

Próba zastosowania wybranych biosurfaktantów do flotacji rudy miedzi zawierającej łupek miedzionośny

Justyna Janikowska^{*}, Magdalena Rakicka^{**}, Anna Bastrzyk^{***},
Zbigniew Lazar^{**}, Przemysław B. Kowalczuk^{*,****}

^{*} Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

^{**} Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności

^{***} Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny

^{****} Norwegian University of Science and Technology, Department of Geoscience and Petroleum

Streszczenie

W pracy przedstawiono oddziaływanie związków powierzchniowo czynnych pochodzenia biologicznego, takich jak białko jaja kurzego, płyn pochodowlany zawierający biosurfaktanty, pochodzący z produkcji drożdży *Yarrowia lipolytica* i surfaktyna na proces flotacji rudy miedzi. Sprawdzono ich wpływ na podstawowe wskaźniki flotacji. Z przeprowadzonych badań wynika, że odczynniki te mogą znaleźć zastosowanie jako spieniacze ponieważ posiadają zdolność do tworzenia wysokiej i stabilnej piany flotacyjnej.

Wstęp

Alternatywę dla wykorzystywania syntetycznie produkowanych surfaktantów stanowi grupa związków powierzchniowo czynnych otrzymywanych z surowców naturalnych. Światowa produkcja surfaktantów w roku 2000 wyniosła 17–19 Tg i wzrasta o 3–4% rocznie, co wpływa także na wzrost zainteresowania biosurfaktantami. Jest to bezpośrednio związane z dążeniem do wykorzystywania surowców odnawialnych zamiast tych syntezowanych chemicznie (Płaza, 2014).

Surfaktanty otrzymywane dzięki mikroorganizmom, zwane biosurfaktantami, są bardziej przyjazne dla środowiska ze względu na swoją mniejszą toksyczność czy łatwiejszą biodegradowalność, a oprócz tego mogą wykazywać lepsze właściwości niż ich syntetyczne zamienniki. Do produkcji biosurfaktantów wykorzystywane są surowce odnawialne, dlatego też nie ma dużego ryzyka wystąpienia niedoboru w przypadku zastosowania ich do celów komercyjnych (Piispanen, 2002). Znacząco wpływa to również na koszty produkcji, ze względu na łatwość pozyskiwania czy oczyszczania tych związków. Wszystkie te cechy powodują, że biosurfaktanty mogą stanowić alternatywę dla współcześnie stosowanych surfaktantów syntetycznych (Piispanen, 2002; Płaza, 2014).

Surfaktanty pochodzenia biologicznego to związki powierzchniowo czynne, syntetyzowane przez komórki drobnoustrojów (bakterie, drożdże czy grzyby strzępkowe) i wydzielane przez nie do brzezki pochodowlanej lub związane z zewnętrzną powierzchnią komórki. Związki te wytwarzane są zazwyczaj podczas hodowli mikroorganizmów w podłożu zawierającym niemieszające się ze sobą substraty węglowe (hydrofilowe i hydrofobowe): cukry i tłuszcze roślinne, tłuszcze zwierzęce i ich estry, kwasy tłuszczowe i alkohole. Biosynteza surfaktantów zachodzi najczęściej w stacjonarnej fazie wzrostu – idiofazie (Rosenberg i Ron, 1999). Biosurfaktanty zaliczają się do związków amfifilowych, co oznacza, że posiadają zarówno

część hydrofobową, jak i hydrofilową. Część hydrofobową stanowi jeden lub kilka długłańcuchowych kwasów bądź hydroksykwasów tłuszczowych, a także α -alkilo- β -22 hydroksykwasów, natomiast hydrofilową tworzą mono- lub polisacharydy, białka i aminokwasy (Płaza, 2014).

Biosurfaktanty, podobnie jak każda inna substancja powierzchniowo czynna, wraz ze wzrostem stężenia w roztworze wodnym, posiadają zdolność do tworzenia miceli, czyli łączenia się małych cząsteczek w większe. Micele charakteryzują się tym, że część hydrofilowa tworzących je cząsteczek skierowana jest na zewnątrz, natomiast hydrofobowa do wnętrza (Myers, 2006). Na tej podstawie dla każdego biosurfaktantu można wyznaczyć wartość krytycznego stężenia micelizacji CMC (z ang. *critical micelle concentration*), czyli taką wartość stężenia, przy którym jego cząsteczki zaczynają tworzyć micle (Myers, 2006). W tym samym momencie następuje spadek napięcia powierzchniowego do wartości minimalnej dla danego roztworu. W porównaniu do surfaktantów syntetycznych, biosurfaktanty charakteryzują się o wiele niższą wartością CMC (Kołwzan, 2014).

Biosurfaktanty ze względu na budowę chemiczną można podzielić na (Płaza, 2014; Krzyczkowska i Białecka-Florjańczyk E., 2012):

a) glikolipidy:

- ramnolipidy – *Pseudomonas spp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas chlororaphis*,
- soforolipidy – *Candida bombicola*, *Torulopsis magnoliae*,
- trehalolipidy – *Rhodococcus erythropolis*, *Arthrobacter sp.*, *Nocardia erythropolis*,

b) fosfolipidy i kwasy tłuszczowe: *Candida sp.*, *Corynebacterium sp.*,

c) lipopeptydy i lipoproteiny:

- surfaktyna – *Bacillus subtilis*,
- gramicydyna – *Brevibacterium brevis*,
- amfomycyna – *Streptomyces canus*,
- globomycyna – *Streptomyces hagronensis*,

d) biosurfaktanty polimerowe:

- emulsan – *Acinetobacter calcoaceticus*.
- liposan – *Yarrowia lipolytica*.

Biosurfaktanty mogą spełniać te same role co surfaktanty syntetyczne, a więc znajdują zastosowanie jako substancje zwilżające, detergenty, rozpuszczalniki, a także emulgatory czy deemulgatory. Jednak w odróżnieniu od syntetycznych związków powierzchniowo czynnych cechują się między innymi lepszą biodegradowalnością i biokompatybilnością (Krzyczkowska i Białecka-Florjańczyk, 2012).

