

Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego w obecności nafty i surfaktantów

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Aglomerację zawiesiny łupka miedzionośnego wykonano z użyciem chlorowodoru dodecyloaminy jako emulgatora oraz nafty jako cieczy wiążącej. Z uwagi na ujemną wartość potencjału dzeta, jaką przyjmują cząstki łupka w wodzie w badanym zakresie pH, użyto surfaktantu kationowego jako emulgatora nafty. Z kolei surfaktant anionowy (dodecylosiarczan sodu) dodawano wcześniej do zawiesiny. Zbadano również odwrotną kombinację surfaktantów, tzn. DDA był dodawany do zawiesiny a SDS do emulsji nafty. Zbadano wpływ stężenia surfaktantu i kolejności jego dodania na średni rozmiar aglomeratów. W doświadczeniach aglomeracyjnych wykorzystano mieszadło mechaniczne z końcówką turbinową. Aglomeraty, powstałe w wyniku łączenia cząstek ciała stałego przez mostki olejowe, były separowane na sicie. Po ich wysuszeniu wykonano analizę sitową, aby określić średni rozmiar aglomeratów. Zdjęcia pozwoliły na analizę kształtu otrzymanych aglomeratów. Otrzymano sferyczne aglomeraty różnej wielkości, ale również o nieregularnej strukturze i będące konglomeratami.

WPROWADZENIE

Proces aglomeracji olejowej może być wykorzystywany do odzysku oraz wydzielania drobnych cząstek ciała stałego z zawiesin wodnych poprzez dodanie oleju i mieszanie. Ze względu na kształt otrzymanych aglomeratów mówimy również o aglomeracji sferycznej (Rossetti i Simons, 2003; Drzymała, 2009). Do tej pory wykazano użyteczność tego procesu do oczyszczania węgla z siarki i popiołu, odzysku cennych minerałów z rud, usuwania metali ciężkich ze ścieków, remediacji gruntów, odbarwiania papieru czy formowania adsorbentów z materiałów odpadowych (Szymocha, 1989; House i Veal, 1992; Pietsch, 2005).

Wynik procesu aglomeracji oraz struktura utworzonych aglomeratów zależy od wielu czynników, takich jak zwilżalność cząstek ciała stałego, rozkład wielkości cząstek, rodzaj i ilość użytego oleju, sposób i intensywność mieszania, czy pH zawiesiny (Drzymała, 2009). Natomiast wytrzymałość aglomeratów zależy od napięcia międzyfazowego woda-olej, kąta zwilżania cząstki ciała stałego przez olej mierzony poprzez fazę wodną oraz stosunku ilości ciała stałego i oleju (Binks i Horozov, 2006).

Agglomeracja olejowa cząstek mineralnych zawieszonych w wodzie jest możliwa tylko wtedy, gdy ich powierzchnia jest chociaż częściowo zwilżana przez ciecz mostkującą (olej). Dla substancji hydrofilowych jest to możliwe jeśli wcześniej ich powierzchnia zostanie zmodyfikowana np. poprzez adsorpcję surfaktantu (Huang i Berg, 2003, Duzyol i Ozkan, 2010).

Surfaktanty użyte do modyfikacji powierzchni cząstek adsorbują się również na powierzchni międzyfazowej woda-olej obniżając napięcie międzyfazowe, co może prowadzić

do osłabienia mostków cieczy wiążącej i rozbicia aglomeratów w trakcie mieszania lub wręcz uniemożliwić zajście procesu aglomeracji (Laskowski, 1992; Cebeci i Sönmez, 2004).

W niektórych aplikacjach stosuje się mieszaniny surfaktantów, jak np. we flotacji (Hosseini i Forssberg, 2007) czy aglomeracji (Bastrzyk i in., 2011). Mieszanina surfaktantów może nie tylko tworzyć mieszane filmy na granicach faz, jest również możliwe, że powstają nierozpuszczalne kompleksy (Helbig i in., 1998).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto przesianej na mokro a następnie wysuszonej frakcji $-40\ \mu\text{m}$ łupka miedzionośnego z rejonu LGOM. Wyznaczona metodą dyfrakcji laserowej mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła $16,5\ \mu\text{m}$ a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio $3,2$ i $45,5\ \mu\text{m}$ (Polowczyk, 2016b). Użyto surfaktantu kationowego (chlorowodorek dodecyloaminy, DDA, Alfa Aesar) oraz anionowego (dodecylosiarczan sodu, SDS, Alfa Aesar), charakteryzujących się taką samą długością łańcucha węglowodorowego (C12). Jako cieczy wiążącej użyto nafty oświetleniowej (Synpeco).

