łupka należałoby zastosować jeszcze wyższe jego stężenia, prawdopodobnie około 600g/ Mg. Jest to bardzo duża dawka, gdyż zwykle stosuje się znacznie niższe ilości, a w warunkach przemysłowych nawet tylko kilka g/Mg (Duchnowska et al., 2014).

PODSUMOWANIE

Frakcja łupkowa jest najbardziej skomplikowaną częścią polskiej rudy miedzi, zarówno pod względem składu skały płonnej jak i mineralizacji składników użytecznych. Na skład mineralogiczny tej frakcji składają się: kwarc, węglany (dolomit, kalcyt), siarczany (gips, anhydryt), siarczki miedzi oraz minerały ilaste i substancja organiczna. To właśnie stosunkowo

wysoka zawartość węgla organicznego jak i również minerałów ilastych jest przyczyną trudności podczas procesów wzbogacania. Obecność tych składników stwarza problemy z uwalnianiem drobnych wytrąceń siarczoków podczas procesu flotacji. Ma to duży wpływ na powstawanie strat metali w odpadach. Zatem flotacja łupka miedziowego jest trudnym zagadnieniem, które wymaga ciągłych badań i poszukiwania nowych rozwiązań. Dlatego też, w niniejszej pracy zaprezentowano wyniki flotacji łupka miedziowego z użyciem nowego odczynnika flotacyjnego o nazwie gamma-walerolakton. Otrzymane wyniki wskazują, że do flotacji naturalnie hydrofobowego łupka można zastosować nie tylko alkohole, ale także reagenty chemiczne o innym charakterze, w tym laktony. Zaletą użytego gamma-walerolaktonu jest jego łatwa i tania produkcja z celulozy, a wadą duże stężenie, które musi być zastosowane we flotacji. Stężenie to wynosi powyżej 400 gramów gamma-walerolaktonu na megagram flotowanego łupka.



Rysunek 2.

Porównanie wyników flotacji łupka przy użyciu gamma-walerolaktonu jako spieniacza stosując dawki 200 i 400 g/Mg

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

LITERATURA

- Bednarek, P., Kowalczyk, P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedziowego w obecności różnych reagentów chemicznych*, w: Łupek miedziowy, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- Drzymała, J., 2009, *Postawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław.
- Drzymała, J., 2014, *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedziowego*, w: Łupek miedziowy, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- Duchnowska, M., Łuszczkiewicz, A., Drzymała, J., Konopacka, Ż., Kowalczyk, P.B., Bakalarz, A., Foszcz, D., Szyszka, D., Karwowski, P., 2014, *Opracowanie technologii wydzielenia węgla organicznego na etapie flotacji wstępnej*. Raport Nr I-11/2014/S-21, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, listopad 2014.

- Kelly, E.G., Spottiswood, D.J., 1982. *Introduction to mineral processing*, Wiley, New York
- Laskowski, J., Łuszczkiewicz, A., 1989, *Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Laskowski, J., 1998, *Frothers and frothing*, in: *Frothing in Flotation II*, J.S. Laskowski, E.T. Woodburn (eds.), Gordon and Breach, Australia, 1–49.
- Lekki, J., Drzymała, J., Szeja, W., 1977, *Określenie przydatności acetalu propylowego jako spieniacza przez badanie jego oddziaływań na granicy faz chalcogen-roztwór, Część II*, *Cuprum*, 3, 29-33.
- Luterbacher, J.S., Rand, J.M., Alonso, D.M., Han, J., Youngquist, J.T., Maravelias, Ch.T., Pflieger, B.F., Dumesic, J.A., 2014, *Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-derived gamma-Valerolactone*, *Science*, 2014, 17, 277-280.
- Małyś, K., Pomianowski, A., 1976, *Charakterystyka współdziałania flotacyjnego spieniacza i kolektora*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 10, 119-131.
- Wettstein, S.G., Alonso, D.M., Chong, Y., Dumesic, J.A., 2012, *Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems*, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8199-8203.
- Wikipedia, 2014, <http://en.wikipedia.org/wiki/Gamma-Valerolactone>, dostęp grudzień 2014
- Wills, B.A., 1979, *Mineral processing technology*, Pergamon Press, Oxford.
- Wójtowicz, J., 1974, *Kierunki doskonalenia procesów wzbogacania rud miedzi LGOM-u z uwzględnieniem specyfiki tych rud*, *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Mechaniczne Kopalni*, Wrocław, Komitet Górnictwa PAN, 1974, 8, 107-115.

