

Wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego

Milena Chyla, Alicja Bakalarz

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

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ temperatury na kinetykę flotacji łupka miedzionośnego w obecności trzech odczynników pianotwórczych z grupy związków alkilopoliglikolowych: eteru etylowo-dietylenoglikolowego (C_2E_2), eteru butylowo-dietylenoglikolowego (C_4E_2) oraz eteru heksylo-dietylenoglikolowego (C_6E_2). Wyniki testów pokazały, że flotacja łupka w obecności wybranych speniaczy oraz w badanych warunkach temperaturowych zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. Pod względem kinetycznym najlepsze wyniki otrzymano w teście flotacji z użyciem odczynnika C_4E_2 oraz C_6E_2 w temperaturze 15 °C, podczas gdy najgorszą kinetykę flotacji łupka zanotowano dla flotacji w temperaturze 25 °C z odczynnikiem C_2E_2 . Ponadto stwierdzono, że wzrost długości łańcucha węglowodorowego w budowie speniacza dla każdej z badanych temperatur (15, 25 i 35 °C) wpływał na przyspieszenie procesu flotacji.

WSTĘP

Łupek miedzionośny jest najtrudniej wzbogacalną odmianą litologiczną wydobywaną w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym przez KGHM Polska Miedź S.A. Wynika to z obecności w jego składzie minerałów ilastych i substancji organicznych, które utrudniają proces flotacji (Kijewski i Leszczyński, 2010). Podczas tego procesu, z uwagi na ich naturalną hydrofobowość, trafiają one do koncentratu, obniżając w nim zawartość składników użytecznych oraz powodując spadek efektywności procesów hutniczych. Utrudniają kontakt ziarn użytecznych z pęcherzykami i powodują, że niektóre z nich tracą właściwości hydrofobowe. Skutkuje to dłuższym czasem flotacji (Spalińska i in, 2007). Czas ten jest jednym z parametrów opisujących flotację, a zmiana liczby ziaren, które znajdują się w komorze flotacyjnej i są poddawane procesowi flotacji w czasie, nazywana jest kinetyką procesu flotacji. Jest ona jednym z najważniejszych aspektów procesu separacji (Brożek i Młynarczykowska, 2009). Określa czas konieczny do uzyskania danej ilości składnika użytecznego w produkcji wzbogacania (Brożek i Młynarczykowska, 2009, Bakalarz i Drzymała, 2012). Wskaźniki kinetyki kształtują się w zależności od charakteru powierzchni mineralnej ziarn, ich rozmiaru i kształtu, a także rodzaju użytych odczynników (Fuerstenau i Han, 2003). Jak pokazują dane literaturowe, na wiele czynników mających znaczący wpływ na przebieg procesu flotacji, oddziałuje także temperatura. Do tych czynników należy m.in. utworzenie oraz trwałość pęcherzyków, utlenienie powierzchni mineralnej, adsorpcja odczynników, a także ich rozpuszczalność (Blaschke i in., 1983).

W pracy zbadano wpływ temperatury na kinetykę bezkolektorowej flotacji łupka miedzionośnego przeprowadzonej w obecności trzech wybranych speniaczy. Możliwość przeprowadzenia flotacji bezkolektorowej uwarunkowana jest naturalną hydrofobowością minerałów siarczkowych (Drzymała, 2014). Wykorzystane speniacze należą do grupy

