

Flotometryczna hydrofobowość łupków miedzionośnych w obecności chlorku sodu

Szymon Kurkiewicz, Tomasz Ratajczak

Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tomasz.ratajczak@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy wyznaczono hydrofobowość różnych łupków miedzionośnych w roztworach wodnych chlorku sodu. W tym celu określono kinetykę flotacji badanych łupków miedzionośnych w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr, a następnie za pomocą flotometrycznego równania Varbanova-Forsssberga-Hallina wyznaczono ich kąty zwilżania. Stwierdzono, że hydrofobowość flotometryczna badanych łupków miedzionośnych rośnie wraz ze stężeniem NaCl w roztworze wodnym.

Wprowadzenie

Flotacją solną nazywa się proces prowadzony w obecności soli (Ratajczak i Drzymała, 2003). Jedną z odmian jest flotacja solna prowadzona w obecności wyłącznie soli. Większość soli zwiększa wychód lub uzysk substancji naturalnie hydrofobowych (np. Klassen i Płaksin, 1954; Jeliaszewicz, 1956; Laskowski, 1962; 1963a,b; 1965, Marrucci i Nicodemo, 1967; Laskowski i Iskra, 1970; Li i Somasundaran, 1993; Laskowski, 1995; Pugh i inni, 1997; Ozdemir, 2013; Lipniarski i inni, 2015; Bajek i Ratajczak, 2016; Kuklińska i Ratajczak, 2016; Smólska i Ratajczak, 2017), z zastrzeżeniem pogorszenia jej w przypadku niskich stężeń soli, zwykle poniżej $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (Laskowski, 1963a, Li i Somasundaran, 1993). Do soli tych należą chlorki, siarczany, czy też azotany (Ratajczak i Drzymała, 2003). Obniżenie wychodów flotacyjnych przy niskim stężeniu soli tłumaczy się zwiększaniem ładunku elektrycznego na granicach fazowej (Ratajczak i Drzymała, 2003) i obniżaniem się napięcia powierzchniowego (Jones i Ray, 1937), a późniejszy wzrost flotacji wynika ze zmniejszania się stabilności filmu wodnego między pęcherzykiem a ziarnem w procesie flotacji (Ratajczak i Drzymała, 2003), któremu towarzyszy wzrost napięcia powierzchniowego roztworu wodnego. Jednakże, niektóre sole, takie jak KPF_6 (Lipniarski i inni, 2015; Smólska i Ratajczak, 2017) czy octan sodu (Merta i Drzymała, 2016), w sposób ciągły obniżają wychody czy uzyski flotacji. Sole te obniżają też napięcie powierzchniowe wody. Z tego zatem wynika, że w przypadku stosowania tylko soli do flotacji, wychód lub uzysk flotacyjny jest ściśle związany z napięciem powierzchniowym oraz hydrofobowością flotowanej substancji.

Hydrofobowość flotowanej substancji można wyznaczyć na wiele sposobów. Jeden ze sposobów polega na procedurze flotometrycznej, czyli opartej na pomiarze metodą flotacji. Metoda flotometrycznych jest kilka (Drzymała, 2009; Drzymała 2014). Jedną z nich, Drzymała i Lekkiego (1989), polega na pomiarze maksymalnego rozmiaru flotującego ziarna i użyciu stosownego równania wynikającego z bilansu sił podczas flotacji. Druga metoda, nazywana Varbanova-Forsssberga-Hallina (1993), wykorzystuje kinetykę flotacji. Stosując metodę

Varbanova-Forsberga-Hallina, wyznaczenie kąta zwilżania θ (w stopniach) odbywa się z wykorzystaniem kinetyki flotacji oraz równania:

$$\theta = \arccos\left(1 - k \frac{4\pi r_b^2 S}{3r_p Q}\right), \quad (1)$$

gdzie k to stała prędkości flotacji pierwszego rzędu (1/min), r_b promień pęcherzyków gazowych (m), S przekrój poprzeczny komory flotacyjnej (m²), Q prędkość przepływu powietrza (m³/s), a r_p to promień ziarna (m) (Varbanov i inni 1993; Drzymała, 2014).

Celem tej pracy było wyznaczenie hydrofobowości łupków miedzionośnych w obecności wodnych roztworów NaCl metodą flotometryczną. Hydrofobowość łupków miedzionośnych została określona poprzez wyznaczenie ich kątów zwilżania we flotacji solnej za pomocą testów flotacyjnych i równania Varbanova-Forsberga-Hallina (Drzymała, 2014).