Proces aglomeracji prowadzono z użyciem mieszadła mechanicznego IKA Yellow line OST basic (IKA) z końcówką 3-łopatkową turbinową o średnicy $50\ \text{mm}$, generującą przepływ osiowy (rys. 1).



Rysunek 1.

Zdjęcie końcówki mieszającej wykorzystywanej w badaniach

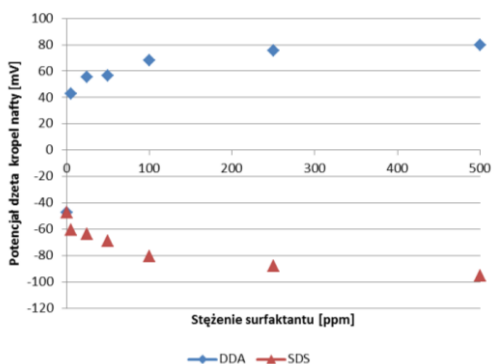
Zawiesiny łupka do aglomeracji przygotowywano w następujący sposób: odważano do szklanego pojemnika $2\ \text{g}$ łupka i zalewano go $100\ \text{cm}^3$ wody dejonizowanej lub roztworu surfaktantu anionowego bądź kationowego (w zakresie stężeń surfaktantu $5\text{-}500\ \text{ppm}$). Mieszano przez chwilę a następnie odstawiano do następnego dnia, w celu zaadsorbowania surfaktantu. Emulsję nafty w wodzie dejonizowanej lub roztworze surfaktantu ($25\ \text{cm}^3$) przygotowywano na homogenizatorze ultradźwiękowym Sonopuls HD 2070 (Bandelin) z mikrokończówką MS73 na 60% mocy przez 1 minutę. Do mieszającej się zawiesiny wlewano wcześniej przygotowywaną emulsję nafty z surfaktantem i kontynuowano proces mieszania. Otrzymane aglomeraty odsączano na sicie, suszono w temp. 40% a następnie przez $48\ \text{h}$ trzymano w eksykatorze w oparach nafty, aby zapobiec rozpadowi aglomeratów podczas analizy sitowej. Na podstawie wyników analizy sitowej wyznaczono następnie średni rozmiar aglomeratów. Wstępne badania aglomeracyjne pozwoliły na określenie czasu (10 minut), intensywności mieszania ($1000\ \text{rpm}$) oraz optymalnej ilości nafty ($0,8\ \text{cm}^3$). Również ilość $1000\ \text{ppm}$ roztworu DDA/SDS została ustalona na $25\ \text{cm}^3$.

Potencjał dzeta kropeł nafty w roztworze surfaktantu kationowego lub anionowego zmierzono z użyciem aparatu Zetasizer 2000 (Malvern). Niewielką ilość nafty dodawano do $10\ \text{ml}$ roztworu DDA lub SDS w zakresie stężeń surfaktantu ($5\text{-}500\ \text{ppm}$) aby uzyskać mętność emulsji na poziomie pozwalającym pomiar potencjału dzeta. Zasada działania urządzenia i sposób wykonania pomiaru opisano wcześniej (Polowczyk, 2016a).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aglomeracja olejowa zawiesiny łupka miedzionośnego okazała się być możliwa z wykorzystaniem chlorowodoru dodecyloaminy oraz nafty. Ten kationowy surfaktant często wykorzystywany jest w procesach przeróbki, np. jako kolektor flotacyjny a także jako modyfikator w procesie aglomeracji. Jednocześnie zastosowano anionowy odpowiednik, czyli dodecylosiarczan sodu, który to surfaktant, wydawać by się mogło, nie adsorbuje się na powierzchni łupka, z uwagi na jego ujemny potencjał. Wyznaczone izotermy adsorpcji obu surfaktantów wskazują, że molekuł obu surfaktantów ubywa z roztworu po kontakcie z powierzchnią łupka, jednak surfaktant kationowy adsorbuje się w zdecydowanie większej ilości (Polowczyk, 2016c).