Biosurfaktanty mają zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, stąd możliwość wykorzystania ich w różnych gałęziach przemysłu. Surfaktanty pochodzenia biologicznego znalazły zastosowanie w medycynie, ze względu na swoje antybakteryjne i antygrzybicze właściwości (Gharaei-Fathabad, 2010), w przemyśle kosmetycznym do produkcji kremów, balsamów czy też mydła i szamponów (Gharaei-Fathabad, 2010), bioremedacji gruntu (Sarubbo i in., 2015), usuwaniu jonów metali ciężkich (Zouboulis i in., 2003; Abyaneh i Fazaelpoor, 2016; Yuan i in., 2016; Stoica i in., 2015; Albuquerque i in., 2012; Bodagh i in., 2013; Holda i Młynarczykowska, 2015), ale także w przeróbce kopalni, zarówno jako kolektory (Didyk i Sadowski, 2012; Bastrzyk i in., 2008; Szymańska i Sadowski, 2010), jak i spieniacze w procesie flotacji miedzi, węgla i innych minerałów (Khosdast i in., 2011; Fazaelpoor i in., 2010; Holda i Młynarczykowska, 2014).

Tabela 1. Zastosowanie biosurfaktantów do flotacji

Typ biosurfaktantu i/lub mikroorganizm produkujący	Badany materiał		Rola we flotacji	Dodatkowe odczynniki	Wynik	Literatura
	Kwarc	Serpentyinit				
<i>Bacillus circulans</i>		Serpentyinit	Kolektor	Aktywator – sześciowodny chlorek niklu	Uzysk serpentyinitu wyniósł 18%, a uzysk kwarcu 68%. Są to mniejsze wartości niż w przypadku zastosowania standardowego kolektora SDS (serpentyinit – 87%, kwarc – 37%). Jednak ze względu na duże różnice w użyciach pomiędzy mineralami biosurfaktant ten może być stosowany do flotacji selektywnej.	Didyk i Sadowski, 2012
		Kwarc				
<i>Streptomyces sp.</i>		Serpentyinit	Spieniaacz	-	Uzysk serpentyinitu wyniósł 5%, a uzysk kwarcu 37%. W przypadku flotacji kolektora SDS (87%), ale wartość uzysku dla kwarcu jest taka sama. Jednak ze względu na duże różnice w użyciach biosurfaktant ten może być stosowany do flotacji selektywnej.	Khosdast i in., 2011
		Ruda miedzi				
<i>Rhamnolipid (Pseudomonas aeruginosa)</i>		Magnezyt	Kolektor	Kolektor anionowy SDS	Najwyższy uzysk końcowy koncentratu otrzymano przy równoczesnym zastosowaniu białka (0,1 mg/g) i SDS (10 mg/g), a jego wartość była równa 67%. Zastosowanie samego odczynnika syntetycznego dało uzysk na poziomie 35%.	Bastrzyk i in., 2008
<i>Rhamnolipid (Pseudomonas aeruginosa)</i>		Węgiel	Spieniaacz	Kolektor – olej sosnowy	Rhamnolipid obniżył wartość napięcia powierzchniowego do 30 mN/m, natomiast olej sosnowy tylko do około 65 mN/m. Im mniejsze napięcie powierzchniowe tym mniejsza hydrofobowość ciał stałych, a zatem mniejszy uzysk flotacji. Biosurfaktant ma także zdolność do tworzenia stabilnej piany, jednak w porównaniu do oleju sosnowego wykazuje się małą selektywnością.	Khosdast i in., 2011
<i>Rhamnolipid (Pseudomonas aeruginosa)</i>		Węgiel	Spieniaacz	Spieniaacz MIBC	Biosurfaktant zmniejszył napięcie powierzchniowe do 30 mN/m, z kolei MIBC tylko do 70 mN/m.	Fazaelpoor i in., 2010
<i>Rhamnolipid (Pseudomonas aeruginosa)</i>		Hematyt	Kolektor	-	Utworzona piana była większa i stabilniejsza niż w przypadku użycia MIBC. Może być z powodzeniem stosowany we flotacji węgla, ponieważ pozwala na otrzymanie lepszych wyników flotacji.	Szymańska i Sadowski, 2010
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>		Węgiel	Kolektor	-	Zastosowano czysty rhamnolipid oraz roztwór, co dało różne wyniki. W przypadku zastosowania czystego rhamnolipidu flotacja była bardziej efektywna niż w przypadku roztworu.	Holda i Młynarczykowska, 2014
<i>Rhamnolipid (Pseudomonas aeruginosa)</i>		Ruda żelaza	Spieniaacz	Kolektor PAX Spieniaacz MIBC Spieniaacz Flo Ys-20	Pozytywny wpływ na flotację żelaza.	Khosdast, i in., 2011
		Fosforany				

Tabela 2. Zastosowanie biosurfaktantów w usuwaniu jonów metali z roztworów wodnych