Materiały i metodyka badań

Badane łupki miedzionośne pochodziły ze złóż osadowych Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Ich symbole to L, P_S oraz P_D. Miały one postać nieregularnych bryłek o zróżnicowanym kształcie i rozmiarze. Ogólną charakterystykę mineralogiczną oraz fizykochemiczną łupków miedzionośnego przedstawiono w pracach Bakalarz (2014) oraz Konopackiej i Zagożdżon (2014), a badanych łupków w pracy Drzymały i innych (2017a). W celu otrzymania ziarn łupka mniejszych niż 0,1 mm, próbki skruszono w kruszarce szczękowej, dezintegratorze palcowym, a następnie przesiano przez sito. W tabeli 1. przedstawiono zawartości Cu i C_{org} w badanych łupkach. Hydrofobowość flotometryczna łupka miedzionośnego w czystej wodzie wynosi 0° (Drzymała, 2014).

Tabela 1. Charakterystyka badanych łupków (Drzymała i inni, 2017a)

Symbol łupka	Rodzaj łupka	Cu, %	C _{org} , %	Z _{max} , g/kg	CO ₂ , %
P _D *	Łupek dolomityczno-ilasty średniowęglowy i niskomiedziowy	0,831	5,34	686	30,80
P _S *	Łupek dolomityczny niskowęglowy i niskomiedziowy	0,575; 0,590	0,57; 0,53	841; 736	37,76; 33,04
L	Łupek ilasto-dolomityczny wysokowęglowy i średniomiedziowy	1,13	7,45	451	20,25

*Według Drzymały i innych (2017a) łupek P_D to łupek P, a łupek P_S to łupek S

Flotacje łupków miedzionośnych wykonywane były w roztworach wodnych NaCl o stężeniach 0,25, 0,50, 1,00 oraz 2,00 M. Flotacje prowadzono w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr z komorą flotacyjną 0,25 dm³ i przepływie powietrza około 50 dm³/h. Koncentraty były zbierane po czasie flotacji wynoszącym 1, 5, 10, 15 oraz 30 minut. Produkty flotacyjne zbierane były ręcznie za pomocą zgarniaka, każde do osobnych misek, a następnie, dla usunięcia soli, odsączone za pomocą lejka Büchnera i suszone przez 24 godziny w temperaturze 105°C. (Kurkiewicz, 2017).

Do obliczeń kąta zwilżania za pomocą równania Varbanova-Forsberga-Hallina (równanie 1) użyto dane: prędkość przepływu powietrza $Q = 1,39 \cdot 10^{-5}$ m³/s; przekrój poprzeczny celi flotacyjnej $S = 2,254 \cdot 10^{-3}$ m², promień pęcherzyków powietrza $r_b = 0,0015$ m (przyjęto stałą

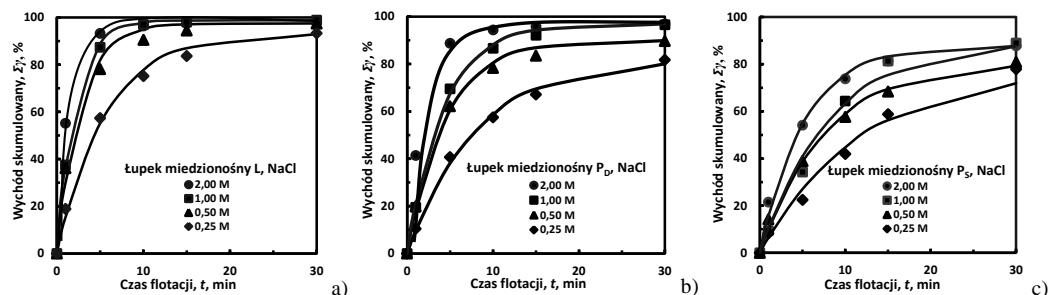
wartość zarówno dla wody jak i dla roztworów soli), promień ziaren $r_p = 0,000028$ m. Wartości powyższych parametrów zostały dobrane na podstawie podobnej pracy (Drzymała, 2014) traktującej o flotometrycznej hydrofobowości łupka miedzionośnego w wodzie w obecności spieniaczy. (Kurkiewicz, 2017).

