

FLOTACJA PIANOWA ZIARN ŁUPKA I KWARCU W CELCE HALLIMONDA

Joanna SZAJOWSKA, Krystian WEJMAN, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczuk@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 (Kowalczuk i in., 2011; Kowalczuk 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).

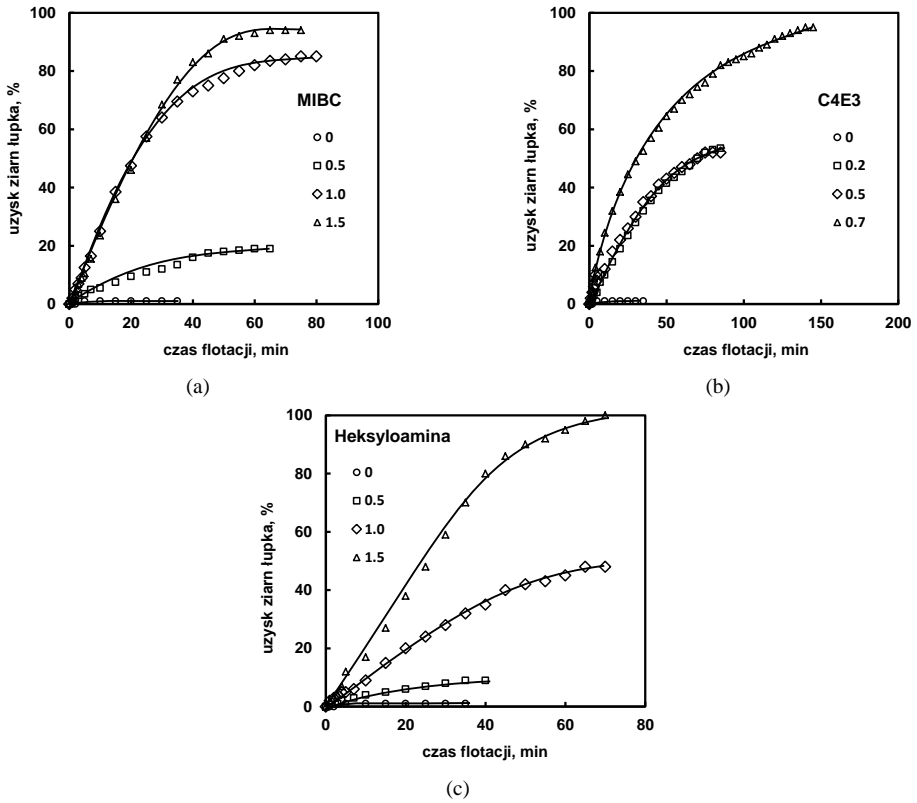
Nadawę do flotacji stanowił łupek i kwarc, w ilości 2 g. Oba materiały flotowano niezależnie przy naturalnym pH. Flotację wykonano w obecności czystej wody destylowanej oraz przy różnych stężeniach (dawkach) odczynników flotacyjnych, których charakterystykę podano w tabeli 1. Łupek flotowano w obecności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

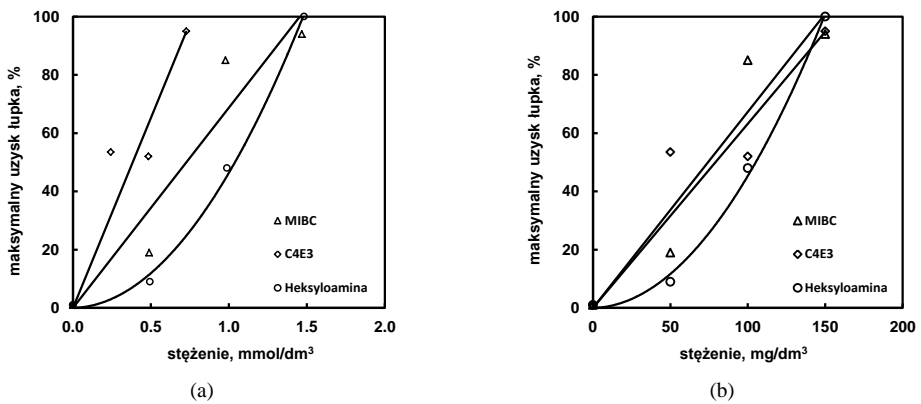
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

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.