Typ biosurfaktantu i/lub mikroorganizm produkujący	Badanie	Rola	Dodatkowe odczynniki	Wynik	Literatura
Surfaktyna-105	Usunięcie jonów Cr(VI) i Zn(II) Flotacja goethytu	Kolektor	Kolektor: anionowy SDS Flukulant Zetag 87	Możliwe zastosowanie do usunięcia goethytu w pH o wartościach 4–7, a także usunięcia jonów chromu(VI) w pH=4 i jonów cynku w pH = 6.	Zouboulis i in., 2003
Lichenysin-A (<i>Bacillus licheniformis</i>)	Usunięcie jonów chromu(III)	Kolektor	Sole: NaCl, CaCl ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄	Możliwe zastosowanie do usunięcia jonów chromu(III) w pH = 4. Możliwe zastosowanie do usuwania jonów chromu(III). Najlepszy wynik uzyskano przy braku dodatkowych jonów i przy małej twardości wody – w przypadku występowania CaCO ₃ lub CaSO ₄ o stężeniu 0,002M w roztworze następował prawie dwukrotny spadek efektywności usuwania jonów chromu.	Abyaneh i Fazaelipoor, 2016
Saponina	Usuwanie jonów kadmu, miedzi i ołowiu z roztworu	Kolektor	-	Największa efektywność usuwania jonów przy pH = 6 oraz przy stężeniu 3:1 saponiny – uzysk na poziomie 81%.	Yuan i in., 2016
Biosurfaktant powstały z drożdży (<i>S. cerevisiae</i>)	Usuwanie jonów miedzi z roztworu	Biosorbent	Kolektory: DDA, CPB, CTAB	Maksymalna wydajność usuwania jonów miedzi wyniosła 97%. Można więc uznać, że użycie biosurfaktantu jako biosorbentu przyczyniło się do optymalizacji procesu separacji.	Stoica i in., 2015
<i>Candida lipolytica</i> UCP0988, <i>Candida sphærica</i> UCP0995	Usuwanie jonów żelaza(II) i manganu(II) z roztworu	Kolektor	Olefinian sodu	Wysoką efektywność usuwania jonów metali (Fe i Mn) na poziomie ponad 90%, co jest wartością zbliżoną do tych, uzyskiwanych dzięki surfaktantom syntetycznym.	Albuquerque i in., 2012
Typ biosurfaktantu i/lub mikroorganizm produkujący	Badanie	Rola	Dodatkowe odczynniki	Wynik	Literatura
Rhamnolipid (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	Usuwanie jonów kadmu, miedzi i cynku z roztworu	Kolektor	Spieniacze: etanol, MIBC	Dzięki działaniu rhamnolipidu można skutecznie rozdzielić kadim od miedzi i cynku	Bodagh i in., 2013
<i>Aspergillus niger</i>	Usuwanie jonów chromu(VI) z roztworu	Biosorbent	-	Największa efektywność procesu została osiągnięta przy pH=2, stężeniu jonów chromu 50 g/dm ³ i stężeniu biosurfaktantu 5 g/dm ³ i skutkowało to całkowitym usunięciem jonów chromu z roztworu wodnego.	Holda i Młynarczykowska, 2015

Tabela 3. Zastosowanie biosurfaktantów jako spieniaczy

Typ biosurfaktantu i/lub mikroorganizm produkujący	Badanie	Surfaktanty syntetyczne	Wynik	Literatura
Ramnolipid (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	Wykorzystanie biosurfaktantu jako spieniacza i porównanie do spieniaczy syntetycznych	MIBC Olej sosnowy DF-250 A-65	Ramnolipid posiada większą aktywność powierzchniową od surfaktantów. Jest także lepszy pod względem wysokości i stabilności piany.	Khoshdast i in., 2011
<i>Lactobacillus pentosus</i> Surfaktyna	Wykorzystanie biosurfaktantu jako spieniacza i porównanie do spieniaczy syntetycznych	Tween 20 SDS	Biosurfaktant <i>L. pentosus</i> wykazywał takie same właściwości jak syntetyczny odczynnik Tween 20.	Vecchio i in., 2012
Ramnolipid Saponina	Wpływ biosurfaktantów na zachowanie pęcherzyka we flotacji	OPhEO9	Wpływ saponiny jest porównywalny dla syntetycznego surfaktantu i jest większy niż ramnolipidu.	Li i in., 2012
Ramnolipid Saponina	Wpływ biosurfaktantów na zachowanie pęcherzyka we flotacji	Iriton X-100	Podobnie jak surfaktanty syntetyczne biosurfaktanty mają duży wpływ na zachowanie pęcherzyka gazu we flotacji. Saponina ma większy wpływ na zachowanie pęcherzyka niż ramnolipid. Zmniejsza wskaźnik kształtu o 33%, zmniejsza także prędkość końcową pęcherzyka oraz zwiększa jego trajektorię lotu.	Wang i in., 2013

W badaniach dotyczących przeróbki kopalin zbadano wpływ biosurfaktantów na własności pęcherzyka gazowego we flotacji (Li i in., 2012; Wang i in., 2013), a także porównano właściwości spieniające wybranych biosurfaktantów z surfaktantami syntetycznymi oraz rozważono ewentualne zastąpienie surfaktantów ich biologicznymi zamiennikami (Khoshdast i in., 2011; Vecino i in., 2012).

Tabele 1–3 przedstawiają właściwości wybranych biosurfaktantów i ich wpływ na poszczególne procesy.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości wykorzystania wybranych związków powierzchniowo czynnych pochodzenia biologicznego, w tym powstały podczas produkcji biomasy drożdży *Yarrowia lipolytica*, w procesie flotacji rudy miedzi. Zbadano wpływ tych związków na podstawowe wskaźniki pozwalające na ocenę procesu flotacji.

Materiały i metody

Materiałem przeznaczonym do badań była ruda miedzi pochodząca z Zakładów Wzbogacania Rud (ZWR) Rudna. Zawartość miedzi i węgla organicznego w nadawie wynosiła odpowiednio $1,66 \pm 0,09\%$ i $0,69 \pm 0,04\%$. Naważkę rudy poddano mieleniu na mokro w młynie kulowym, w celu uzyskania odpowiedniego uziarnienia nadawy (95% poniżej $40 \mu\text{m}$) do przeprowadzenia eksperymentu flotacji. Zastosowano 200 g rudy oraz 300 cm^3 wody oraz mielniki o wadze 1845 g. Proces mielenia trwał 45 minut.

Podczas wykonywania eksperymentów flotacyjnych wykorzystywano odczynniki zebrane w tabeli 4. Na potrzeby doświadczeń sporządzono roztwory wodne odczynników o określonych stężeniach.