Wyniki i dyskusja badań

Na rysunku 1. pokazano kinetyki flotacji badanych łupków miedzionośnych L, P_S oraz P_D w roztworach wodnych NaCl. Linia ciągłą zaznaczono przybliżenie uzyskanych punktów pomiarowych równaniem krzywej kinetycznej I rzędu

$$\gamma = \gamma_{\max} (1 - \exp(-kt)), \quad (2)$$

wyliczonej stosując wartości pomiarowe γ oraz t , a także procedurę statystyczną z użyciem Solvera programu Excel (Drzymała i inni, 2017b). Wyniki dopasowania danych pomiarowych równaniem 2, w postaci wartości k oraz γ_{\max} , podano w Tabeli 2.

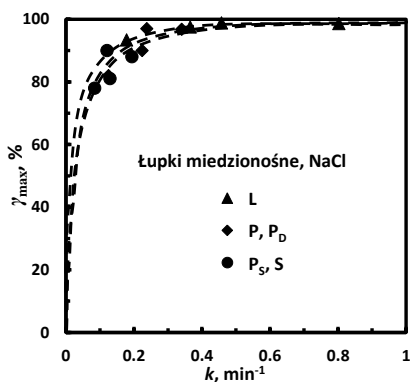


Rys. 1. Kinetyki flotacji I rzędu łupka miedzionośnego L, P_D, P_S w roztworach wodnych NaCl

Tabela 2. Wartości k oraz γ_{\max} wyznaczone z wykorzystaniem danych pomiarowych oraz równania kinetyki flotacji I rzędu łupka miedzionośnego L, P_D, P_S w roztworach wodnych NaCl

Symbol łupka	Rodzaj łupka*	NaCl, M	k , 1/min	γ_{\max} , %
P, P _D	Łupek dolomityczno-ilasty średniowęglowy i niskomiedziowy	2,00	0,3405	96,8
		1,00	0,2382	97,0
		0,50	0,2242	90,0
		0,25	0,1253	82,0
P _S ; S	Łupek dolomityczny niskowęglowy i niskomiedziowy	2,00	0,1945	88,0
		1,00	0,1212	90,0
		0,50	0,1296	81,0
		0,25	0,0850	78,0
L	Łupek ilasto-dolomityczny wysokowęglowy i średniomiedziowy	2,00	0,8029	98,6
		1,00	0,4574	98,8
		0,50	0,3658	97,5
		0,25	0,1786	93,4

Wykres limitów flotacji (Drzymała i inni, 2017b) dla badanych łupków, czyli zależności γ_{\max} od k zamieszczono na rys. 2.



Rys. 2. Wykres limitów flotacji (Drzymała i inni, 2017b) dla badanych łupków

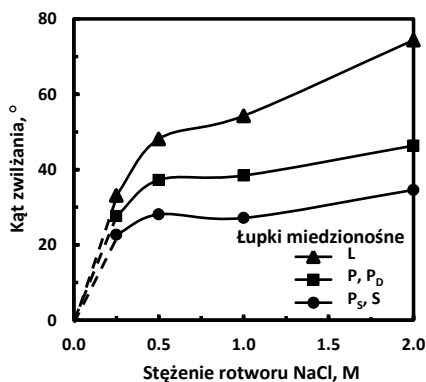
Z rysunku 1. wynika, że wychód flotacji solnej każdego łupka miedzionośnego wzrasta wraz ze stężeniem NaCl i jest najwyższy dla stężenia soli 2,00 M. Wraz ze wzrostem stężenia soli wychód maksymalny oraz stała prędkości flotacji rosną (tabela 2, rys. 2). Zaznaczyć należy, że dla łupka L już od stężenia 0,50 M osiąga się maksymalny uzysk z flotacji. Wzrost wychodu zaczyna się stabilizować dla każdej flotacji już w 10. minucie trwania flotacji. Wzrost stężenia roztworu NaCl spowodował wzrost wychodu od 93 do 99%. Natomiast, w przypadku flotacji łupka miedzionośnego P_S (rys. 1c) najlepszy wychód uzyskano w zakresie stężeń NaCl 1,00 – 2,00 M. Można też zauważyć, że wychód flotacji zaczyna się stabilizować po upływie 15 minut od początku flotacji. Wzrost stężenia roztworu NaCl spowodował wzrost wychodu od 78 do 90%. W przypadku flotacji solnej łupka miedzionośnego P_D można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia NaCl wzrasta szybkość i wychód flotacji. Podobnie jak w przypadku łupka P_S tak samo dla łupka P_D, w przedziale stężeń roztworu NaCl 1,00 – 2,00 M uzyskano największe wychody. Wzrost stężenia roztworu NaCl spowodował wzrost wychodu od 82 do 97%.

