

Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach kolektorów oraz speniaczy

Mateusz Kruszelnicki*, Izabela Polowczyk*, Przemysław B. Kowalczuk*****

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

** Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii

*** Norwegian University of Science and Technology, Department of Geoscience and Petroleum

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu użytego odczynnika flotacyjnego oraz jego stężenia na flotację łupka miedzionośnego w celce Hallimonda. Do badań użyto roztworów kolektorów – dodecylosiarczanu sodu (SDS) i chlorowodoru dodecyloaminy (DDA) oraz speniaczy – metyloizobutylokarbinolu (MIBC) i eteru butylowo-trójpropylenoglikolowego (TPnB). Największy uzysk flotacyjny uzyskano stosując DDA (100 i 1000 mg/dm³) oraz TPnB (10 i 100 mg/dm³).

Wprowadzenie

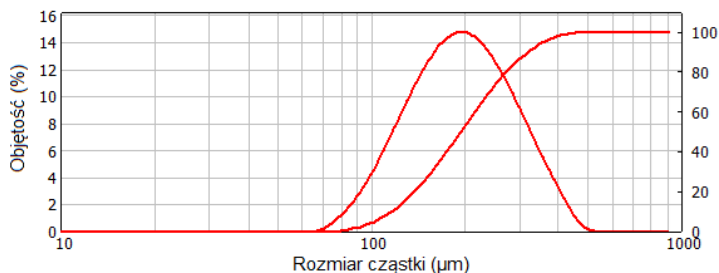
Flotacja jest szeroko stosowanym procesem wzbogacania różnego rodzaju rud. Prowadzi się ją poprzez wprowadzenie do zawiesiny cząstek mineralnych gazu w postaci pęcherzyków. Metoda ta wykorzystuje różnicę w zdolności ciał stałych do zwilżania swojej powierzchni cieczą, w obecności gazu. Stąd o przebiegu procesu flotacji decydują zjawiska zachodzące na granicy tych trzech faz. Ze zjawiskami tymi związane są pojęcia hydrofobowości/hydrofilności oraz kąta zwilżania. Materiały hydrofilowe charakteryzują się zerowym kątem zwilżania, co powoduje, że są całkowicie zwilżane przez wodę. Ziarna takie nie łączą się z pęcherzykami powietrza i opadają na dno naczynia. Taką właściwość wykazuje większość substancji mineralnych. Dlatego też w celu poprawienia warunków, a przez to i parametrów procesu flotacji, stosuje się dodatkowe substancje nazywane odczynnikami flotacyjnym. Dzielą się one na trzy główne grupy: kolektory, speniacze i modyfikatory. Kolektory to najczęściej organiczne związki powierzchniowo czynne, które poprzez gromadzenie się na granicy fazy stałej i ciekłej zwiększają hydrofobowość ziaren minerałów. Zadaniem speniaczy, adsorbując się na powierzchni gaz-ciecz, jest zwiększenie dyspersji pęcherzyków gazu w cieczy oraz trwałych pian o odpowiedniej strukturze. Rola modyfikatorów opiera się na zwiększeniu selektywności działania kolektorów (Drzymała, 2009)

Łupek miedzionośny jest materiałem hydrofobowym, z kątem zwilżania wynoszącym 43°, jednakże nie flotuje on w wodzie bez dodatku żadnych odczynników flotacyjnych (Bednarek i Kowalczuk, 2014). Jak wykazali Konieczny i in. (2013) oraz Kowalczuk i in. (2014) łupki miedzionośne można flotować stosując jedynie speniacze. Spośród zbadanych odczynników, najlepsze wyniki uzyskano dla eteru butylowo-trójpropylenoglikolowego.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu użytego odczynnika flotacyjnego oraz jego stężenia na flotację łupka miedzionośnego typu M w celce Hallimonda. W badaniach użyto kolektorów flotacyjnych – dodecylosiarczan sodu i chlorowodorek dodecyloaminy oraz speniaczy – metyloizobutylokarbinol i eter butylowo-trójpropylenoglikolowy.