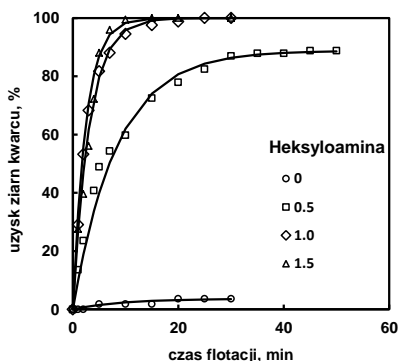
Maksymalny uzysk łupka miedzionośnego w zależności od typu i stężenia odczynnika flotacyjnego, (a) mmol/dm³, (b) mg/dm³

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 w 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.

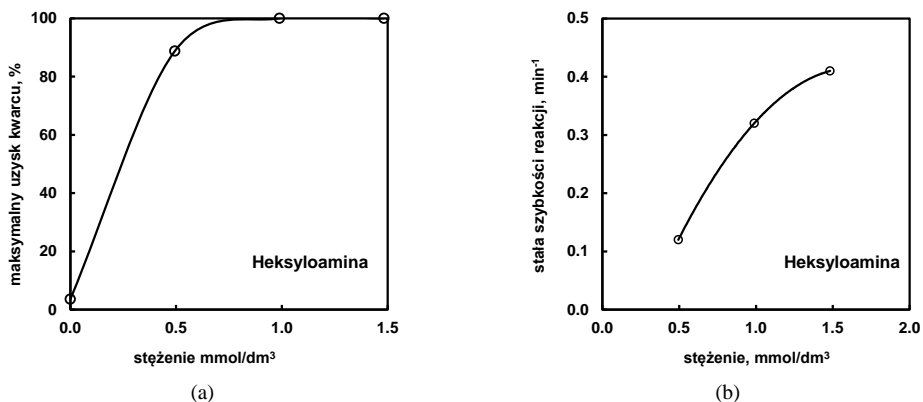
Na rysunku 3. przedstawiono flotację ziarn kwarcu w czasie, dla różnych stężeń heksyloaminy, wyrażonych w mmol/dm^3 . Można zauważyć, że podobnie jak w przypadku łupka, kwarc również nie flotuje w czystej wodzie destylowanej (stężenie 0). Niewielkie uzyski kwarcu wskazują na jego wyniesienie mechaniczne. 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 Kowalczyk, 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).



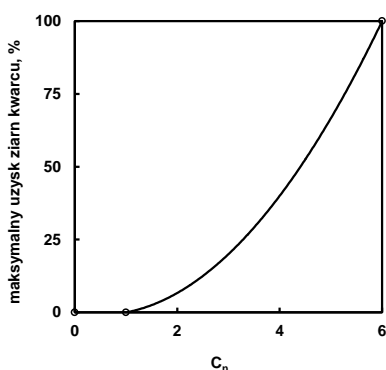
Rysunek 3.
Kinetyka flotacji ziarn kwarcu w obecności heksyloaminy



Rysunek 4.

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

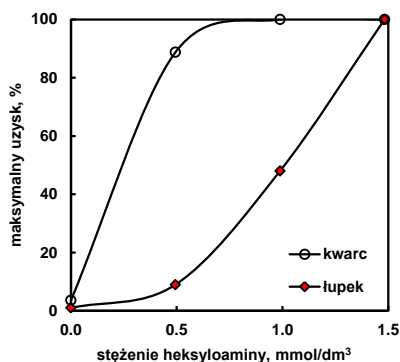
Na rysunku 5. przedstawiono pozorną zależność pomiędzy maksymalnym uzyskiem ziarn kwarcu a liczbą węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki chlorku amonu ($C=0$), chlorowodoru metyloaminy ($C=1$) oraz heksyloaminy ($C=6$). Uzysk flotacji rośnie wraz z liczbą węgla oraz długością łańcucha węglowodorowego 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 PW, 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.