W następnej kolejności zmierzono potencjał dzeta kropeł emulsji nafty zemulgowanej w roztworze surfaktantu kationowego DDA oraz anionowego SDS (rys. 2). Potencjał dzeta nafty w wodzie dejonizowanej jest ujemny i wynosi ok. -47 mV. Rosnące stężenie surfaktantu anionowego zwiększa ujemną wartość potencjału aż do ok. -100 mV przy stężeniu 500 ppm SDS. Niewielka ilość surfaktantu kationowego zmienia znak potencjału dzeta kropeł na dodatni i doprowadza go do wartości ok. +80 mV dla 500 ppm DDA. Są to wyniki jak najbardziej logiczne, ponieważ wiadomo, że surfaktanty lokują się na granicach olej-woda w ten sposób, że ich ogony skierowane są w stronę kropli oleju zaś części hydrofilowe zwrócone są w kierunku roztworu wodnego. Tak więc kropla przyjmuje ładunek głowy surfaktantu, a im większe jest jego stężenie, tym potencjał jest większy. Jeśli emulsja zostanie dodana do zawiesiny cząstek ciała stałego, wprowadzone krople oleju będą w trakcie mieszania zderzać się z cząstkami i łączyć się z nimi jeśli, po pierwsze powierzchnia cząstek będzie odpowiednio hydrofobowa, a po drugie na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych, jeśli ładunek kropeł będzie przeciwny do ładunku na cząstkach (Polowczyk i in., 2014; 2015). Jednak użycie surfaktantów w procesie aglomeracji olejowej niesie ze sobą ryzyko zbytniego obniżenia napięcia międzyfazowego, poniżej wartości krytycznej, co skutkuje osłabieniem siły mostków olejowych i w efekcie brakiem aglomeracji (Cebeci i Sönmez, 2004; Ozkan i in., 2005). Zderzenia cząstek stają się nieefektywne a krople oleju są mocno zemulgowane w wodzie (Laskowski, 1992).



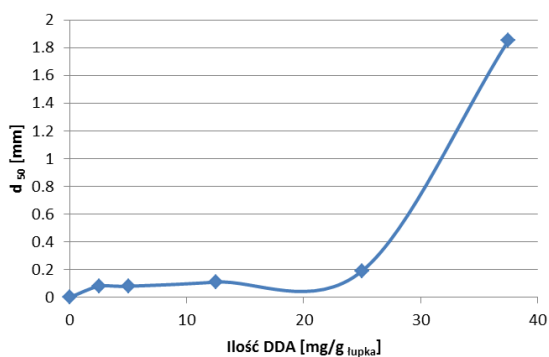
Rysunek 2.

Zmiana potencjału dzeta kropeł nafty w roztworze surfaktantów o zmiennym stężeniu

Wyniki pomiarów potencjału dzeta kropeł emulsji oraz ziaren łupka (Polowczyk, 2016c) wskazują, że w badanym zakresie stężeń chlorowodoru dodecyloaminy nie zmienia jednak znaku ładunku potencjału dzeta łupka. Tak więc, jeśli potencjał dzeta cząstek ciała stałego

pozostaje ujemny to potencjał dzeta kropeł oleju powinien być dodatni, żeby proces aglomeracji mógł zajść na drodze elektrostatycznego oddziaływania. Zdecydowano się więc na wcześniejszą modyfikację powierzchni łupka surfaktantem anionowym (SDS) a naftę podawano jako emulsję z surfaktantem kationowym (DDA). Zauważono, że w przypadku adsorpcji DDA następowała koagulacja zawiesiny łupka. Jeśli dodawany był SDS, nie obserwowano takiego efektu. Potwierdzają ten fakt również badania opisane wcześniej (Polowczyk, 2016c). Wszystko więc przemawia za tym, że to właśnie surfaktant kationowy powinien być użyty jako modyfikator powierzchni łupka w procesie aglomeracji. Sprawdzone więc również odwrotny wariant użycia surfaktantów – DDA do zawiesiny łupka a SDS jako emulgator.

Najpierw jednak wykonano badania aglomeracji olejowej łupka z użyciem jedynie DDA w emulsji. Wpływ ilości chlorowodoru dodecyloaminy w emulsji na średni rozmiar aglomeratów łupka miedzionego pokazano na rys. 3. Można zauważyć niewielki wzrost średnicy aglomeratów z wzrastającym stężeniem DDA. Dopiero dla dużego stężenia 37,5 mg/g łupka średni wymiar przekroczył 1 mm.