Część eksperymentalna

Do badań wykorzystano frakcję łupka miedzionośnego typu M pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego o uziarnieniu 100-200 μm . Na rysunku 1 przedstawiono rozkład wielkości cząstek badanego materiału mineralnego określony metodą dyfrakcji laserowej z użyciem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern) z przystawką HydroMu. Wyznaczona mediana średnicy cząstek (d_{50}) wynosiła 195 μm , a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty decyl (d_{90}), odpowiednio 117 i 321 μm .



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek łupka miedzionośnego użytego w badaniach

Flotację łupka miedzionośnego prowadzono w wydłużonej celce Hallimonda o objętości 250 cm^3 oraz średnicy przekroju poprzecznego równej 28 mm. Odległość między kapilarą a powierzchnią cieczy wynosiła ok. 33 cm. Modyfikacja ta pozwoliła na zminimalizowanie wpływu zjawiska wyniesienia mechanicznego ziaren na proces flotacji.

Flotację przeprowadzano w obecności wody destylowanej oraz czterech roztworów odczynników flotacyjnych, dwóch kolektorów – anionowego dodecylosiarczanu sodu (SDS) i kationowego chlorowodoru dodecyloaminy (DDA) oraz dwóch spieniaczy – 4-metylo-2-pentanolu (MIBC) oraz eteru butylowo-trójpropylenoglikolowego (TPnB). W tabeli 1. przedstawiono krótką charakterystykę użytych odczynników.

Tabela 1. Charakterystyka zastosowanych odczynników flotacyjnych

Odczynnik	Formuła	Masa cząsteczkowa, g/mol	HLB
Dodecylosiarczan sodu	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	228,38	40 ¹
Chlorowodorek dodecyloaminy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	221,81	10,7 ²
4-metylo-2-pentanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	102,17	6,1 ³
Eter butylowo-trójpropylenoglikolowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	248,36	6,55 ⁴

Źródło: ¹www.sigmaldrich.com, ²Corona-Arroyo i in., 2015, ³Tan i in., 2005, ⁴Kowalczyk i in., 2014

Roztwory odczynników flotacyjnych przygotowano w stężeniach 1, 10, 100, 1000 mg/dm^3 . Próbkę materiału o masie 1,000 g wprowadzano do 5,0 cm^3 roztworu na 5 minut przed rozpoczęciem procesu. Po tym czasie przenoszono ją do celki i wprowadzano resztę roztworu. Flotację prowadzono przez 40 minut, dokonując pomiaru ilości koncentratu w czasie. Powietrze dostarczano do celki pompą perystaltyczną Masterflex L/S Easy-Load (Cole-Parmer) z natężeniem przepływu 30 cm^3/min . Uzyskany koncentrat suszono przez 24 h w temperaturze 50°C a następnie ważono na wadze technicznej o dokładności 0,001 g. Na podstawie

otrzymanych wyników obliczono uzysk łupka. Flotacje przeprowadzono w dwóch seriach dla każdego odczynnika i stężenia. Otrzymane wyniki uśredniono.

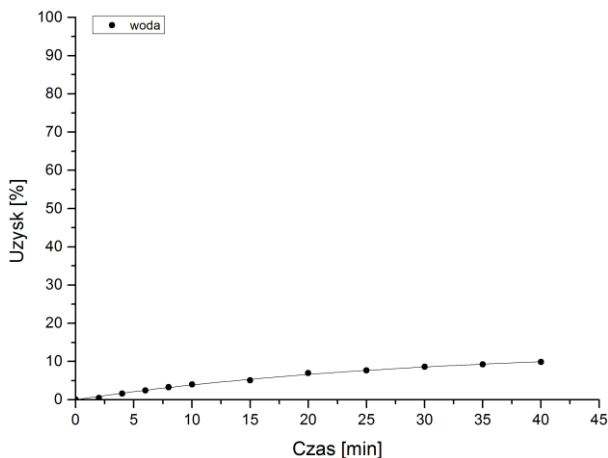
Otrzymane wyniki kinetyki flotacji opisano klasycznym modelem pierwszego rzędu (Drzymała, 2009), który wyraża się równaniem:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{max}[1 - e^{-k \cdot t}]$$

gdzie: $\varepsilon(t)$ – uzysk flotacji po czasie [%] t , ε_{max} – uzysk maksymalny [%], k – stała szybkości flotacji [min^{-1}], t – czas [min].