Tabela 4. Odczynniki flotacyjne wykorzystane do badań

Odczynnik	Formuła
Ksantogeanian etyloowo potasowy (KetX)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$
Eter monobutyloowy glikolu trietylenowego (C_4E_3)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$
Białko jaja kurzego (owoalbumina+woda)	$\text{C}_{66}\text{H}_{105}\text{N}_{21}\text{O}_{23}$
Surfaktyna	$\text{C}_{53}\text{H}_{93}\text{N}_7\text{O}_{13}$
Biosurfaktant powstały podczas produkcji biomasy drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i> (zwany dalej "biosurfaktant drożdżowy")	-

Przeprowadzono serię eksperymentów flotacyjnych. Każdą z flotacji przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie mechanicznej typu Mechanobr z automatycznym zbierakiem, w celce o pojemności 1 dm^3 . Eksperymenty flotacyjne przeprowadzone były przy stałym przepływie powietrza ($60\text{--}80 \text{ dm}^3/\text{h}$) oraz przy stałych obrotach wirnika (2000 obr./min). Proces flotacji prowadzono w wodzie wodociągowej.

Przygotowany materiał umieszczano w komorze flotacyjnej, dopełniano wodą do objętości 1 dm^3 , a następnie mocowano komorę w uchwycie maszyny. Włączano napęd wirnika, po czym dodawano odczynniki w zależności od przeprowadzanego doświadczenia. Dla flotacji standardowych (1-4) był to KetX oraz C_4E_3 o różnych stężeniach, dla flotacji z użyciem białka (4-8) KetX oraz C_4E_3 oraz białko jaja kurzego o stężeniach $1,32 \text{ g/dm}^3$ (10 cm^3), $1,16 \text{ g/dm}^3$ (50 cm^3), $2,78 \text{ g/dm}^3$ (10 cm^3), $2,78 \text{ g/dm}^3$ (50 cm^3), natomiast dla flotacji z biosurfaktantami drożdżowymi (8-12) KetX + biosurfaktant (20 cm^3), biosurfaktant (20 cm^3), KetX + C_4E_3 + biosurfaktant (20 cm^3) oraz KetX + C_4E_3 + surfaktyna (10 cm^3). W przypadku dodawania do

zawiesiny zbieracza całość mieszano przez 3 minuty, a później przez kolejną minutę, jeśli dodawany był speniacz. Następnie otwierano zawór doprowadzający powietrze do komory maszynki flotacyjnej i ustalano przepływ powietrza na odpowiednim poziomie.

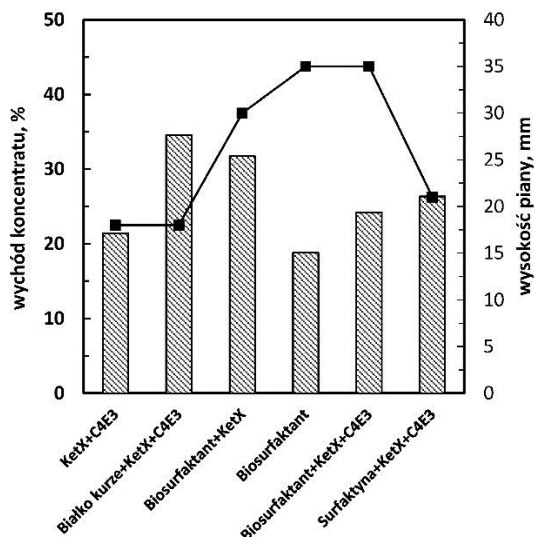
Czas badania dla flotacji przeprowadzonej z odczynnikami standardowymi wynosił 30 minut, a koncentraty zbierano kolejno po 2, 5, 10, 20 i 30 minutach, zaś dla flotacji z biosurfaktantami 40 minut, zbierając koncentraty po 2, 5, 10, 20 i 40 minutach. Podczas przeprowadzania doświadczenia uzupełniano niedobór roztworu flotacyjnego wodnym roztworem speniacza. Pozwoliło to na utrzymanie w celce stałego poziomu piany flotacyjnej. Wykonywano także pomiar wysokości piany przed i po zebraniu pierwszego koncentratu oraz po zebraniu kolejnych. Po zakończeniu flotacji przelewano pozostały w celce materiał do naczynia, następnie ważono wszystkie produkty flotacji. Zważone produkty suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 °C. Po całkowitym wysuszeniu produktów ważono je ponownie w celu obliczenia wychodów poszczególnych koncentratów i odpadu dla każdej z flotacji.

Kolejnym etapem było wykonanie analizy chemicznej XRF na zawartość miedzi (flotacja 1, 6, 9, 10, 11 i 12) oraz węgla organicznego (flotacja 1, 6 i 9).

Wyniki i ich dyskusja

Wychód koncentratu i wysokość piany

Na podstawie rysunku 1. można zauważyć, że największy wychód koncentratu otrzymano we flotacji z białkiem kurzym (35%), natomiast najmniejszy we flotacji z użyciem samego biosurfaktantu powstałego podczas produkcji drożdży *Yarrowia lipolytica* (19%), pomimo tego, że podczas tej flotacji wystąpiła wysoka piana.