FLOTACJA ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W OBECNOŚCI ETERÓW BUTYLOWO-ETYLENOGLIKOŁOWEGO I BUTYLOWO-DWUETYLENOGLIKOŁOWEGO

Danuta SZYSZKA, Paulina PAŻIK, Agata ZWIERZCHOWSKA

Politechnika Wroclawska, danuta.szyszka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przeprowadzono bezkolektorową flotację łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego (C_4E_1) oraz butylowo-dwuetylenoglikolowego (C_4E_2). Odczynniki, te wchodzą w skład przemysłowo stosowanego odczynnika spieniającego o nazwie Nasfroth. Przeprowadzone badania wykazały wpływ typu oraz stężenia zastosowanego spieniacza na szybkość flotacji oraz uzysk ziarn łupka miedzionośnego.

WPROWADZENIE

Flotacja bezkolektorowa minerałów jest prowadzona bez użycia odczynników zbierających. Tego typu flotacje mogą być prowadzone we flotacji materiałów naturalnie hydrofobowych, w tym minerałów siarczkowych. Minerale siarczkowe z powodu posiadania stref bogatych w siarkę i obszary ubogie w metale są naturalnie hydrofobowe. Hydrofobowość naturalna siarczków w roztworach wodnych jest funkcją trzech parametrów: potencjału oksydacyjno-redukcyjnego Eh, pH roztworu oraz prądu wymiany, czyli równowagi pomiędzy reakcjami utleniania i redukcji (Lekki, 1997; Wills, 2006). Również łupki miedzionośne będące nośnikami węgla organicznego i minerałów siarczkowych mogą być flotowane w obecności wyłącznie spieniacza (Konieczny i inni, 2013; Kowalczuk i in., 2014; Szyszka i inni, 2014). Należy przypuszczać, że powodem dobrej flotacji łupka miedzionośnego w obecności tylko spieniaczy jest ich naturalna hydrofobowość (Bednarek i Kowalczuk, 2014; Szyszka, 2014). Zachodzi, zatem pytanie jaki rodzaj zastosowanego spieniacza wpływa na flotację łupka.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedzionośnego pochodzącego z ZG Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.). Próbkę do badań flotacyjnych została dwukrotnie zmielona w kruszarce stożkowej, następnie w kruszarce szczękowej, a na końcu przepuszczona przez dezintegrator palcowy. Do badań użyto łupka o rozmiarze ziarn mniejszych niż 100 μm . Opis pełnej metodyki badawczej przedstawiono w pracach badawczych Pażik (2014) i Zwierzchowskiej (2014).

Jako spieniaczy użyto czystych chemicznie etoksylogowanych alkoholi takich eter butylowo-etylenoglikolowy (C_4E_1) oraz eter butylowo-dwuetylenoglikolowy (C_4E_2). Odczynniki te wchodzące w skład spieniacza przemysłowego Nasfroth (KGHM, 2013). Charakterystykę spieniaczy użytych w tej pracy podano w tabeli 1.

Flotację prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu mechanicznego wyposażonej w celkę o pojemności 0,25 dm³. Wszystkie flotacje prowadzono przy stałych obrotach wirnika (670 obr./min) i przepływie powietrza (80 dm³/h). Po pięciu minutach agitacji dodawano odpowiedni spieniacz o określonej ilości g/Mg i dalej mieszano przez jedną minutę.

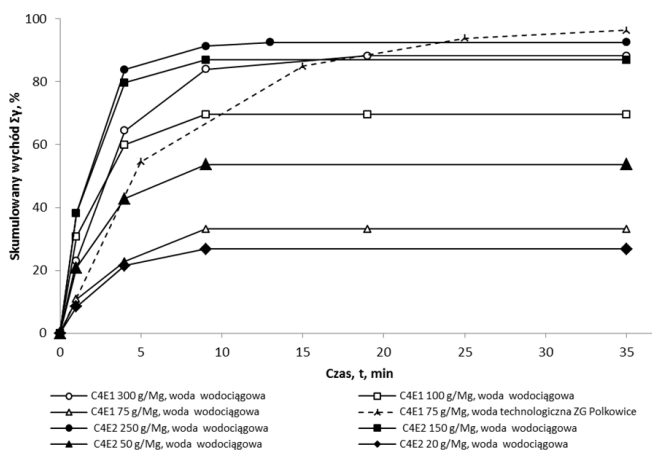
Po upływie tego czasu odkręcano zawór doprowadzający powietrze do komory maszynki flotacyjnej. Powstała na powierzchni piana była zbierana ręcznie i stanowiła koncentrat flotacyjny. Niewyflotowane ziarna stanowiły odpad. Do wszystkich flotacji użyto wody wodociągowej, natomiast do jednej, w celu porównania procesu flotacji wykorzystano wodę technologiczną pochodzącą z ZG Polkowice. W przypadku koncentratów zebranych we flotacji z wodą technologiczną, przed suszeniem zostały one przemyte wodą destylowaną. Wszystkie otrzymane produkty flotacji były suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100 °C. Po wysuszeniu materiał ważono i obliczono wychody poszczególnych produktów.