Wyniki badań i wnioski

Uzysk łupka miedzionośnego poddanego flotacji w wodzie destylowanej bez dodatku jakiegokolwiek odczynnika flotacyjnego przedstawiono na rysunku 2. Z poniższego wykresu widać, że łupek słabo flotuje w wodzie, ale po 40 minutach prowadzenia procesu uzysk osiągnął wartość ok. 11%. Wartość ta może być wynikiem zachodzenia flotacji mechanicznej ziaren mineralnych (Konopacka, 2005).



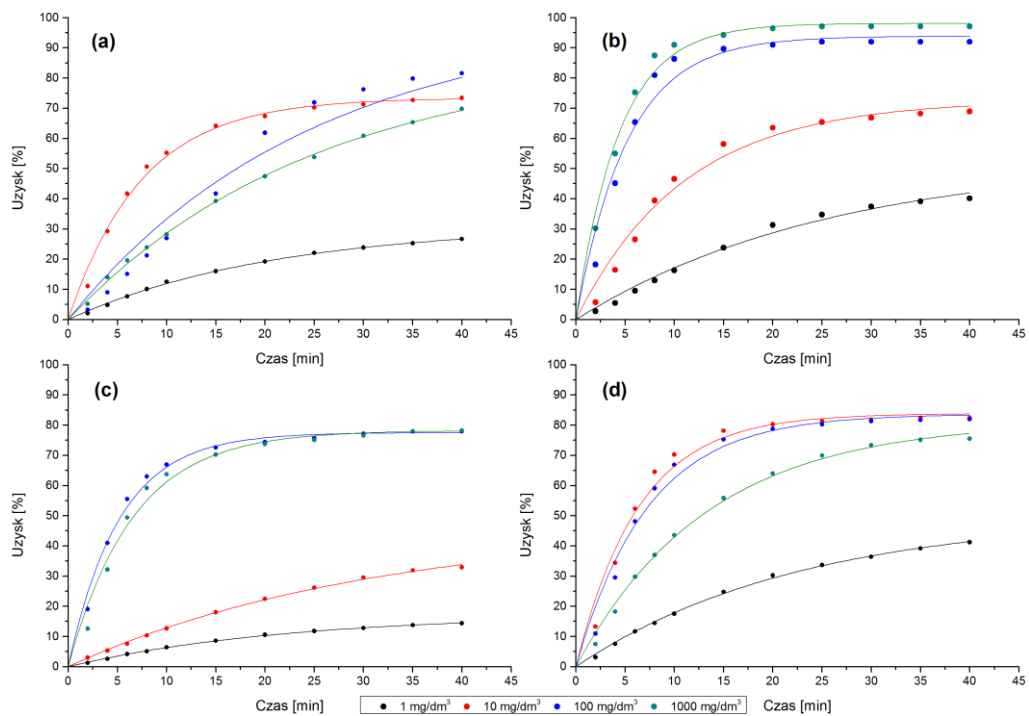
Rys. 2. Zmiana uzysku łupka miedzionośnego w czasie w procesie flotacji realizowanym w wodzie destylowanej

Na rysunku 3. przedstawiono kinetykę flotacji łupka miedzionośnego dla badanych odczynników z dopasowaniem zgodnie z równaniem pierwszego rzędu. Wyznaczone po 40 minutach trwania procesu flotacji wartości maksymalnych uzysków, otrzymane dla łupka miedzionośnego w zależności od stężenia stosowanego odczynnika flotacyjnego, przedstawiono na rysunku 4.

