

# Moc i kineza heksyloaminy we flotacji łupka miedzionośnego

Jan Drzymała, Michał Stodulski

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

---

## Streszczenie

Łupek miedzionośny ulega flotacji w obecności heksyloaminy, a jego wychód maksymalny i prędkość separacji zależą od stężenia. Oba parametry wyznaczono wykorzystując równanie całkowite i różniczkowe dla kinetyki 1-rzędu procesów separacji. Wychód maksymalny i prędkość separacji w postaci specyficznej prędkości 1-rzędu użyto to wykreślenia diagramu zwanego krzywą limitów separacji. Krzywa ta pozwoliła na scharakteryzowanie badanego procesu flotacji łupka w postaci mocy heksyloaminy użytej do flotacji oraz kinezy procesu. Wyznaczona moc heksyloaminy wskazuje jaką jej dawkę należy zastosować, aby osiągnąć uzysk maksymalny łupka wynoszący 75%, a kineza to wartość specyficznej prędkości 1-rzędu, liczbowo równej stałej kinetycznej 1-rzędu, gdy w procesie osiąga się 75% wychodu łupka.

---

## Wprowadzenie

We współczesnym przemyśle przeróbczym znaczną część światowego wydobycia rud metali nieżelaznych wzbogaca się metodą flotacji. Również w Polsce proces ten odgrywa kluczową rolę. KGHM Polska Miedź S.A. od lat wykorzystuje flotację jako główną metodę wzbogacania siarczkowej rudy miedzi w swoich Zakładach Wzbogacania Rudy.

We flotacji rud siarczkowych z reguły stosuje kilka reagentów chemicznych. Jest to spieniacz, zapewniający tworzenie się piany, oraz zbieracz, powodujący hydrofobizację siarczków (Bulatovic, 2007). W polskich rudach miedzi występuje łupek miedziowo-węglonośny i jest on naturalnie hydrofobowy (Bednarek i Kowalczuk, 2014), a do jego flotacji można użyć tylko spieniacza (Kowalczuk i inni, 2014). Jednakże taka flotacja jest z reguły powolna. Dla jej usprawnienia możliwe jest zastosowanie spieniacza, który wykazuje także pewne właściwości zbierające. Takimi odczynnikami są aminy o niewielkiej długości łańcucha węglowodorowego zawierającego od 6 do 8 atomów węgla. Dlatego do flotacji łupka miedzionośnego można stosować heksyloaminę (C8), która spełnia te warunki (Kowalczuk i inni, 2017). Flotacja łupka średnio łańcuchowymi aminami była już opisana w kilku publikacjach (Milewski i inni, 2016; Stodulski i Drzymała, 2016; Szyszka i Bacia, 2016). W tej pracy skupiono się nad wyznaczeniem, dla układu łupek-heksyloamina, dwóch ważnych parametrów, jaki są prędkość procesu dla zapewnienia 75% uzysku maksymalnego łupka, którą w pracy nazwano kinezą procesu, oraz stężenie aminy zapewniającej 75% uzysku maksymalnego łupka, które nazwano mocą stosowanego reagenta flotacyjnego.

## Materiały i metodyka badań

Łupek. Do badań użyto próbki łupka miedziowego pochodzącego z Rejonu O/ZG Polkowice-Sieroszowice KGHM Polska Miedź S.A. i zawierającego 7,1% Cu oraz 8,3% C<sub>org</sub> (Bakalarz, 2014). Łupek ten w pracy Bakalarz (2014) został nazwany łupkiem M. Próbkę łupka rozdrobniono najpierw w kruszarce szczękowej, następnie w dezintegratorze palcowym,

a ostatecznie ręcznie w moździerzu porcelanowym tak, aby cała próbka przeszła przez sito o rozmiarze oczek wynoszącym 0,1 mm.

Heksyloamina ( $C_6H_{15}N$ ). Jest to bezbarwna cieczy o aminowym zapachu oraz temperaturze topnienia  $19^{\circ}C$  (CRC Handbook, 1986). W roztworze wodnym występuje ona w postaci jonów dodatnich o wzorze  $C_6H_{13}NH_3^+$ . Stężenia użytej heksyloaminy oraz jej krytyczne stężenie koalescencji (CCC) podano w tabeli 1.

Do pomiaru kąta zwilżania użyto goniometru elektronicznego Phoenix 300 firmy SEO, sprzężonego z komputerem dla natychmiastowego transferu plików zdjęciowych oraz z oprogramowaniem IMAGEJ, pozwalającym na szybkie otrzymanie wyników pomiaru.