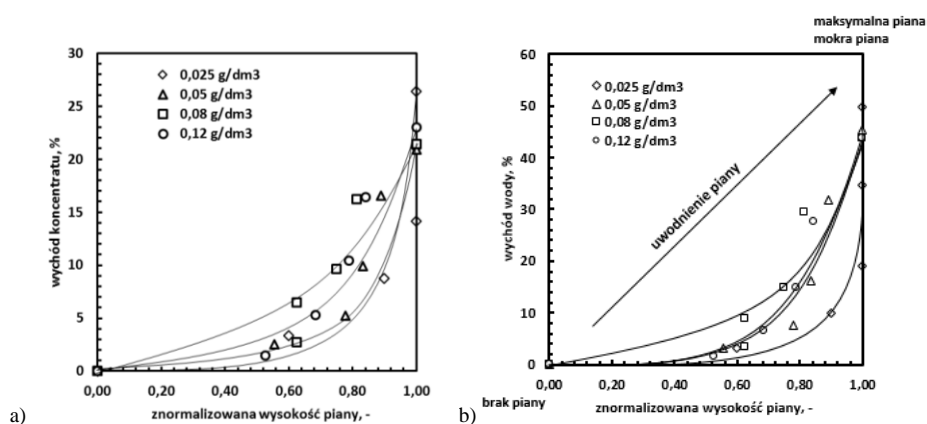


Rys 1. Wartości wychodów koncentratu i wysokości piany dla wybranych flotacji (odczynniki: flotacja standardowa KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurzym KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* i surfaktyną KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³, surfaktyna 10 cm³)

W tabeli 5. przedstawiono maksymalną wysokość piany we flotacji w zależności od stężenia użytych odczynników. Można zauważyć, że poszczególne wysokości piany dla różnych eksperymentów z użyciem białka kurzego nie różnią się między sobą. Oznacza to, że stężenie i ilość dodanego roztworu białka nie wpłynęło na wysokość piany flotacyjnej. Dodanie białka spowodowało niewielki wzrost wysokości piany w stosunku do wysokości piany we flotacjach standardowych lub też porównywalną wysokość. Z kolei zastosowanie biosurfaktantu z produkcji drożdży spowodowało wystąpienie bardzo dużej, stabilnej piany flotacyjnej w porównaniu do flotacji standardowych. Jedynie dodatek surfaktyny nie spowodował zmiany wysokości piany.

Tabela 5. Maksymalna wysokość piany w zależności od użytych odczynników

Odczynnik	Stężenie/Ilość	Maksymalna wysokość piany, mm	Maksymalna wychód koncentratu, %	Maksymalny wychód wody, %
C ₄ E ₃ + KetX (3 g/dm ³)	0,025 g/dm ³	20	26,4	49,8
	0,05 g/dm ³	16	20,9	45,2
	0,08 g/dm ³	18	21,4	43,7
	0,12 g/dm ³	19	23,0	43,7
Białko jaja kurzego + KetX (3 g/dm ³) + C ₄ E ₃ (0,08 g/dm ³)	1,16 g/dm ³	18	35,3	58,7
	1,32 g/dm ³	20	35,2	60,8
	2,78 g/dm ³	18	34,6	60,0
Biosurfaktant z produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i> + KetX (3 g/dm ³)	20 cm ³	30	31,7	53,0
Biosurfaktant z produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i>	20 cm ³	35	18,8	23,0
Biosurfaktant z produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i> + KetX (3 g/dm ³) + C ₄ E ₃ (0,08 g/dm ³)	20 cm ³	35	24,2	38,4
Surfaktyna + KetX (3 g/dm ³) + C ₄ E ₃ (0,08 g/dm ³)	10 cm ³	21	26,4	50,7



Rys. 2. Wysokość piany od wychodu skumulowanego koncentratu (a) i wychodu skumulowanego wody (b) dla flotacji standardowych (odczynniki: KetX 3g/dm³, C₄E₃ 0,025; 0,05; 0,08; 0,12 g/dm³)

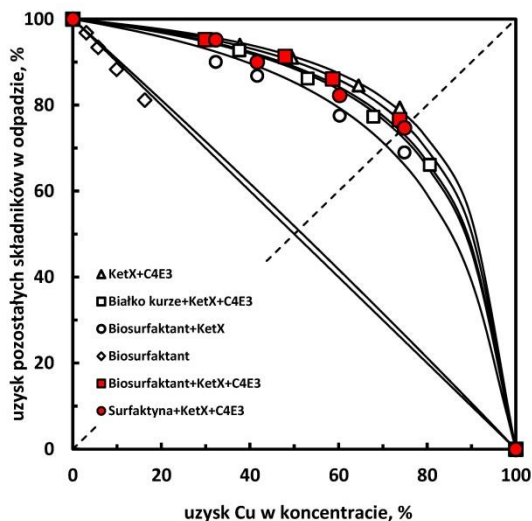
Rysunek 2. pokazuje zależność pomiędzy skumulowanym wychodem koncentratu (a) i wody (b) a znormalizowaną wysokością piany obliczoną według wzoru (Kowalczyk i in., 2017):

$$znhx = \frac{\text{zmierzona wysokość piany w } x \text{ minucie} - \text{minimalna wysokość piany}}{\text{maksymalna wysokość piany} - \text{minimalna wysokość piany}} [-] \quad (1)$$

Przykładowo dla znormalizowanej wysokości piany wynoszącej 0,8, co oznacza 80% maksymalnej wysokości, największe wychody wody i koncentratu, otrzymuje się dla najwyższych stężeń. Dla tej samej relatywnej wysokości piany (wyrażonej w formie znormalizowanej 0–1, od 0 do wysokości maksymalnej przedstawionej w tabeli 5.) im niższe stężenie spieniacza tym mniejsza wysokość, a zatem efektywność procesu. Na rysunku 2b. można zauważyć, że uwodnienie piany rośnie wraz z jej wysokością. Najwyższą i najbardziej mokrą pianę otrzymuje się przy maksymalnym wychodzie i maksymalnej wysokości.