związków alkilopoliglikolowych. Pierwszym z nich jest eter etyloowo-dietylenoglikolowy (C_2E_2), kolejny eter butyloowo-dietylenoglikolowy (C_4E_2) oraz eter heksyloowo-dietylenoglikolowy (C_6E_2). Związki z grup alkilopoliglikolowych są tradycyjnie stosowanymi spieniaczami w Zakładach Wzbogacania Rudy należących do KGHM Polska Miedź S.A.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem wykonanych badań był łupek dolomityczny pochodzący z Zakładów Górniczych Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.) z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Próbkę łupka zawierała 7,89% węgla organicznego. Materiał do badań został skruszony w kruszarce szczękowej do uziarnienia poniżej 4 mm. Następnie porcja 300 g materiału bezpośrednio przed każdym testem flotacji była poddawana mieleniu przez 60 minut w młynku kulowym w obecności 200 cm^3 wody wodociągowej i zestawu kul. Zmielony materiał poddano analizie sitowej. Ponad 95% nadawy stanowiły ziarna o uziarnieniu mniejszym od $71\text{ }\mu\text{m}$, a największą zawartość klasy ziarnowej odnotowano dla ziarn o wielkości mniejszej od $40\text{ }\mu\text{m}$, które reprezentowały ponad 83,5% całej nadawy.

Zmielona nadawa stanowiła materiał poddawany flotacji w maszynie laboratoryjnej typu mechanicznego Mechanobr. Wszystkie testy flotacyjne prowadzone były przy stałych obrotach wirnika wynoszących 2000 min^{-1} oraz stałym przepływie powietrza równym $60\text{ dm}^3/\text{h}$. Do komory dodawano spieniacz o stężeniu 0,5% w ilości 10 cm^3 (50 g/Mg). Właściwości użytych speniaczy przedstawiono w tabeli 1. Całkowity czas flotacji wynosił 45 minut. Produkty pianowe odbierano po upływie 30 sekund (K1), 1,5 min (K2), 4 min (K3), 10 min (K4), 30 min (K5) i ostatni koncentrat K6 po 45 minutach trwania procesu. Pozostałość w komorze stanowiła odpad. We wszystkich testach wykorzystano wodę wodociągową. Podczas trwania flotacji, w zależności od potrzeby, dolewano do komory roztwór wody ze speniaczem, tak aby utrzymać stałą dawkę speniacza w zawieszynie flotacyjnej. Odebrane produkty były suszone przez około 24 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105\text{ }^\circ\text{C}$. Wysuszone produkty flotacji ważono na wadze analitycznej w celu wyznaczenia wychodów poszczególnych produktów. Kolejno każdy produkt flotacji poddano analizie chemicznej na zawartość miedzi.

Tabela 1.
Właściwości użytych odczynników pianotwórczych

| Odczynnik | Eter etyloowo-dietylenoglikolowy | Eter butyloowo-dietylenoglikolowy | Eter heksyloowo-dietylenoglikolowy |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Formuła | $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH^5$ | $C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH^3$ | $C_6H_{13}(OCH_2CH_2)_2OH^4$ |
| Wzór chemiczny (skrót) | $C_6H_{14}O_3(C_2E_2)^1$ | $C_8H_{18}O_3(C_4E_2)^3$ | $C_{10}H_{22}O_3(C_6E_2)^2$ |
| Czystość | 99% ¹ | $\geq 99\%$ ³ | $\geq 98\%$ ² |
| Gęstość, g/cm ³ | 0,988 ¹ | 0,953 ³ | 0,930 ² |
| Masa cząsteczkowa, g/mol | 134,18 ¹ | 162,23 ³ | 190,28 ² |

Źródło: ¹www.ec.europa.eu, ²www.scbt.com, ³Szyska i in., 2014, ⁴msdsearch.dow.com, ⁵www.sigmaaldrich.com

Po wykonaniu każdego testu sporządzano bilans wzbogacania oraz krzywe kinetyki flotacji jako zależności skumulowanego wychodu koncentratu od czasu flotacji oraz skumulowanego uzysku miedzi w koncentracie od czasu flotacji. Każdy test poddano analizie w celu najlepszego dopasowania danych doświadczalnych do równań kinetycznych zestawionych w tabeli 2. Analiza kinetyki procesu flotacji polegała na opisanii danych doświadczalnych