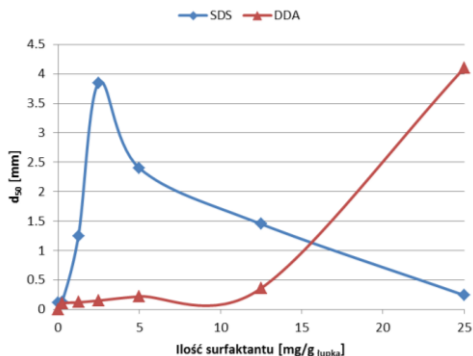
Rysunek 3.

Zależność średniego wymiaru aglomeratów od ilości DDA. Ilość nafty 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut

Wyniki aglomeracji z wykorzystaniem obu surfaktantów pokazano na rys. 4. Dość ciekawy jest fakt, że w przypadku zastosowania SDS jako modyfikatora powierzchni łupka (dodany do zawiesiny), rozmiar aglomeratów najpierw rósł ze wzrastającym stężeniem surfaktantu, do wartości ok. 4 mm dla ilości SDS 2,5 mg/g łupka, a następnie malał. Ilość DDA w emulsji pozostała na tym samym poziomie we wszystkich próbkach, tj. 12,5 mg/g łupka. Z kolei dla DDA użytego do modyfikacji zawiesiny, wielkość aglomeratów rosła z ilością dodanego surfaktantu aż do wartości ok. 4 mm dla ilości DDA 25 mg/g łupka. W tych próbkach w emulsji użyto SDS w ilości 12,5 mg/g łupka. Jak widać, lepszy efekt aglomeracyjny osiąga się jeśli jest on wsparty elektrostatycznym przyciąganiem kropeł oleju i cząstek ciała stałego. To znaczy, mniejsza ilość surfaktantu wystarczy do osiągnięcia rozmiaru aglomeratów powyżej 1 mm. Należy jednak sprawdzić, czy wyznaczone stężenie jest stężeniem optymalnym, ponieważ przekraczając go osiągamy zmniejszenie rozmiaru aglomeratów. W odwrotnej kolejności dodania surfaktantów, tj. kationowy zastosowany w zawieszynie a anionowy jako emulgator, prawdopodobnie efekt aglomeracji wywołany jest hydrofobową aglomeracją związaną z pokryciem powierzchni ciała stałego warstwą surfaktantu, która wykazuje powinowactwo do fazy organicznej, czyli kropeł emulsji.

Podobną zależność zmiany średnicy wynikającą z kolejności dodania surfaktantu zaobserwowali Polowczyk i in. (2008). W tym przypadku użyta była kombinacja chlorowodoru dodecyloaminy oraz oleinianu sodu a aglomeracji naftą poddano odpady po flotacji rudy niklu.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia wykonane aparatem cyfrowym przykładowych aglomeratów łupka miedzionośnego otrzymane z naftą z użyciem chlorowodoru dodecyloaminy i dodecylosiarczanu sodu.



Rysunek 4.

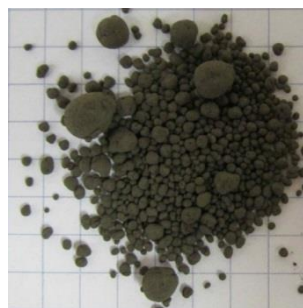
Zależność średniego wymiaru aglomeratów od ilości surfaktantu dodanego do zawiesiny. Ilość surfaktantu użytego do przygotowania emulsji nafty odpowiadała 12,5 mg/g łupka. Ilość nafty 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut



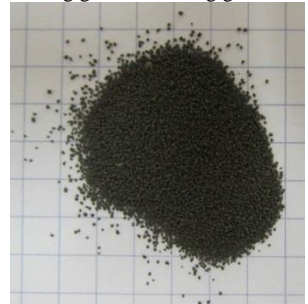
0 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



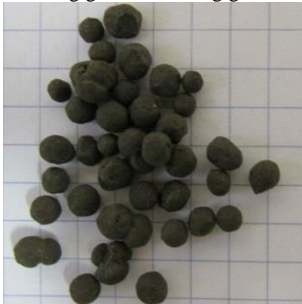
2,5 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



12,5 mg/g SDS+12,5 mg/g DDA



12,5 mg/g DDA+12,5 mg/g SDS



25 mg/g DDA+12,5 mg/g SDS



0 mg/g SDS+37,5 mg/g DDA

Rysunek 5.

