

ROZMIAR I HYDROFOBOWOŚĆ FLOTUJĄCYCH ZIARN ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W OBECNOŚCI SPIENIACZY

Kajetan WITECKI, Magdalena DUCHNOWSKA, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczyk@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; Kowalczyk 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. Kowalczyk 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 (Kowalczyk 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)

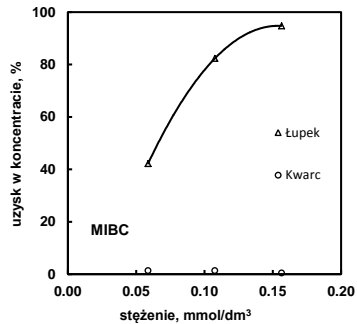
Odczynnik	Masa molowa, g/mol	CCC ₉₅ , mM
metyloizobutylokarbinol (MIBC), C ₆ H ₁₄ O	102,2	0,080 ^a
n-oktanol, CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	130,2	0,062 ^b
eter monobutylowy glikolu trietylenowego (C ₄ E ₃), C ₄ H ₉ O(C ₂ H ₄ O) ₃ H	206,3	0,111 ^c
eter monometylowy glikolu dietylenowego (C ₂ E ₂), C ₂ H ₅ O(C ₂ H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

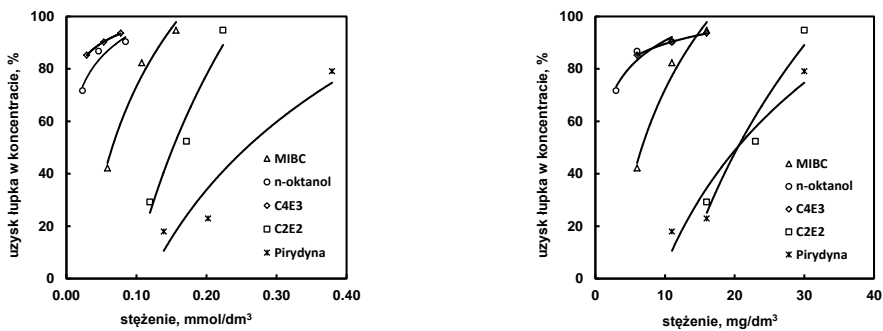
Na rysunku 1. przedstawiono wykres zależności uzysk łupka i kwarcu od stężenia odczynnika flotacyjnego. Jako przykład przedstawiono dane dla MIBC. Można zauważyć, że uzysk łupka wzrasta wraz ze wzrostem stężenia MIBC, podczas gdy uzysk kwarcu pozostaje bez zmian i jest bliski zeru. Niewielkie uzyski 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

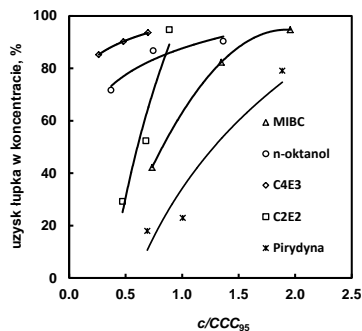
i pirydyny wysokie uzyski otrzymuje się dla dużych stężeń (30 mg/dm³). Maksymalny uzysk łupka w obecności pirydyny wynosił około 80%, co oznacza, że spośród wszystkich badanych w tej pracy odczynników, pirydyna jest najmniej efektywna we flotacji łupka miedzionośnego.



