

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego i próba jego aglomeracji sferycznej w obecności kwasu oleinowego zmieszanego z heptanem

Jakub Andrzej Kuriata, Jan Drzymała

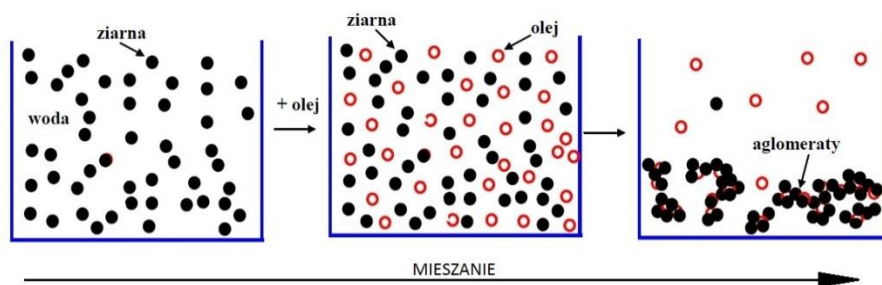
Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego występującego w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym jest procesem trudnym. Aglomeracja zachodzi tylko w znikomym zakresie w obecności węglowodorów. Lepsza aglomeracja zachodzi wtedy, gdy proces prowadzi się w zmodyfikowany sposób, polegający na początkowym zwilżaniu łupka nie wodą lecz olejem. Natomiast mieszanie łupka miedzionośnego z kwasem oleinowym i heptanem, zanim otrzymaną pastę umieści się w wodzie, prowadzi do aglomeracji sferycznej.

WPROWADZENIE

Łupek miedzionośny, znany w literaturze światowej jako Kupferschiefer (Der Grosse Brockhaus Handbuch, 1931; Vaughan i inni, 1989), jest naturalnie hydrofobowy (Drzymała, 2014) i łatwo ulega flotacji w obecności tylko speniaczy (Konieczny i inni, 2013; Witecki i inni, 2014). Na tej podstawie można założyć, że łupek miedzionośny będzie także ulegać aglomeracji olejowej (rys.1), w której hydrofobowe pęcherzyki powietrza są zastąpione hydrofobowymi kropelkami oleju. Dokładniej, aglomeracja olejowa jest to proces polegający na łączeniu się ziarn mineralnych z kroplami oleju i opadaniu ich na dno zbiornika, w którym zachodzi proces. Oleje, to substancje które nie mieszają się z wodą. Mogą to być węglowodory, alkohole, kwasy karboksylowe i inne ciecze.



Rysunek 1.
Schemat aglomeracji olejowej (Drzymała, 2009)

Aglomerację olejową można prowadzić na różne sposoby. Najczęściej do zawiesiny składającej się z ziarn mineralnych i wody wprowadza się sam olej lub olej w postaci emulsji wodnej. Intensywne mieszanie mieszaniny prowadzi do przyłączenia się oleju do ziarn wykazujących się tak zwaną akwaolejofilnością (Yang i Drzymała, 1986), co w efekcie może

wytworzyć aglomeraty olejowe (Drzymała, 2009). Akwaolejofilność to zdolność do przyłączania się kropelek oleju do powierzchni ciała stałego zanurzonego w wodzie. Akwaolejofilność można wyrazić za pomocą kąta zwilżania, który zwyczajowo mierzy się przez fazę olejową (Yang i Drzymała, 1986).

Przez analogię do różnych odmian flotacji, innym sposobem przeprowadzenia aglomeracji olejowej może być metoda polegająca na bezpośrednim kontakcie ziarn i oleju, bez udziału wody. W pierwszej kolejności materiał mineralny jest mieszany z olejem, a następnie mieszanina ta jest łączona z wodą i intensywnie mieszana. Sposób ten nazywany jest metodą bezpośredniego kontaktu (Ahmed i Drzymała, 2004). Podobnie do rozwiązania stosowanego we flotacji, metoda ta może przynieść lepsze rezultaty niż zwykła aglomeracja, ze względu na większe prawdopodobieństwo kontaktu trójfazowego oleju z ziarnami akwaolejofilnymi i jego rozprzestrzeniania się (Ahmed i inni, 2013). Wytworzone aglomeraty olejowe można potem wydzielić za pomocą przesiewania, dekantacji, czy także syfonowania.