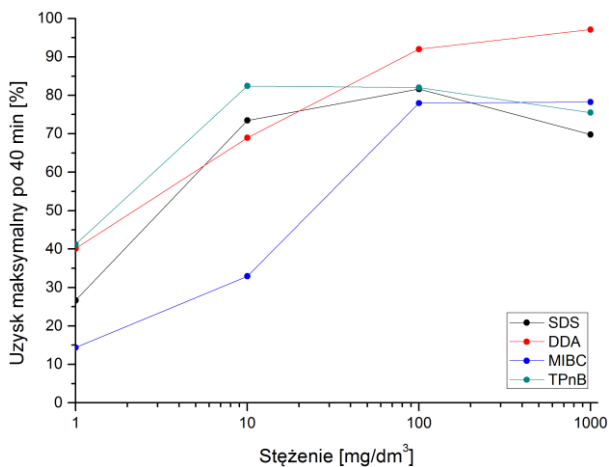
W tabeli 2. zamieszczono dane kinetyczne modelu pierwszego rzędu, czyli wartości maksymalnego uzysku ε_{max} oraz stałe szybkości procesu flotacji k wraz ze współczynnikiem determinacji R^2 . Dane te zobrazowano również na wykresie 5.

Największe uzyski łupka otrzymano dla flotacji w roztworze surfaktantu kationowego DDA. Uzysk na poziomie ok. 90% osiągnany był już między 10 a 15 minutą trwania procesu (dla stężeń 100 i 1000 mg/dm^3). Podobnie dla MIBC, z uzyskiem na poziomie 70-80%. Uzysk

maksymalny łupka (w 40 minucie trwania procesu) rośnie wraz z zastosowanym stężeniem dla MIBC oraz DDA.



Rys. 3. Zmiana uzysku łupka miedzionośnego w czasie dla różnych stężeń stosowanych odczynników SDS (a), DDA (b), MIBC (c), TPnB (d)

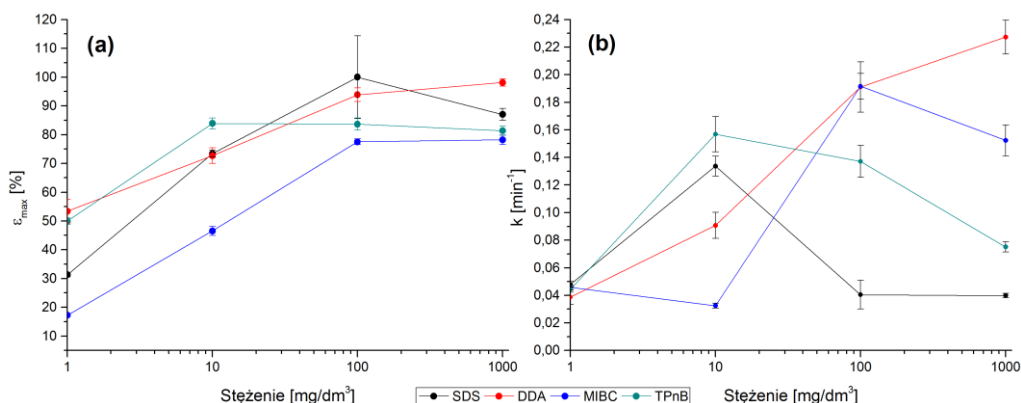


Rys. 4. Uzysk maksymalny łupka miedzionośnego po 40 minutach prowadzenia procesu w zależności od stężenia stosowanego odczynnika

W przypadku TPnB zaobserwowano, że największe uzyski otrzymano dla stężeń wynoszących 10 oraz 100 mg/dm³. Otrzymane wyniki w dużym stopniu zgadzają się z tym co wykazała Szajowska i in. (2014) w swojej pracy – im wyższe stężenie MIBC oraz TPnB, tym większe uzyski. Największe użyte tam stężenie odczynników wynosiło ok. 150 mg/dm³. Podobnie dla samego TPnB w pracy Szyszki i in. (2014). Użyte tam największe stężenie odczynnika wyniosło ok. 500 mg/dm³, zapewniając uzysk na poziomie 90%, po 15 minutach trwania procesu.