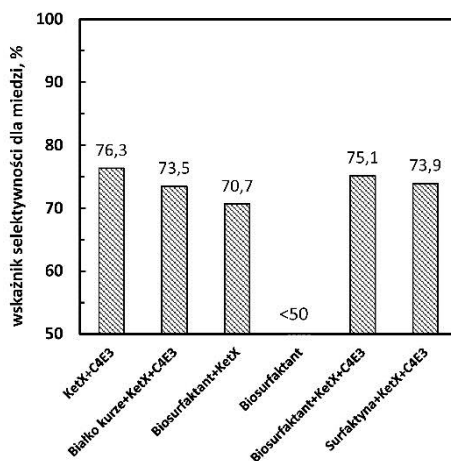
Uzysk miedzi

Zawartość miedzi analizowano w produktach z flotacji standardowej z użyciem KetX 3 g/dm³, spieniacza 0,08 g/dm³, z flotacji z białkiem kurzym o stężeniu 2,78 g/dm³ oraz wszystkich flotacji z użyciem biosurfaktantów drożdżowych. Wyniki badań przedstawiono na krzywej wzbogacania Fuerstenaua zależności pomiędzy uzyskiem skumulowanym miedzi w koncentracie a uzyskiem skumulowanym pozostałych składników w odpadzie (rys. 3). Na podstawie tej krzywej obliczono wskaźnik selektywności dla poszczególnych flotacji, a jego wartości w zależności od użytych odczynników przedstawiono na rys. 4. Jeżeli wartość wskaźnika selektywności jest większa niż 50 mamy do czynienia ze wzbogacaniem, gdy jest równa 50 możemy stwierdzić brak wzbogacania, natomiast jeśli wskaźnik selektywności jest mniejszy niż 50 mamy do czynienia z zubożaniem (Drzymała i Ahmed, 2005).

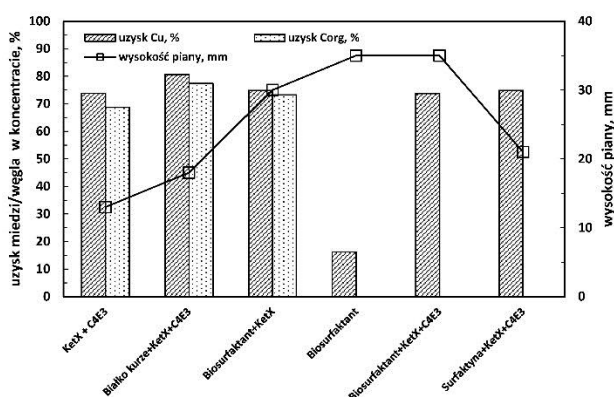


Rys. 3. Krzywa Fuerstenaua (odczynniki: flotacja standardowa – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurzym – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* i surfaktyną – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³, surfaktyna 10 cm³)

Na rysunku 3. można zauważyć, że dla zastosowania we flotacji tylko biosurfaktantu drożdżowego nastąpiło zubożenie w miedź, ponieważ krzywa znajduje się poniżej linii braku wzbogacania, natomiast dla innych eksperymentów krzywa kształtowała się powyżej linii braku wzbogacania, a więc zachodziło wzbogacanie. Z kolei na rysunku 4. można zauważyć, że wskaźnik selektywności dla flotacji z biosurfaktantem wyniósł mniej niż 50, podczas, gdy wartości dla innych eksperymentów były większe od 50. Najwyższy wskaźnik selektywności otrzymano dla flotacji standardowej 76,3%, a równie wysoki (75,1%) dla flotacji z użyciem biosurfaktantu, KetX i spieniacza.



Rys. 4. Wartości wskaźnika selektywności dla miedzi dla wybranych flotacji (odczynniki: flotacja standardowa – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurczym – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurcze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* i surfaktyną – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³, surfaktyna 10 cm³)



Rys. 5. Zależność uzysku skumulowanego miedzi i węgla w koncentracje oraz wysokości piany dla wybranych flotacji (odczynniki: flotacja standardowa – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurczym – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurcze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* i surfaktyną – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³, surfaktyna 10 cm³)

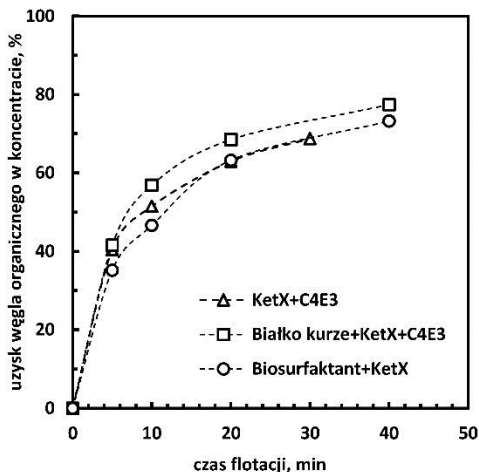
Użycie białka jaja kurzego i biosurfaktantu z KetX dało wyższe wychody (uzysk masy) (rys. 1), zbliżone uzyski (rys. 5), natomiast dużo gorszą selektywność wzbogacania w miedź w stosunku do zawartości pozostałych składników w odpadzie (rys. 3 i 4).

Najniższy uzysk miedzi otrzymano w przypadku zastosowania biosurfaktantu powstałego po produkcji drożdży bez użycia dodatkowych odczynników zbierających lub spieniających. Jednakże z rys. 5. wynika, że biosurfaktant ten spowodował powstanie wysokiej piany, co oznacza, że pełnił on rolę jedynie spieniacza, a nie kolektora dla minerałów będących nośnikiem miedzi (uzysk miedzi < 20%).

Uzysk węgla organicznego

W celu sprawdzenia wpływu badanych odczynników na flotację substancji będącej nośnikiem węgla organicznego (C_{org}), w tym łupka, wykonano analizy wybranych produktów flotacji na zawartość węgla organicznego.

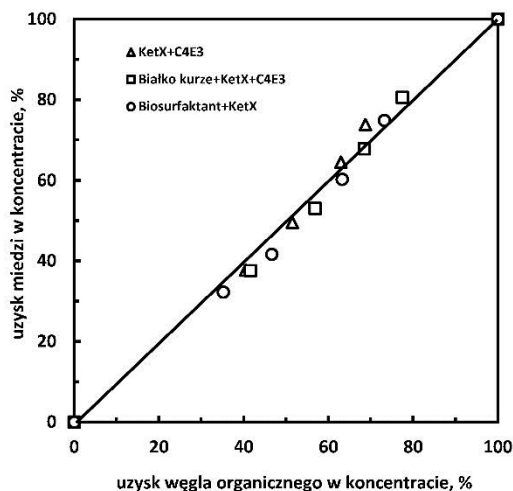
Na rysunku 6. przedstawiono kinetykę flotacji substancji będącej nośnikiem węgla organicznego dla flotacji standardowej, z białkiem kurzym oraz biosurfaktantem powstałym po produkcji drożdży.