Odmianą aglomeracji olejowej jest aglomeracja sferyczna (Puddington i inni, 1966; Drzymała, 2009). Zachodzi ona wtedy, gdy ziarna i olej w wyniku intensywnego mieszania zawiesiny tworzą kulki lub kuleczki, których średnica zależy w największym stopniu od ilości oleju. Warunkiem zajścia aglomeracji sferycznej jest wysoka aquaolejofilność aglomerowanych ziarn, której kąt zwilżania musi być około 90° (Drzymała, 1966).

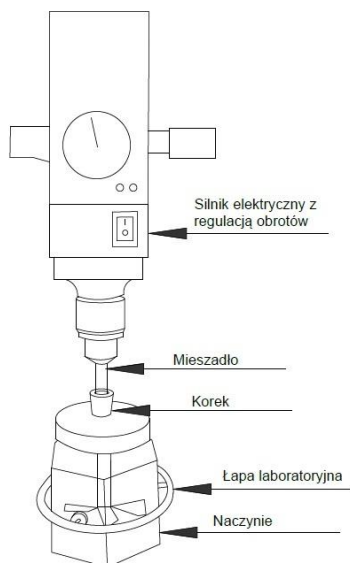
Aglomeracji olejowej ulega wiele węgli. Jednakże łupek miedzionośny, którego hydrofobowość jest zbliżona do niektórych węgli (Drzymała, 2009), nie ulega aglomeracji olejowej w czystej wodzie. Powstałe aglomeraty są drobne, mało wytrzymałe mechanicznie i nie można je łatwo odseparować od pozostałych składników zawiesiny. Niewielką poprawę aglomeracji olejowej uzyskuje się poprzez dodawanie do układu aglomeracyjnego olejów o dużej lepkości, jak dodecylfenol wraz ze spieniaczami flotacyjnymi (Katmer i inni, 2015).

Z zaprezentowanego ogólnego przeglądu literatury na temat aglomeracji olejowej, zwłaszcza łupka miedzionośnego, wynika że zagadnienie to jest bardzo złożone, dlatego celem tej pracy było uzyskanie więcej informacji o zdolności łupka miedzionośnego do aglomeracji olejowej.

Ze względu na istnienie kilku sposobów prowadzenia aglomeracji olejowej, dobrze jest wstępnie wykonać różnorodne eksperymenty aglomeracyjne. Dlatego w tej pracy przeprowadzono cztery serie pomiarowe. W pierwszej prowadzono klasyczną aglomerację olejową polegającą na sporządzaniu zawiesiny wodnej łupka i dodawanie do niej emulsji węglowodoru w wodzie. W drugiej serii pomiarowej wykorzystywano wspomnianą już metodę bezpośredniego kontaktu oleju z ziarnami mineralnymi. W trzeciej serii pomiarowej badano selektywną aglomerację olejową łupka z mieszaniny z kwarcem stosując metodę bezpośredniego kontaktu oleju z łupkiem. W czwartej serii pomiarowej podjęto próbę aglomeracji sferycznej łupka.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badania aglomeracji olejowej przeprowadzono na łupku miedzionośnym, pochodzącym z jednego z Zakładów Górniczych KGHM Polska Miedź S.A., o uziarnieniu $0-40\ \mu\text{m}$. Do badań użyto też kwarcu o uziarnieniu $0-54\ \mu\text{m}$. Do badań wykorzystano wodę destylowaną, heptan oraz kwas oleinowy. Cały proces mieszania przeprowadzano bez dostępu powietrza. W tym celu zbudowano specjalne naczynie z uszczelnieniem, przez które dla usunięcia powietrza wlewano wodę (rys. 2.). Aglomeraty były odzyskiwane przez przesiewanie na sicie o wielkości oczek $0,63\ \text{mm}$. Sam reaktor, w którym prowadzono aglomeracje olejową, był szklany, a jego przekrój heksagonalny. Objętość pojemnika szklanego wynosiła $200\ \text{cm}^3$.