równaniami kinetycznymi określonych rzędów i wyborze równania, które dawało jak najlepsze dopasowanie. Dla każdego testu obliczono wartości stałej szybkości flotacji, standardowy błąd estymacji oraz współczynnik korelacji. Wyboru najlepszego równania dokonano na podstawie analizy wartości standardowego błędu estymacji oraz współczynnika korelacji. Im większa wartość współczynnika i im bliższa jedności, tym dopasowanie jest jak najlepsze. Podczas analizy kinetyki flotacji przyjęto, że początkowa wartość zarówno uzysku Cu jak i wychodu produktu w komorze flotacyjnej dla czasu flotacji $t = 0$, jest równa odpowiednio maksymalnej wartości uzysku Cu w koncentracji i maksymalnej wartości wychodu produktu dla danego testu.

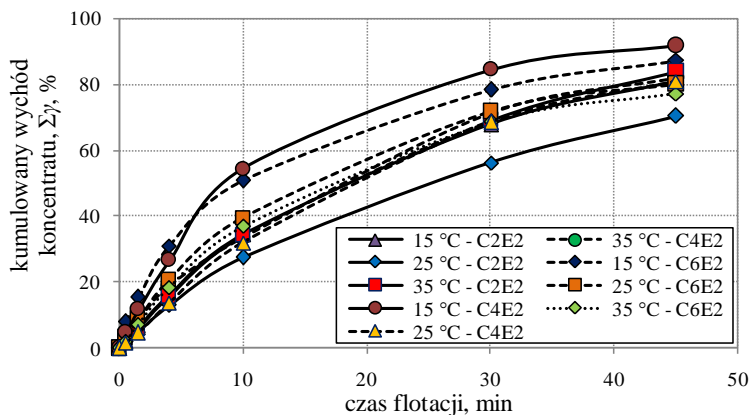
Tabela 2.
Równania kinetyczne wykorzystane do analizy kinetyki flotacji

| Rząd kinetyki | Postać równania |
|---------------|---|
| 1 | $\varepsilon(t) = \varepsilon_{max}(1 - e^{-k \cdot t})$ |
| 3/2 | $\varepsilon(t) = \varepsilon_{max} \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2} \cdot k \cdot t \cdot \sqrt{\varepsilon_{max}}\right)^2} \right)$ |
| 2 | $\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_{max}^2 \cdot k \cdot t}{1 + \varepsilon_{max} \cdot k \cdot t}$ |

gdzie: ε – uzysk składnika w produkcie, %; ε_{max} – maksymalny uzysk składnika, %;
 k – stała szybkości flotacji; t – kumulowany czas flotacji

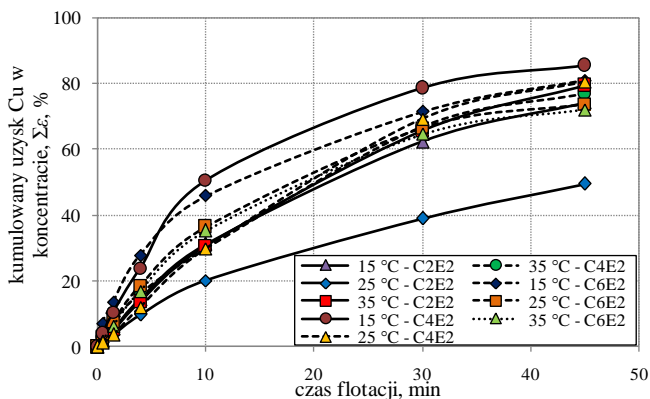
WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki wszystkich przeprowadzonych testów flotacji jako zależności kolejno kumulowanego wychodu produktu flotacji oraz uzysku miedzi w koncentracji od czasu.



Rysunek 1.

Krzywe kinetyki flotacji jako zależność kumulowanego wychodu produktu od czasu dla wszystkich wykonanych testów flotacji łupka



Rysunek 2.