Rys. 6. Kinetyka flotacji węgla organicznego (odczynniki: flotacja standardowa – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurzym – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³)

Rysunek 7. pokazuje, że istnieje korelacja 1:1 pomiędzy uzyskiem miedzi a węglem organicznym w koncentracie, co oznacza, że badane biosurfaktanty mogą być stosowane do flotacji minerałów będących nośnikiem miedzi i węgla organicznego, w tym łupka miedzionośnego. Część z badanych biosurfaktantów wykazuje synergiczne działanie ze spieniaczem C₄E₃, co przejawia się występowaniem bardziej stabilnej piany (rys. 5)

Badane surfaktanty nie spowodowały depresji węgla organicznego, co oznacza, że nie mogą być stosowane w procesie pre-flotacji rud miedzi w celu oddzielenia miedzi od węgla organicznego.



Rys. 7. Zależność pomiędzy uzyskiem miedzi i węgla organicznego w koncentracie (odczynniki: flotacja standardowa – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³; flotacja z białkiem kurzym – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, białko kurcze 2,78 g/dm³; flotacja z biosurfaktantem *Yarrowia lipolytica* – KetX 3 g/dm³, C₄E₃ 0,08 g/dm³, biosurfaktant 20 cm³)

Podsumowanie i wnioski

W pracy porównano podstawowe wskaźniki procesu flotacji dla badań z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych oraz biosurfaktantów. Wychody i uzyski koncentratów dla flotacji z użyciem standardowych odczynników flotacyjnych były w większości przypadków mniejsze lub porównywalne w stosunku do badań z użyciem biosurfaktantów. Największy wychód i uzysk miedzi w koncentracie otrzymano we flotacji z zastosowaniem białka kurzego. Zauważono jednak, że surfaktanty pochodzenia biologicznego charakteryzowały się nieco mniejszą selektywnością wzbogacania w miedź. Z kolei biorąc pod uwagę zawartość miedzi, największą zawartością charakteryzowały się produkty flotacji z użyciem surfaktyny, KetX i C₄E₃.

Przeprowadzone eksperymenty flotacyjne wykazały także, że badane biosurfaktanty miały wpływ na tworzenie wysokiej i stabilnej piany flotacyjnej, zarówno z zastosowaniem dodatkowego spieniacza syntetycznego C₄E₃, jak i bez jego dodatku do roztworu. Można więc uznać, że zastosowane biosurfaktanty pełniły w procesie flotacji rolę spieniacza, wzmacniając tym samym właściwości piany.

Nie zauważono wpływu zastosowanych biosurfaktantów na depresję węgla organicznego w koncentratkach, dlatego nie mogą być one stosowane jako depresory we flotacji rud miedzi.

W tabeli 6. podsumowano wpływ zastosowanych odczynników pochodzenia biologicznego na proces flotacji badanej rudy miedzi.

Tabela 6. Wpływ zastosowanych biosurfaktantów na proces flotacji w porównaniu do standardowych odczynników flotacyjnych

Typ biosurfaktantu	Rola w procesie flotacji	Surfaktanty syntetyczne	Wynik
Białko kurcze	Spiniacz	KetX – kolektor C ₄ E ₃ – spiniacz	Stabilna, wysoka piana (20 mm), taka sama jak w przypadku użycia samego spiniacza C ₄ E ₃ . Najwyższy wychód koncentratu (37,6%) wyższy niż dla flotacji standardowej (26,4%). Uzysk miedzi w koncentracji wyższy niż dla flotacji standardowej.
Biosurfaktant powstały po produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i>	Spiniacz	KetX – kolektor	Stabilna piana, wyższa (28 mm) niż w przypadku użycia samego spiniacza C ₄ E ₃ (20 mm). Wychód koncentratu (31,7%) wyższy niż dla flotacji standardowej (26,4%). Uzysk miedzi w koncentracji wyższy niż dla flotacji standardowej.
Biosurfaktant powstały po produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i>	Spiniacz	-	Stabilna piana, wyższa (35 mm) niż w przypadku użycia samego spiniacza C ₄ E ₃ (20 mm). Wychód koncentratu (18,8%) niższy niż dla flotacji standardowej (26,4%). Uzysk miedzi w koncentracji niższy niż dla flotacji standardowej.
Biosurfaktant powstały po produkcji drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i>	Spiniacz	KetX – kolektor C ₄ E ₃ – spiniacz	Stabilna piana, wyższa (35 mm) niż w przypadku użycia samego spiniacza C ₄ E ₃ (20 mm). Wychód koncentratu (24,2%) niższy niż dla flotacji standardowej (26,4%). Uzysk miedzi w koncentracji taki sam jak dla flotacji standardowej.
Surfaktyna	Spiniacz	KetX – kolektor C ₄ E ₃ – spiniacz	Stabilna piana, wyższa (21 mm) niż w przypadku użycia samego spiniacza C ₄ E ₃ (20 mm). Wychód koncentratu (26,4%) taki sam jak dla flotacji standardowej (26,4%). Uzysk miedzi w koncentracji wyższy niż dla flotacji standardowej.

Podziękowania

Praca była częściowo realizowana z badań statutowych (0401/0121/16). Autorzy dziękują Piotrowi Karwowskiemu za wykonanie analiz na zawartość miedzi i węgla organicznego.