Rysunek 2. pokazuje, że stałe I rzędu kinetyki flotacji solnej badanych łupków, jak i ich wychody maksymalne się różnią, ale w niewielkim stopniu.

Wykorzystując stałe kinetyczne flotacji I rzędu oraz równanie 1. wyliczono kąty zwilżania badanych łupków, które podano w tabeli 3. oraz w formie graficznej na rys. 3.

Tabela 3. Wartości kąta zwilżania w zależności od typu łupka i stężenia roztworu solnego NaCl

Łupek miedzionośny											
L	P _S	P _D	L	P _S	P _D	L	P _S	P _D	L	P _S	P _D
Stężenie roztworu NaCl, M											
0,25			0,50			1,00			2,00		
Wartość kąta zwilżania, °											
33	23	28	48	28	37	54	27	38	74	35	46



Rys. 3. Flotometryczna hydrofobowość łupków miedzionośnych (L, P_S, P_D) wyrażona za pomocą kąta zwilżania w zależności od stężenia wodnego roztworu NaCl

Z przedstawionych danych (tabela 3, rys. 3) wynika jednoznacznie, że flotometryczna hydrofobowość badanych łupków rośnie wraz ze stężeniem NaCl, przy czym wzrost ten jest tym wyższy im większa jest zawartość węgla organicznego (C_{org}) (tabela 1). Najwyższą hydrofobowością, badaną w roztworze 2M NaCl, odznaczał się łupek miedzionośny L (74°), gorszą P (P_D) (46°), a najniższą łupek Ps (S) (34°). Przerwaną linią, na rysunku 3, dodatkowo zaznaczono prawdopodobny przebieg zmiany kąta zwilżania łupków miedzionośnych w zakresie stężenia 0-0,25 M. W wodzie, jak podaje Drzymała (2014) na podstawie badań flotometrycznych, łupek miedzionośny nie flotuje i jego flotometryczny kąt zwilżania jest równy 0. Natomiast w innych układach badawczych łupek miedzionośny może osiągać kąt zwilżania na poziomie 0-50°, co wykazali Drzymała (2014), Bednarek i Kowalczuk (2014), Witecki i inni (2014), Załęska i Kowalczuk (2016), Jastrzębski i Kowalczuk (2016).

Podsumowanie i wnioski

W wyniku pracy uzyskano wyniki świadczące o wzroście wychodu oraz kątów zwilżania łupków miedzionośnych (L, P_S, P_D) wraz ze wzrostem stężenia roztworu NaCl (rys. 1–3). Dane zebrane w tabeli 3. oraz wyniki przeprowadzonej flotacji w postaci wychodów i kątów zwilżania świadczą o tym, że wpływ na hydrofobowość oraz flotację łupków miedzionośnych ma zawartość C_{org} w łupku oraz stężenie soli we flotowanym układzie (tabela 1). W badaniach uzyskano najlepszą hydrofobowość i flotację łupka miedzionośnego L, nieco gorszą dla P (P_D) i najslabszą dla łupka Ps (S) w zakresach stężeń NaCl 0,25-2M (rys. 1-3).

Podziękowania

Praca powstała w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej 0401/0124/16.

Literatura

- BAJEK K., RATAJCZAK T., 2016. *Wpływ spieniacza na flotację solną łupka miedzionośnego*, W: Łupek miedzionośny II, Kowalczuk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, 188-191.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, 2014, 13 – 18.