Krzywe kinetyki flotacji jako zależność kumulowanego uzysku Cu od czasu dla wszystkich wykonanych testów flotacji łupka

Spośród wszystkich wykonanych testów największe wartości wychodu łupka oraz uzysku miedzi w koncentracie otrzymano przeprowadzając flotację w temperaturze 15 °C w obecności odczynnika C_4E_2 oraz C_6E_2 , a najmniejszy wpływ na wzbogacalność koncentratu w miedź miał odczynnik C_2E_2 w temperaturze 25 °C. Można zauważyć zależność pomiędzy krzywymi kinetyki w układzie czas-wychód koncentratu oraz krzywymi kinetyki w układzie czas-uzysk miedzi w koncentracie. Krzywe w obu przypadkach w każdym z testów wykazują podobny przebieg.

Najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych, zarówno wartości wychodów produktów oraz uzysków Cu w koncentracie, dla przeprowadzonych testów (za wyjątkiem testu z odczynnikiem C_6E_2 w temperaturze 15 °C) dało równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Jednak, w celu porównania kinetyki flotacji łupka w obecności badanych spieniaczy w trzech różnych temperaturach założono, że flotacja łupka podczas każdego testu przebiega według równania pierwszego rzędu.

W tabeli 3 zestawiono wyznaczone dane kinetyczne. Do oceny porównawczej parametrów wpływających na wynik flotacji wykorzystano także iloczyn stałej szybkości flotacji k i uzysku maksymalnego (ϵ_{\max}) lub maksymalnego wychodu (γ_{\max}) będącymi dwoma najważniejszymi parametrami opisującymi kinetykę flotacji.

Na podstawie rys. 3 stwierdzono, że zwiększanie temperatury zawiesiny podczas flotacji z odczynnikiem C_4E_2 oraz C_6E_2 pogarsza wyniki procesu. Spada uzysk miedzi w koncentracie oraz wychód łupka. Odczynnik z najkrótszym badanym łańcuchem węglowodorowym zachowuje się odmiennie. Nie odnotowuje się prostej zależności pomiędzy temperaturą zawiesiny a wartością maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie i wychodu łupka. Jednak można zauważyć, że w temperaturze 25 °C efektywność tego spieniacza jest najniższa, najwyższa natomiast dla flotacji w najwyższej badanej temperaturze.

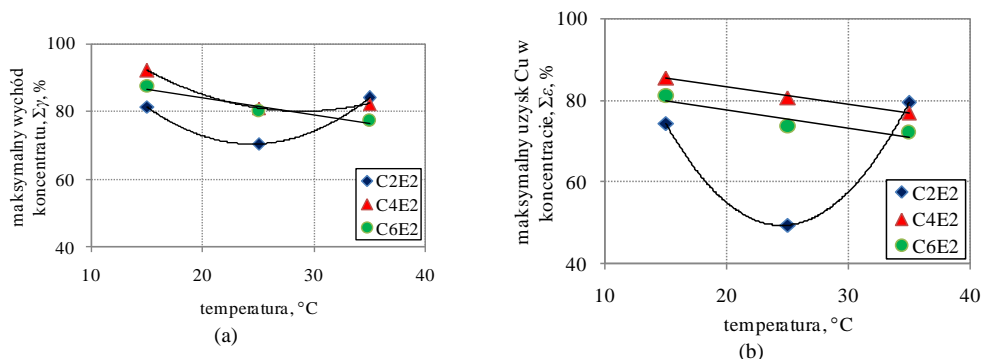
Na rysunkach 4 i 5 pokazano zależności wartości stałych szybkości i wyliczonych iloczynów stałych szybkości k oraz maksymalnych uzysków miedzi w koncentracie w zbadanych temperaturach zawiesin oraz w obecności analizowanych spieniaczy. Ze względu na znaczne podobieństwo zależności stałych szybkości flotacji dla wartości uzysków miedzi w koncentracie i wychodów łupka, na rys. 4–5 zestawiono jedynie dane kinetyczne dotyczące

uzysków miedzi. W celu łatwiejszej interpretacji otrzymanych danych, wyniki pokazano w dwóch różnych układach.