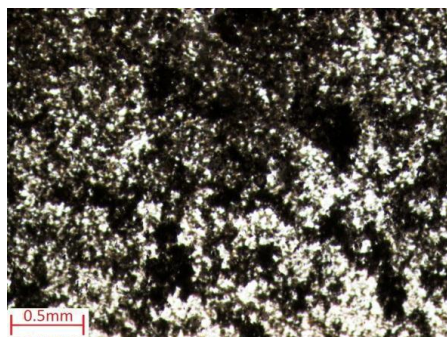
Rysunek 2.
Mieszalnik wykorzystany do aglomeracji olejowej

Przeprowadzono cztery serie pomiarowe. W pierwszej prowadzono klasyczną aglomerację olejową polegającą na sporządzaniu zawiesiny wodnej łupka i dodawanie do niej emulsji węglowodoru w wodzie. W drugiej serii pomiarowej wykorzystywano tak zwaną metodę bezpośredniego kontaktu oleju z ziarnami mineralnymi. W tych eksperymentach 2 g łupka zwilżano 1 cm³ heptanu tworząc mieszaninę, którą następnie umieszczano w wodzie destylowanej i mieszano. W tej serii pomiarowej badano wpływ różnych parametrów na proces, w tym czas i intensywność mieszania, pH, dawki heptanu oraz sposób jego dozowania. W ramach tej serii testowano wpływ dodatku spieniacza C₄E₃ o stężeniu 5,01 g/dm³ na proces. W trzeciej serii pomiarowej, na podstawie wcześniejszych doświadczeń, badano selektywną aglomerację olejową łupka z mieszaniny z kwarcem stosując metodę bezpośredniego kontaktu oleju z łupkiem. W czwartej serii pomiarowej podjęto próbę aglomeracji sferycznej łupka. W tym celu wykorzystano kwas oleinowy w ilości 1 cm³ na 2 g łupka oraz mieszaninę kwasu oleinowego i heptanu w stosunku 1:1 przy 2 g łupka. Zdjęcia aglomeratów wykonano za pomocą kamery przy udziale programu Motic Images Plus 2,0.

WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

KLASYCZNA AGLOMERACJA OLEJOWA ŁUPKA HEPTANEM

W tej serii pomiarowej prowadzono aglomeracje olejową w typowy sposób, polegający na dodawaniu do zawiesiny wodnej łupka heptanu w postaci ciekłej. Aglomeraty (rys. 3.) próbowano odzyskiwano na sicie o wymiarze okrągłych oczek wynoszącym 0.63 mm. Wychody aglomeratów w tych pomiarach były nieznaczące, co zgodne jest z obserwacjami Katmera i współpracowników (2015). Zatem należy stwierdzić, że łupek miedziowy nie ulega aglomeracji olejowej, jeżeli proces ten prowadzi się w sposób przyjęty w literaturze jako standardowy.



Rysunek 3.

Fotografia aglomeratów otrzymanych standardową metodą aglomeracji. Aglomeraty są małe i słabe

AGLOMERACJA OLEJOWA ŁUPKA W WYNIKU ZASTOSOWANIA BEZPOŚREDNIEGO KONTAKTU ŁUPKA Z OLEJEM

W tej serii pomiarowej prowadzono aglomeracje olejową w nietypowy sposób, polegający na kontaktowaniu ziarn łupka z olejem w postaci ciekłej bez udziału wody. Następnie mieszaninę łupka z olejem umieszczano w wodzie i poddawano agitacji. Otrzymywane aglomeraty odzyskiwano na sicie o wymiarze okrągłych oczek wynoszącym 0,63 mm. Wyniki tych badań zamieszczono w tabeli 1, z której wynika, że największy wychód łupka, wynoszący około 38%, osiąga się obrotach mieszadła wynoszących 1000 obrotów/min. Zatem odzysk łupka nie jest zbyt duży, ale czas agitacji nie był długi (2 min).

Tabela 1.

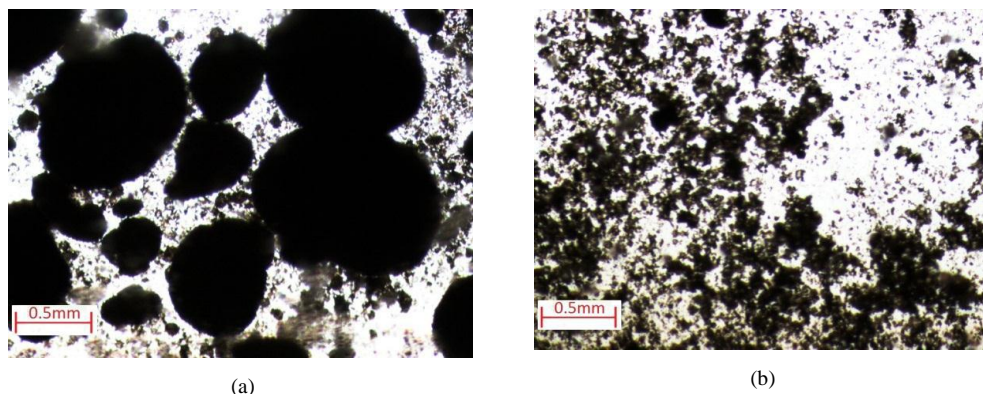
Wychody aglomeratów odzyskanych na sicie 0,63 mm w zależności od prędkości obrotowych