- BEDNAREK P., KOWALCZUK P. B., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 51 – 55.
- DRZYMAŁA J., 2014. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 77 – 82.
- DRZYMAŁA J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2. zm., Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- DRZYMAŁA, J., LEKKI, J., 1989, *Flotometry-another way of characterizing flotation*, J. Colloid Interface Sci., 130, 205-210.
- DRZYMAŁA J., KARWOWSKI P., BOROWSKI K., PAZIK P., KOWALCZUK P.B., 2017a. *Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, mineralów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi*, W: *Łupek miedzionośny III*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2017, doi: 10.5277/lupek1702.
- DRZYMAŁA J., RATAJCZAK T., KOWALCZUK P. B., 2017b. *Kinetic separation curves based on process rate considerations*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 53(2), 983–995.
- JASTRZĘBSKI J. M., KOWALCZUK P. B., 2016. *Wpływ rodzaju gazu na flotację łupka miedzionośnego w celce Hallimonda*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J (red.), WGGG PWr, 127 – 131.
- JELIASZEWICZ M.G., 1956, *Пути интенсификации флотационного обогащения угольной мелочи*. Koks i Chimija, 7, 12-17.
- JONES G., RAY W. A., 1937. *The surface tension of solutions on electrolytes as a function of the concentration. I. A differential method for measuring relative surface tension*, J. Am. Chem. Soc., 59, 187-198.
- KŁASSEN W.I., PŁAKSIN I.N., 1954. *О механизме действия некоторых реагентов и аэрации пульпы при флотации каменных углей*. Известия Академии Наук СССР, OTN, 3, 62-71.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko – Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 7 – 12.
- KUKLIŃSKA M., RATAJCZAK, 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli*, W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J (red.), WGGG PWr, 184-187.
- KURKIEWICZ S., 2017. *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności soli*. Praca dyplomowa, opiekun T. Ratajczak, WGGG PWr, Wrocław.
- LASKOWSKI J., 1962. *Badania stabilności wodnych zawiesin węglowych wobec roztworów soli nieorganicznych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo, 5, 71, 31-57.
- LASKOWSKI J., 1963a. *Mechanizm działania nieorganicznych soli w procesie "solnej" flotacji węgla kamiennych*. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice.
- LASKOWSKI J., 1963b. *Z badań nad solną flotacją*. Rudy i metale nieżelazne, 11, 412-414.
- LASKOWSKI J., 1965. *Coal flotation in solution with a raised concentration of inorganic salts*. J. Colliery Guardian, 211, 361-366.
- LASKOWSKI J., ISKRA J., 1970. *Role of capillary effect in bubble particle collision in flotation*. Trans. IMM, London, Sec. C., vol. 79, C6-C10.
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989, *Przeróbka kopalini. Wzbogacanie surowców mineralnych*, Wyd. PWr. Wrocław.
- LASKOWSKI J., 1995. *Coal surface chemistry and its effect on fine coal processing*. High Efficiency Coal Preparation: An International Symposium, S. K. Kawatra, edytor, Littleton, SME, Chapter 14, 163-175.
- LI C., SOMASUNDARAN P., 1993. *Role of electrical double layer forces and hydrophobicity in coal flotation in NaCl solutions*. Energy & Fuels, 7, 244-248.

- LIPNIARSKI M., RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2015, Weryfikacja hipotez o roli soli we flotacji na przykładzie węgla kamiennego w wodnych roztworach NaCl i KPF₆, III Polski Kongres Górniczy, Mineralurgia i wykorzystanie surowców mineralnych, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), 14-16 września 2015, Wrocław, WGGG PWr, 35–39.
- MARRUCCI G., NICODEMO L. 1967. *Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes*. Chem. Eng. Sci. 22, 1257 – 1265.
- MERTA P., DRZYMAŁA J., 2016. *Wpływ chlorku sodu i octanu sodu na flotację solną węgla antracytowego jako modelu substancji bogatych w kerogen*, Łupek miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 195–200.
- OZDEMIR O., 2013. *Specific ion effect of chloride salts on collector less flotation of coal*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(2), 511–524.
- PUGH R. J., WEISSENBORN P., PAULSON O., 1997. *Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recovery of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility*, Int. J. Miner. Process., 51, 125-138.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003, *Flotacja solna*, Ofic. Wyd. PWr. Wrocław.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., KOWALCZUK P.B., 2016. *Local and global assessment of flotation kinetics*. E3S Web Conf., 8 (2016) 01033, doi: 10.1051/e3sconf/20160801033.
- SMÓLSKA M., RATAJCZAK T., 2017. *Flotacja solna łupka miedzionośnego w aparacie Hallimonda*, W: Łupek miedzionośny III, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2017.
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P. B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności spieniaczy*, W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, 83 – 90.
- VARBANOV R., FORSSBERG E., HALLIN M., 1993, *On the modelling of the flotation process*, Int. J. Miner. Process., 37, 27-43.
- ZAŁĘSKA E., KOWALCZUK P. B., *Hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności amin*, W: Łupek miedzionośny II, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 201–205.