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



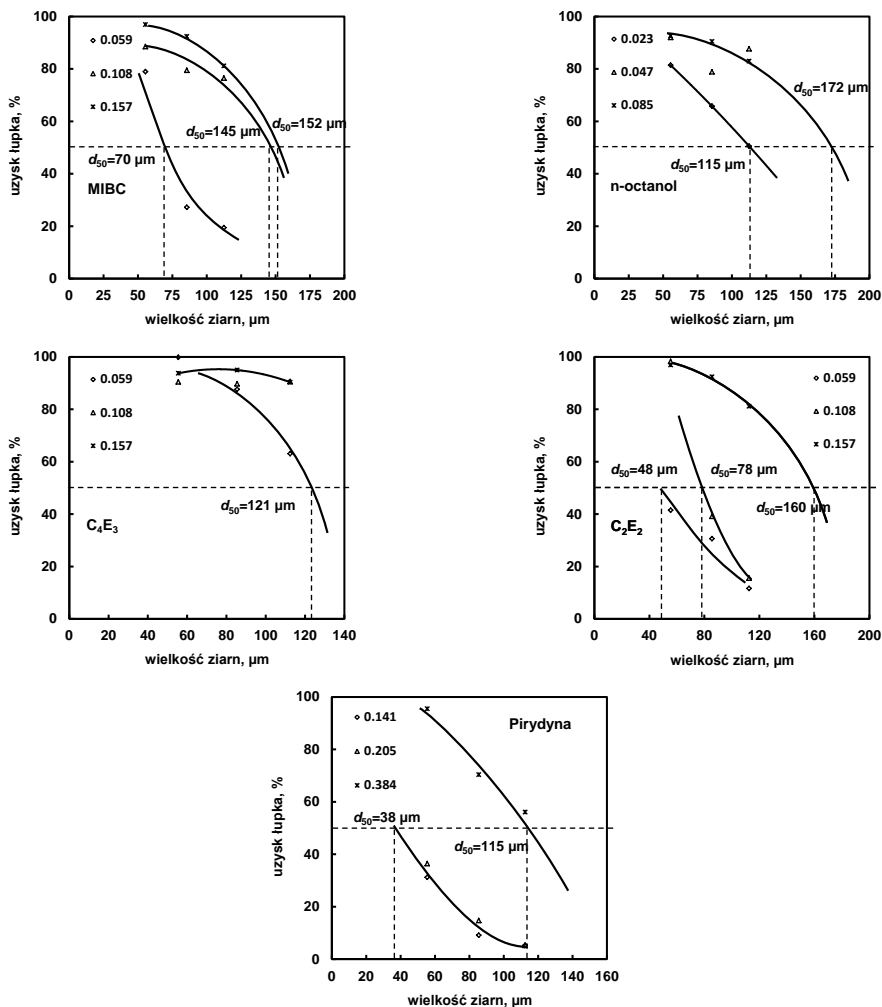
Rysunek 2.
Wpływ typu oraz stężenia odczynnika flotacyjnego na uzysk łupka miedzionośnego



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):

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

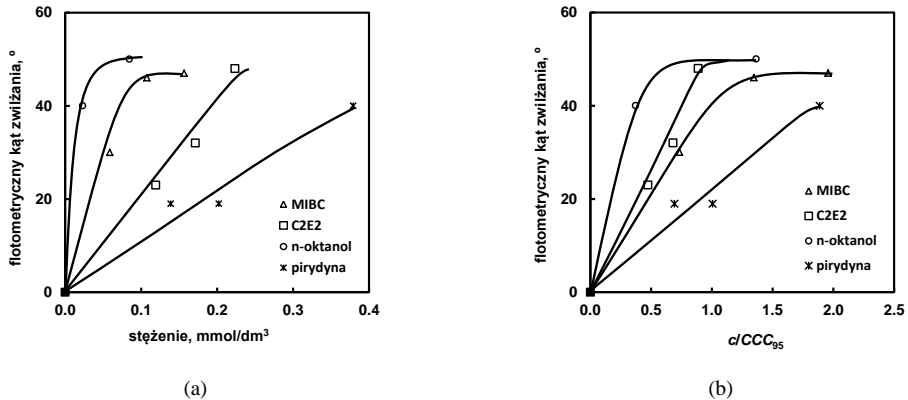
gdzie d_b oznacza średnicę pęcherzyka gazowego i dla maszyny Mechanobr przyjęto 3,1 mm.

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



Rysunek 5.

Flotometryczny kąt zwilżania łupka miedzionośnego w zależności od dawki spieniacza wyrażonej w mmol/dm^3 (a) oraz formie znormalizowanego stężenia (c/CCC_{95}) (b)

WNIOSKI

W pracy wyznaczono maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności różnych odczynników flotacyjnych (MIBC, n-oktanol, C_2E_2 , C_4E_3 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 spieniaczy, 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, Górnictwa 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.