Zdjęcia aglomeratów łupka miedzionośnego utworzone z naftą oraz DDA i SDS.
Ilość nafty: 0,8 cm³, obroty 1000 rpm, czas 10 minut

WNIOSKI

Otrzymane średnie średnice aglomeratów powstałych w wyniku aglomeracji zawiesiny łupka miedzionośnego naftą różniły się znacznie w zależności od ilości dodanych surfaktantów ale również od kolejności ich zastosowania.

Zastosowanie jednocześnie surfaktantu anionowego i kationowego dało efekt synergiczny i pozwoliło na otrzymanie aglomeratów o większej średnicy. Jednak kolejność dodanych surfaktantów, czyli który dodawany był najpierw do zawiesiny, a który później w emulsji z naftą, miało decydujący wpływ na efekt aglomeracji. Jak wykazały badania, surfaktant kationowy powinien być zastosowany jako emulgator i modyfikator potencjału kropel nafty, które w wodzie dejonizowanej mają ujemny ładunek. Z kolei jej anionowy odpowiednik, może zmieniać warunki aglomeracji olejowej poprzez zwiększenie ujemnego potencjału powierzchni ziaren łupka oraz neutralizację cząsteczek chlorowodoru dodecyloaminy, które nie zaadsorbowały się na kroplach nafty i zbyt obniżają napięcie międzyfazowe.

Zdjęcia pozwoliły na analizę kształtu otrzymanych aglomeratów. Otrzymano aglomeraty różnej wielkości o kształcie sferycznym, ale również o nieregularnej strukturze i będące konglomeratami.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- BASTRZYK A., POLOWCZYK I., SADOWSKI Z., SIKORA A., 2011. *Relationship between properties of oil/water emulsion and agglomeration of carbonate minerals*. Sep. Pur. Technol. 77, 325-330.
- BINKS B.P., HOROZOV T.S., 2006. *Colloidal particles at interfaces: an introduction*. in: Colloidal particles at liquid interfaces, Binks B.P., Horozov T.S. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 1-76.
- CEBECI Y. SÖNMEZ I., 2004. *A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite*. J. Colloid Interface Sci. 273, 300-305.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, Ofic. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- DUZYOL S., OZKAN A., 2010. *Role of hydrophobicity and surface tension on shear flocculation and oil agglomeration of magnesite*. Sep. Pur. Technol. 72, 7-12.
- HELBIG C., BALDAUF H., MAHNKE J., STÖCKELHUBER K.W., SCHULZE H.J., 1998. *Investigation and flotation experiments with anionic/cationic collector*. Int. J. Miner. Process. 53, 135-144.
- HOUSE C.I., VEAL C.J., 1992. *Spherical agglomeration in minerals processing*. In: Colloid and surface engineering: application in the process industries, Williams R.A. (ed.), Butterworth-Heinemann, 188-212.
- HUANG A.Y.; BERG J.C., 200. *Gelation of liquid bridges in spherical agglomeration*, Colloids Surf. A 215, 241-252.
- LASKOWSKI J.S., 1992. *Oil assisted fine particle processing*. In: Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds.), Elsevier, New York, 361-394.
- OZKAN A., AYDOGAN S., YEKELER M., 2005. *Critical surface tension for oil agglomeration*. Int. J. Miner. Process. 76, 83-91.
- PIETSCH W. 2002. *Agglomeration processes. Phenomena, technologies, equipment*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- POLOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SAWIŃSKI W., WRÓBEL I., SADOWSKI Z., 2008. *Oil agglomeration of mineral tailings in mixed-surfactant systems*. Czasopismo Techniczne – Chemia z. 2-Ch, 219-228.

- POLOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2014. *Characterization of glass beads surface modified with ionic surfactants*. Sep. Sci. Technol. 49 (11), 1768-1774.
- POLOWCZYK I., BASTRZYK A., KOŹLECKI T., SADOWSKI Z., 2015. *Stability of three-phase water-particle-oil systems*. Chem. Eng. Technol. 38 (4), 715-720.
- POLOWCZYK I., 2016a. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.
- POLOWCZYK I., 2016b. *Flokulacja łupka miedzionośnego*. W Łupek II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 44-49.
- POLOWCZYK I., 2016c. *Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego*. W: Łupek miedzionośny II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 50-57.
- ROSSETTI D., SIMONS S.J.R., 2003. *A microscale investigation of liquid bridges in the spherical agglomeration process*. Powder Technol. 130, 49-55.
- SZYMOCHA K. 1989. *Aglomeracja sferyczna węgla*. Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów PWr., Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.