Do badań użyto subaeracyjnej laboratoryjnej maszynki flotacyjnej typu Mechanobr. Nominalna objętość celki wynosiła  $250\text{ cm}^3$ . Nadawa do flotacji miała masę 70 g. Wsypywano ją do komory flotacyjnej, po czym uzupełniono celę wody destylowaną. Aminę dozowano w postaci 0,1% roztworu wodnego za pomocą pipety. Następnie włączano mieszanie, które trwało 2 minuty, aby dokładnie zwilżyć ziarna łupka. Produkty flotacji zbierano równomiernie za pomocą ręcznego zgarniaka. Skumulowany czas zbierania produktów flotacji wynosił 2, 7 i 15 minut. Zwykle przy końcu flotacji nie było już piany. Produkty flotacji odwadniano przez odsączanie na lejku Büchnera z trzykrotnym przemywaniem wodą destylowaną. Próbkę suszono w laboratoryjnej suszarce w temperaturze  $105^{\circ}C$ .

Tabela 1. Stężenia heksyloaminy podczas flotacji łupka (CCC według Szyszki, 2016)

Spieniacz	Masa molowa g/mol	CCC mmol/dm <sup>3</sup>	kg/Mg	g/dm <sup>3</sup>	mmol/dm <sup>3</sup>	c/CCC (-)
Heksyloamina	101.19	1	0.25	0.116	1,15	1.15
			0.30	0.139	1,38	1.38
			0.35	0.163	1,61	1.61
			0.40	0.186	1,84	1.84
			0.45	0.210	2,07	2.07

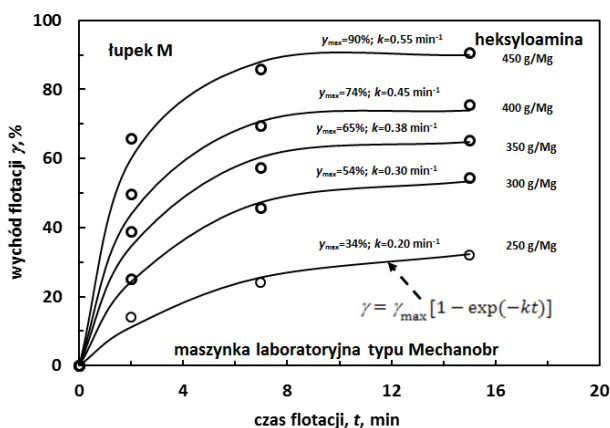
## Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki pomiaru hydrofobowości łupka w wodzie oraz w roztworach aminy podano w tabeli 2. Tabela ta potwierdza, że badany łupek jest naturalnie hydrofobowy, a amina w niewielkim stopniu zwiększa jego kąt zwilżania, który jest tym większy im wyższe jest stężenie aminy. Zatem, użyta amina spełnia założone warunki bycia nie tylko spieniaczem, ale także w pewnym stopniu substancją hydrofobizującą badany łupek.

Łupek łatwo ulega flotacji w obecności heksyloaminy, a proces jest tym sprawniejszy im większe jest dawka aminy, co widoczne jest na rys. 1.

Tabela 2. Wyniki pomiarów kąta zwilżania łupka wodą destylowaną i roztworem wodnym heksyloaminy

Woda destylowana	Kąt zwilżania, stopnie	
	Heksyloamina 1,15 mmol/dm <sup>3</sup>	Heksyloamina 2,07 mmol/dm <sup>3</sup>
48,8	48,5	44,3
38,3	44,4	48,5
41,3	44,8	45,5
41,9	45,2	49,2
41,9	45,7	47,8



Rys. 1. Kinetyka flotacji badanego łupka M w obecności heksyloaminy

Na rysunku 1. punkty reprezentują dane pomiarowe, a linie ciągłe są wynikiem aproksymacji tych punktów równaniem całkowym opisującym tak zwaną kinetykę pierwszego rzędu:

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

lub równaniem różniczkowym kinetyki pierwszego rzędu

$$(d\gamma/dt)/(\gamma_{\max} - \gamma) = v. \quad (2)$$

W obu równaniach  $\gamma$  oznacza wychód flotacji (%),  $\gamma_{\max}$  wychód maksymalny (%),  $k$  stałą kinetyki flotacji pierwszego rzędu ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  czas flotacji danego produktu (min),  $dv/dt$  prędkość procesu,  $v$  prędkość specyficzna flotacji (wyrażoną względem ilości niewyflotowanego materiału  $\gamma_{\max} - \gamma$ ) pierwszego rzędu. Należy zauważyć, że stała kinetyki pierwszego rzędu  $k$  jest liczbowo równa prędkości specyficznej pierwszego rzędu, jednak ich wymiary nie są takie same, gdyż wymiar  $k$  to  $1/\text{min}$ , a wymiar  $v$  to  $\% (\text{wyflotowanego materiału}) / (\% (\text{niewyflotowanego-min}))$ . Można to zapisać jako  $\text{num } k = \text{num } v$ .