Tabela 2. Dane kinetyczne dla modelu kinetyki pierwszego rzędu

Odczynnik	Stężenie [mg/dm ³]	ϵ_{\max} [%]	k [min ⁻¹]	R ²
Woda	-	13,34 ± 0,67	0,0343 ± 0,0028	0,997
SDS	1	31,28 ± 0,70	0,0479 ± 0,0021	0,998
	10	73,40 ± 1,22	0,1337 ± 0,0073	0,993
	100	100,00 ± 14,39	0,0405 ± 0,0104	0,968
	1000	87,03 ± 2,04	0,0398 ± 0,0017	0,999
DDA	1	53,37 ± 4,10	0,0387 ± 0,0052	0,990
	10	72,68 ± 2,74	0,0907 ± 0,0094	0,982
	100	93,86 ± 2,36	0,1910 ± 0,0183	0,976
	1000	98,08 ± 1,29	0,2272 ± 0,0124	0,992
MIBC	1	17,25 ± 0,32	0,0457 ± 0,0016	0,999
	10	46,52 ± 1,61	0,0324 ± 0,0018	0,999
	100	77,53 ± 1,00	0,1916 ± 0,0094	0,997
	1000	78,22 ± 1,66	0,1524 ± 0,0112	0,993
TPnB	1	49,95 ± 1,17	0,0443 ± 0,0019	0,999
	10	83,87 ± 1,96	0,1568 ± 0,0128	0,983
	100	83,65 ± 2,14	0,1371 ± 0,0116	0,983
	1000	81,33 ± 1,62	0,0751 ± 0,0037	0,996

Rys. 5. Zależność modelowego uzysku maksymalnego ϵ_{\max} (a) oraz stałej szybkości flotacji (b) od stężenia dla stosowanych odczynników flotacyjnych

Flotacja łupka w obecności surfaktantu anionowego SDS najlepiej przebiegała do roztworu o stężeniu 10 mg/dm³. Dla stężeń 100 i 1000 mg/dm³ przebieg uzysku w czasie nie pokrywa

się z typowym przebiegiem obserwowanym dla reszty odczynników i stężeń. Przy wyższych stężeniach odczynnika proces flotacji przebiega znacznie wolniej, o czym świadczą również obliczone stałe szybkości k . W przypadku stężenia 100 mg/dm^3 otrzymano najgorsze dopasowanie modelu kinetyki pierwszego rzędu.

Podsumowując, największy uzysk flotacyjny obserwowano stosując roztwór chlorowodoru dodecyloaminy o stężeniu 100 i 1000 mg/dm^3 oraz eteru butylo-trójpropylenoglikolowego w stężeniu 10 i 100 mg/dm^3 .

Podziękowania

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej inż. M. Kruszelnickiego pt. „Badania wpływu obróbki chemicznej łupka miedzionośnego na jego flotację w celce Hallimonda”, zrealizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz częściowo w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

- BEDNAREK P., KOWALCZUK P.B., 2014, *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*, W: Łupek miedzionośny (red, J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWr, Wrocław, 51-55.
- CORONA-ARROYO M.A., LÓPEZ-VALDIVIESO A., LASKOWSKI J. S., ENCINAS-OROPESA A., 2015, *Effect of frothers and dodecylamine on bubble size and gas holdup in downflow column*, Minerals Engineering, Vol. 81, 109-115
- DRZYMAŁA J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław.
- KONOPACKA Ż., 2015, *Flotacja mechaniczna*, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013, *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 49(1), 189-201.
- KOWALCZUK P.B., BULUC B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2014, *In search of an efficient frother for pre-flotation of carbonaceous shale from the kupferschiefer stratiform copper ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 50(2), 835-840.
- SZAJOWSKA J., WEJMAN K., KOWALCZUK P. B., 2014, *Flotacja pianowa ziarn łupka i kwarcu w celce Hallimonda*, W: Łupek miedzionośny (red, J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWr, Wrocław, 91-97 .
- SZYSZKA D., SIWIAK M., KOWALCZUK P. B., 2014, *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C_4P_3)*, W: Łupek miedzionośny (red, J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWr, Wrocław, 65-69.
- TAN S. N., PUGH R. J., FORNASIERO D., SEDEV R., RALSTON J., 2005, *Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures*, Minerals Engineering, Vol. 18, Issue 2, 179-188.