Literatura

- ABYANEH A.S., FAZAEIPOOR M.H., 2016, *Evaluation of rhamnolipid (RL) as a biosurfactant for the removal of chromium from aqueous solutions by precipitate flotation*, Journal of Environmental Management 165 (2016) 184-187.
- ALBUQUERQUE C.F., LUNA-FINKLER C.L., RUFINO R.D., LUNA J.M., DE MENEZES C.T.B., A. SANTOS V.A., SARUBBO L.A., 2012, *Evaluation of Biosurfactants for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Effluent Using Flotation Techniques*, International Review of Chemical Engineering (I.RE.CHE.), Vol. 4, N. 2.
- BASTRZYK A., POŁOWCZYK I., SZELĄG E., SADOWSKI Z., 2008, *The effect of protein-surfactant interaction on magnesite rock flotation*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42 (2008), 261-269.
- BODAGH A., KHOSHDAST H., SHARAFI H., ZAHIRI H.S., NOGHABI K.A., 2013, *Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solution by Ion Flotation Using Rhamnolipid Biosurfactant As an Ion Collector*, Ind. Eng. Chem. Res., 52, 3910-3917.

- DIDYK A., SADOWSKI Z., 2012, *Flotation of serpentinite and quartz using biosurfactants*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 48(2), 2012, 607-618.
- DRZYMALA, J., AHMED, H.A.M., 2005, *Mathematical equations for approximation of separation results using the Fuerstenau upgrading curves*, Int. J. Miner. Process., 76, 55-65.
- EKMECI Z., BRADSHAW D.J., ALLISON S.A., HARRIS P.J., 2003, *Effects of frother type and froth height on the flotation behaviour of chromite in UG2 ore*, Miner. Eng. 16, 941-949.
- FAZAEIPOOR M.H., KHOSHDAST H., RANJBAR M., 2010, *Coal flotation using a biosurfactant from Pseudomonas aeruginosa as a frother*, Korean J. Chem. Eng., 27(5), 1527-1531 (2010).
- GHARAEI-FATHABAD E., 2010, *Biosurfactants in Pharmaceutical Industry (A Mini-Review)*, American Journal of Drug Discovery and Development.
- HOLDA A., MLYNARCZYKOWSKA A., 2014, *Bioflotation as an Alternative Method for Desulphurization of Fine Coals - Part I*, Journal of the Polish Mineral Engineering Society.
- HOLDA A., MLYNARCZYKOWSKA A., 2015, *Use of dead and living fungal biomass for removal of hexavalent chromium*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 52(2), 551-563.
- KHOSHDAST H., ABBASIB H., SAM A., NOGHABIC K.A., 2011, *Frothability and surface behavior of a rhamnolipid biosurfactant produced by Pseudomonas aeruginosa MA01*, Biochemical Engineering Journal 60 127- 134.
- KHOSHDAST H., SAM A., 2011, *Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation*, The Open Mineral Processing Journal, 4, 25-44.
- KHOSHDAST H., SAM A., MANAFI Z., 2011, *The use of rhamnolipid biosurfactants as a frothing agent and a sample copper ore response*, Minerals Engineering 26 41-49.
- KHOSHDAST H., SAM A., VALI H., NOGHABI K.A., 2011, *Effect of rhamnolipid biosurfactants on performance of coal and mineral flotation*, International Biodeterioration & Biodegradation 65 (2011) 1238-1243.
- KOŁWZAN B., 2014, *Możliwości wykorzystania biosurfaktantów w technologiach środowiska gruntowo-wodnego*, Ochrona Środowiska Vol. 36, No. 3, pp. 3-18.
- KOWALCZUK P.B., SIEDLARZ M., SZCZERKOWSKA S., WÓJCIK M., 2017, *Facile determination of foamability index of non-ionic and cationic frothers and its effect on flotation of quartz*, Separation Science and Technology, doi: 10.1080/01496395.2017.1293100
- KRZYCZKOWSKA J., BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK E., 2012, *Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 4 (83), 5 - 23.
- LI Y., YANG L., ZHU T., YANG J., RUAN X., 2012, *Biosurfactants as Alternatives to Chemosynthetic Surfactants in Controlling Bubble Behavior in the Flotation Process*, J Surfact Deterg 16:409-419.
- MYERS D., 2006, *Surfactant science and technology. Third edition*, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- PIISPANEN P., 2002, *Synthesis and Characterization of Surfactants Based on Natural Products*, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm.
- PLAŻA G., 2014, *Biosurfactants: Green Surfactants*, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Warszawa.
- Rosenberg E., Ron E.Z., 1999, *High- and low-molecular-mass microbial surfactants*. Appl Microbiol Biotechnol, 52: 154-162.
- SARUBBO L.A., ROCHA JR R.B., LUNA J.M., RUFINO R.D., SANTOS V.A., BANAT I.M., 2015, *Some aspects of heavy metals contamination remediation and role of biosurfactants*, Chemistry and Ecology, 31:8, 707-723.
- STOICA L., STANESCU A.M., CONSTANTIN C., OPREA O., BACIOIU G., 2015, *Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions by Biosorption-Flotation*, Water Air Soil Pollut (2015) 226:274.
- SZYMAŃSKA A., SADOWSKI Z., 2010, *Effects of biosurfactants on surface properties of hematite*, Adsorption 16: 233-239.

- VECINO X., DEVESA-REY R., CRUZ J.M., MOLDES A.B., 2012, *Evaluation of biosurfactant obtained from Lactobacillus pentosus as foaming agent in froth flotation*, Journal of Environmental Management 128 655-660.
- YUAN X.Z., MENG Y.T., ZENG G.M., FANG Y.Y., SHI J.G., 2008, *Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317 (2008) 256–261.
- WANG H., YANG J., LEI S., WANG X., 2013, *Comparing the effect of biosurfactant and chemical surfactant on bubble hydrodynamics in a flotation column*, Water Science & Technology 68.4.
- ZOUBOULIS A.I., MATIS K.A., LAZARIDIS N.K., GOLYSHIN P.N., 2003, *The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions*, Miner. Eng. 16, 1231–1236.