Tabela 3.
Dane kinetyczne najlepiej dopasowanych równań do danych empirycznych

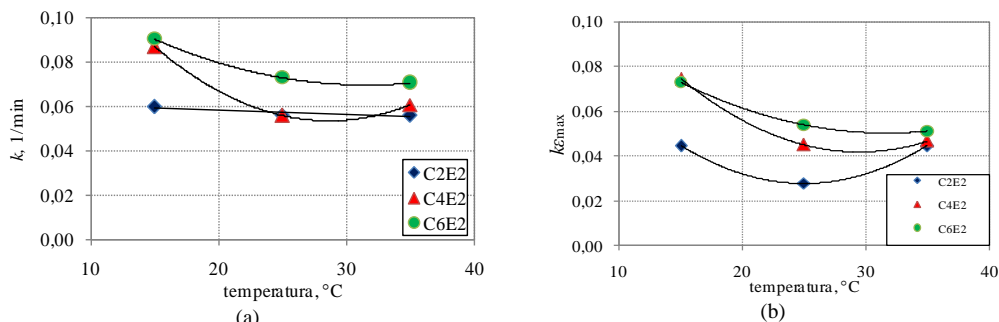
| Odczynnik | Temperatura, °C | γ_{\max} , % | k , min ⁻¹ | $k \cdot \gamma_{\max}$ | ε_{\max} , % | $k \cdot \varepsilon_{\max}$ | $k \cdot \varepsilon_{\max}$ |
|-------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| C ₂ E ₂ | 15 | 81,28 | 0,0602 | 0,0489 | 74,34 | 0,0597 | 0,0444 |
| | 25 | 70,54 | 0,0552 | 0,0389 | 49,46 | 0,0561 | 0,0277 |
| | 35 | 84,03 | 0,0577 | 0,0485 | 79,49 | 0,0559 | 0,0444 |
| C ₄ E ₂ | 15 | 92,02 | 0,0883 | 0,0813 | 85,60 | 0,0869 | 0,0744 |
| | 25 | 80,92 | 0,0575 | 0,0465 | 80,65 | 0,0559 | 0,0451 |
| | 35 | 82,32 | 0,0624 | 0,0514 | 76,99 | 0,0606 | 0,0467 |
| C ₆ E ₂ | 15 | 87,39 | 0,0948 | 0,0828 | 80,96 | 0,0903 | 0,0731 |
| | 25 | 80,25 | 0,0728 | 0,0584 | 73,65 | 0,0731 | 0,0538 |
| | 35 | 77,34 | 0,0693 | 0,0536 | 72,09 | 0,0707 | 0,0510 |

k – pierwszorzędowa stała szybkości flotacji, γ_{\max} – maksymalny wychód koncentratu, $k \cdot \gamma_{\max}$ – iloczyn stałej szybkości k oraz γ_{\max} , ε_{\max} – maksymalny uzysk Cu w koncentracie, $k \cdot \varepsilon_{\max}$ – iloczyn stałej szybkości k oraz ε_{\max}



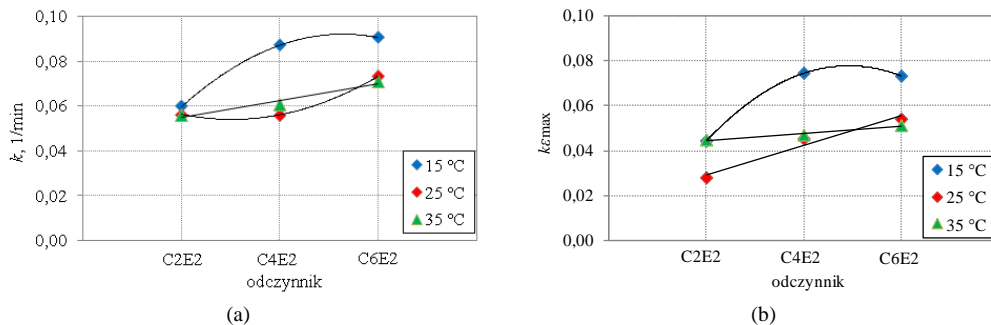
Rysunek 3.