Tabela 1.
Właściwości badanych odczynników

Właściwości	eter butylo-etylenoglikolowy	eter butylo-dwuetylenoglikolowy
Formuła	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$
Wzór chemiczny	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (C_4E_1)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ (C_4E_2)
Czystość	100%	≥ 99%
Gęstość	0.990 g/cm ³ w 25 °C	0.953 g/cm ³ w 20 °C
Masa cząsteczkowa, g/mol	118.17	162.23

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wykonane w pracy testy flotacyjne łupka miedzionośnego z eterem butylo-etylenoglikolowym (C_4E_1) oraz eterem butylo-dwuetylenoglikolowym (C_4E_2) miały za zadanie określić jak stężenie zastosowanych speniaczy z grupy etoksylogowanych alkoholi oraz charakter środowiska flotacji wpływa na uzysk produktu pianowego oraz kinetykę flotacji. Na rysunku 1. przedstawiono graficznie zależności ilości zebranego materiału w funkcji czasu przy badanym stężeniu odczynnika pianotwórczego. Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych w tabeli 2. i na rys.1. można stwierdzić, że uzysk produktu pianowego zależy od ilości odczynnika użytego we flotacji. Największy uzysk ziaren mineralnych otrzymano przy najwyższych dawkach speniacza.



Rysunek 1.
Wykres kinetyki flotacji łupka miedzionośnego w obecności C_4E_1 i C_4E_2

Przeprowadzone testy flotacyjne wykazały również, że skład wody używanej w procesie flotacji ma istotny wpływ na uzysk ziarn mineralnych w koncentracie. Porównanie wyników flotacji z wodą wodociągową oraz z wodą technologiczną (rys. 1, tabela 2) wykazuje pozytywny wpływ rozpuszczonych związków soli na wynik flotacji. Porównanie wszystkich prób flotacyjnych (rys. 1) wskazuje, że badane spieniacze działają w sposób podobny, ale przy innych dawkach.

Tabela 2.
Skumulowany wychód flotacji łupka miedzionośnego w obecności badanych spieniaczy po maksymalnym czasie flotacji wynoszącym 35 minut

Spieniacz	Zużycie, g/Mg	woda użyta do badań	Skumulowany wychód,%
C_4E_1	75	technologiczna	96,4
	300	wodociągowa	88,2
	100	wodociągowa	69,6
	75	wodociągowa	33,2
C_4E_2	250	wodociągowa	92,6
	150	wodociągowa	87,0
	50	wodociągowa	53,7
	20	wodociągowa	26,7

PODSUMOWANIE

W pracy zbadano wpływ stężenia eterów butylowo-etylenoglikolowego (C_4E_1) i butylowo-dwuetilenoglikolowego (C_4E_2) na proces flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM. Wykazano, że w zależności od stężenia odczynnika pianotwórczego zmienia się czas potrzebny do uzyskania maksymalnego wychodu dla danego stężenia badanego odczynnika. Ze wzrostem stężenia odczynnika czas ten ulega skróceniu. Wykazano również, że flotacja przy zastosowaniu wody technologicznej była najskuteczniejsza, ponieważ uzysk łupka był największa ze wszystkich przeprowadzonych flotacji. Wyniki te są potwierdzeniem, że obecność w wodzie rozpuszczonych soli powoduje wzrost wychodu flotacji, ale w wolniejszym czasie.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40 166.

LITERATURA

- Bednarek, P., Kowalczyk, P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 51-55.
- KGHM, 2013, Materiały informacyjne ze stron www.kghm.pl/, www.raportcsr.kghm.pl/, dostęp: 2013.
- Konieczny, A., Pawlos, W., Krzeminska, M., Kaleta, R., Kurzydło, P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.

- Kowalczyk, P.B., Buluc, B., Sahbaz, O., Drzymala, J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the Kupferschiefer stratiform copper ore*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 50(2), 835–840.
- Lekki, J., 1997, *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenianowej mineralów siarczkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31, 175-196.
- Pązik P., 2014. *Testowanie speniaczy flotacyjnych w procesie flotacji*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun D. Szyszka, , Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska.
- Szyszka, D., 2014, *Measurement of contact angle of copper-bearing shales using the captive bubble method*, Mining Science, vol. 21, s. 83–94.
- Szyszka, D., Siwiak, M., Kowalczyk, P.B., 2014, *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*, w: Łupek miedzionośny, Drzymala J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 65-69.
- Wills, B., Napier-Munn, T., 2006, *Mineral Processing Technology*, Elsevier Science & Technology Books.
- Zwierzchowska A., 2014. *Procesy doboru speniaczy flotacyjnych*, praca dyplomowa inżynierska, opiekun D. Szyszka, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.