| Ilość łupka [g] | Ilość heptanu [cm ³] | pH | Obroty mieszania [1/min] | Koncentrat [g] | Odpad [g] | % aglomeratów [%] | Strata [%] |
|-----------------|----------------------------------|-------|--------------------------|----------------|-----------|-------------------|------------|
| 2,000 | 1,0 | 7,610 | 500 | 0,600 | 1,200 | 33,33 | 10,00 |
| 1,992 | 1,0 | 7,940 | 1000 | 0,000 | 1,900 | 0,00 | 4,62 |
| 2,002 | 1,0 | 7,740 | 1000 | 0,700 | 1,100 | 38,89 | 10,09 |
| 2,002 | 1,0 | 7,820 | 1500 | 0,400 | 1,500 | 21,05 | 5,09 |
| 2,002 | 1,0 | 7,500 | 2000 | 0,200 | 1,800 | 10,00 | 0,10 |

Kształt i wielkość aglomeratów otrzymanych metodą bezpośredniego kontaktu łupka z olejem pokazano na rys. 4. Z rysunku 4 wynika, że teraz mamy do czynienia z aglomeracją olejową. Należy jednak dodać, że otrzymywane aglomeraty miały specyficzną budowę, gdyż zwykle ziarna łupka otaczały kroplę oleju. Zwiększanie obrotów mieszadła zmniejszały rozmiar agregatów (rys. 4).

W dalszych badaniach, stosowano obroty wynoszące 1000 obrotów na minutę, ale pH zawiesiny obniżano do ~2,71 stosując HCl do jego regulacji. Dzięki temu odzysk zaglomerowanych ziarn na sicie o oczkach 0,63 mm zwiększył się do 50%. Można przypuszczać, że wzrost wychodu powodowany jest zbliżeniem się pH roztworu do iep łupka, które występuje przy pH 3,0-3,5 (Peng i Drzymała, 2014). W środowisku kwaśnym obserwuje się także zwiększoną koagulację łupka (Kruszakin i Drzymała, 2014, Michalski, 2015). Jednakże badania Swebodzińskiej i Kowalczyka (2015) wskazują, że hydrofobowość łupka nie zmienia się z pH.

Przedłużony czas mieszanie do 120 minut powoduje powstanie małych aglomeratów, ale część z nich była sferyczna (rys. 5). Aglomeratów powstałych w tym teście również nie udało się odzyskać na sicie 0,63 mm. Odzysk aglomeratów nie udało się poprawić przez dodawanie do układu aglomeracyjnego spieniacza C_4E_3 . Nie powiodła się również próba rozdziału łupka od kwarcu metodą aglomeracji olejowej z użyciem bezpośredniego kontaktu oleju i ziarn łupka.

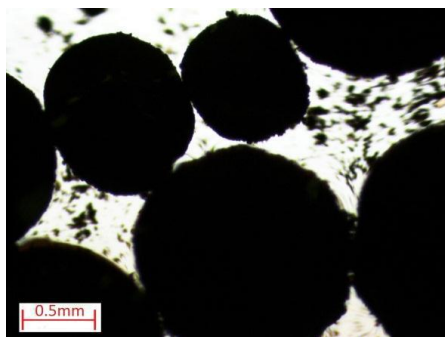


Rysunek 4.

Agglomeraty olejowe powstałe stosując różne prędkości mieszania a) 1500 obr/min, b) 2000 obr/min. Aglomeracja metodą bezpośredniego kontaktu

AGLOMERACJA SFERYCZNA ŁUPKA W WYNIKU ZASTOSOWANIA BEZPOŚREDNIEGO KONTAKTU ŁUPKA Z OLEJEM BĘDĄCYM MIESZANINĄ HEPTANU I KWASU OLEINOWEGO

Na podstawie badań Drzymały (1994), który wzbogacał mieszaninę Fe_3O_4 i SiO_2 stosując heptan i kwas oleinowy (HOI) jako substancję hydrofobizującą postanowiono sprawdzić jak te odczynniki zadziałają w przypadku aglomeracji łupka miedzionośnego. W tej serii testy prowadzono metodą bezpośredniego kontaktu ziarn z mieszaniną heptanu i kwasu oleinowego, a następnie całość umieszczano w wodzie i poddawano mieszaniu. Testy te wykazały, że otrzymuje się aglomeraty sferyczne (rys. 5), a ich odzysk na sicie 0,63 mm jest prawie całkowity.