Zależność maksymalnego wychodu produktu (a) i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) od temperatury dla flotacji z użyciem spieniaczy C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂



Rysunek 4.

Zależność wartości stałej szybkości flotacji miedzi do koncentratu (a) oraz wartości iloczynu stałej szybkości i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) od temperatury dla flotacji z odczynnikami C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂



Rysunek 5.

Zmiany stałej szybkości flotacji miedzi do koncentratu (a) oraz wartości iloczynu stałej szybkości i maksymalnego uzysku miedzi w koncentracie (b) w badanych temperaturach flotacji w obecności odczynników C₂E₂, C₄E₂, C₆E₂

Analizując dane na rys. 4 i 5 można zauważyć, że dla wszystkich speniaczy wzrost temperatury powodował spadek szybkości procesu flotacji. Jedynie widoczny jest niewielki wzrost szybkości flotacji w najwyższej badanej temperaturze ze speniaczem C₄E₂. Najkorzystniejsze pod kątem kinetycznym są flotacje przeprowadzone w najniższej badanej temperaturze (15 °C), dla których odnotowuje się najwyższe wartości stałej szybkości flotacji k oraz najwyższe wartości iloczynów. Jedynie flotacja w temperaturze 25 °C z odczynnikiem C₄E₂ w niewielkim stopniu jest odchyleniem od tej zależności. Odczynnik z najdłuższym łańcuchem węglowodorowym (C₆E₂) ma najkorzystniejszy wpływ na kinetykę flotacji, a szybkość flotacji z jego użyciem maleje wraz ze wzrostem temperatury zawiesiny.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Flotacja badanego łupka miedzionośnego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego w obecności wybranych speniaczy z grupy alkilopoliglikolowych w temperaturach: 15, 25 i 35 °C zachodzi według równania kinetyki pierwszego rzędu. Można stwierdzić, że wzrost temperatury zawiesiny flotacyjnej obniża szybkość flotacji łupka, a tym samym najlepszą kinetykę flotacji łupka zanotowano w najniższej badanej temperaturze. Ponadto stwierdzono, że im dłuższy łańcuch węglowodorowy w strukturze badanych w pracy speniaczy z grupy alkilopoliglikolowych tym lepsza kinetyka flotacji łupka w zakresie badanych temperatur.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej autorstwa Mileny Chyli pt. „Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego w zależności od temperatury”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50182.

LITERATURA

- BAKALARZ, A., DRZYMAŁA, J., 2013. *Interrelation of the Fuerstenau upgrading curve parameters with kinetics of separation*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Wrocław, 443-451.
- BLASCHKE, Z., BROŻEK, M., MOKRZYCKI, E., OCIEPA, Z., TUMIDAJSKI, T., 1983. *Górnictwo. Cz. V. Zarys technologii procesów przerobczych*, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Kraków.

- BROŻEK, M., MŁYNARCZYKOWSKA, A., 2009. *Kinetyka flotacji*, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków
- DRZYMAŁA, J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 77-82.
- FUERSTENAU, M.C., HAN, K. N., 2003. *Principles of mineral processing*, Society for Mining Metallurgy & Exploration, Littleton, Colorado.
- KJEWSKI, 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.
- 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. Pietrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o. o., Lubin, 465-471.
- SZYSZKA, D., PAŻIK, P., ZWIERZCHOWSKA, A., 2014. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*, w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 103-106.
- www.ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_119.pdf
- www.scbt.com/datasheet-280674-diethylene-glycol-mono-hexyl-ether.html
- msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0926/0901b80380926e06.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00324.pdf&fromPage=GetDoc
- www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/537616?lang=pl®ion=PL