Rysunek 5.

Agglomeraty sferyczne powstałe w wyniku zastosowania kwasu oleinowego i heptanu (2g łupka miedzionośnego, $0,5\text{ cm}^3$ heptanu + $0,5\text{ cm}^3$ kwasu oleinowego, metoda bezpośredniego kontaktu)

WNIOSKI

Aglomeracja łupka miedzionośnego zachodzi tylko w znikomym zakresie w obecności węglowodorów. Lepsza aglomeracja zachodzi wtedy, gdy proces prowadzi się w zmodyfikowany sposób, polegający na początkowym zwilżaniu łupka nie wodą, lecz olejem. Natomiast mieszanie łupka miedzionośnego z kwasem oleinowym i heptanem zanim otrzymaną pastę umieści się w wodzie, prowadzi do aglomeracji sferycznej i wysokiego odzysku aglomeratów.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (J.K. Kuriata) oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S 50167.

LITERATURA

- AHMED H. A.M., ALJUHANI M. S., DRZYMAŁA J., 2013. *Flotation after direct contact of flotation reagents with carbonate particles part 1. model investigations*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49(2), 2013, 713–723.
- AHMED A.M.H., DRZYMAŁA J., 2004. *Effect of flotation procedure and composition of reagents on yield of a difficult-to-float coal*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 53–63.
- DER GROSSE BROCKHAUS HANDBUCH DES WISSENS, 1931, t.10 (kat-kz), Brockhaus, Leipzig.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- DRZYMAŁA J., 1994. *Separation of magnetite from synthetic mixture with quartz by oil agglomeration*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 76, Studia i Materiały, nr 24, 1994, 63–72.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 77-82.
- DRZYMAŁA J., 1996. *The Importance of Contact Angle Equal to 90 Degrees in Interfacial Processes*. Proc. International Conference on Analysis and Utilization of Oily Wastes, AUZO'96, Gdansk, Poland, 393-396.
- KATMER Y., TÜNBEL E., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2016. *Wstępne badania aglomeracji olejowej łupka cesztyńskiego pochodzącego z monokliny przedsudeckiej*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 64-66.
- KONIECZNY A., PAWŁOW W., KRZEMINSKA M., KALETĄ R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189–201.
- KRUSZAKIN K.B., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- KRUSZAKIN K.B., DRZYMAŁA J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 29-32.
- KURIATA J.K., 2015. *Agglomeracja olejowa łupka miedzionośnego*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- MICHAŁSKI M., 2015. *Stabilność zawiesiny wodnej łupka miedzionośnego w obecności wody kopalnianej*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- POŁOWCZYK I., BASTRYK A., KOŹLECKI T., SAWIŃSKI W., WRÓBEL I., SADOWSKI Z., 2008. *Oil agglomeration of mineral tailings in mixed-surfactant system*. Czasopismo Techniczne. Chemia, 2008 R. 105, z. 2-Ch, 219-228, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- PUDDINGTON I.E., SMITH H.M., FARNARD J.R., 1966. *Process for the separation of solids by agglomeration*. U.S. Patent No. 3,268,071.

- SIRIANNI, A. F., CAPES, C. E., PUDDINGTON, I. E., 1969. *Recent Experience with the Spherical Agglomeration Process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 47, April, 1969, Division of Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa, Ontario.
- SWEBODZIŃSKA, A., KOWALCZUK, P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: *Co nowego w geologii*. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53–60.
- VAUGHAN, D.J., SWEENEY, M., FRIEDRICH, G., RIEDEL, R., HARANCZYK, C., 1989. *The Kupferschiefer: An Overview with an Appraisal of the Different Types of Mineralization*. Economic Geology. Bd. 84, Nr. 5, 1003–1027.
- WITECKI, K., DUCHNOWSKA, M., KOWALCZUK, P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 83-90.
- YANG, G.C.C., DRZYMAŁA, J., 1986. *Aqua-oleophilicity and aqua-oleophobicity of solid surfaces*. Colloids and Surfaces, 17, 313-315.