Dane dotyczące  $\gamma_{\max}$  i  $v (=k)$  można wykorzystać do sporządzenia bardzo użytecznego wykresu, nazywanego krzywą limitów procesu (Drzymala i inni, 2017). Wykres ten przedstawiono na rys. 2.

Rysunek 2. pokazuje, że punkty pomiarowe bardzo dobrze opisują się empirycznym równaniem (Drzymala i inni, 2017):

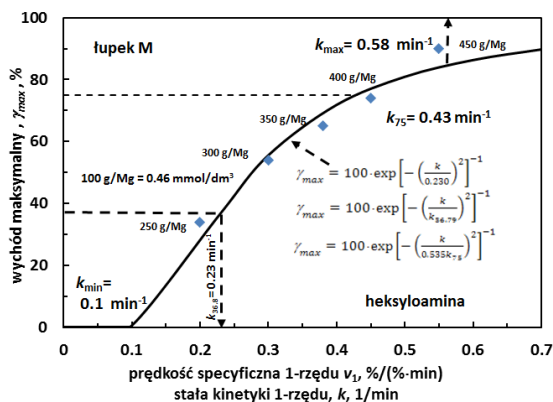
$$\gamma_{\max} = 100 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{k}{0.230} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

lub w innych postaciach, na przykład

$$\gamma_{\max} = 100 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{k}{0.830k_{50}} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4)$$

Równanie 3. można wykorzystać do wyznaczania wartości specyficznej stałej prędkości procesu dla ściśle określonego wychodu maksymalnego. Na rysunku 2. pokazano wartości  $v_{\gamma_{\max}} (=k_{\gamma_{\max}})$  dla  $\gamma_{\max} = 36,8\%$  oraz  $75\%$ . Proponuje się, aby dla charakteryzowania całego układu flotacyjnego stosować  $v_{\gamma_{\max}} (=k_{\gamma_{\max}})$  dla  $\gamma_{\max} = 75\%$ , gdyż dla wielu procesów flotacji jest to minimalna opłacalna wartość wychodu lub uzysku substancji użytecznej.

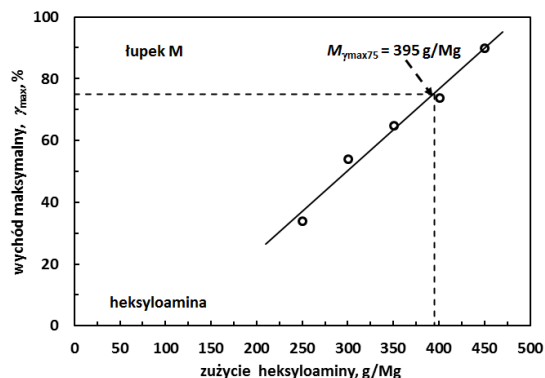
Krzywa limitów flotacji pozwala na wyznaczenie charakterystycznych wielkości, które opisują wszystkie przeprowadzone w pracy eksperymenty, czyli zachowanie się całego układu flotacyjnego. Jedną z nich jest wielkość nazwana tutaj kinezą  $k_{75}=v_{75}$ , czyli specyficzna prędkość 1-rzędu procesu, gdy wychód maksymalny wynosi 75%. Dla badanego tutaj układu flotacyjnego łupek M-heksyloamina-maszynka flotacyjna Mechanobr kineza wynosi  $0.43 \text{ min}^{-1} = 0.43 \text{ \%}/(\text{\%}\cdot\text{min})$ . W przypadku, gdy punkty pomiarowe w górnej części krzywej limitów zmieniają znacząco swój przebieg w kierunku wertykalnym, wskazuje to na pojawianie się granicy prędkości procesu. Wtedy do wyznaczenia kinezy można użyć  $k_{50}=v_{50}$ . Należy zauważyć, że krzywa limitów i jej równania aproksymujące pozwalają także wyznaczyć minimalną wartość kinezy  $k_{00}=v_{00}$ , która dla badanego układu wynosi  $0.1 \text{ min}^{-1}$  lub  $0.1 \text{ \%}/(\text{\%}\cdot\text{min})$ .



Rys. 2. Krzywe limitów flotacji dla łupka poddanego flotacji heksyloaminą

Posiadanie informacji o wychodzie maksymalnym oraz prędkości procesu pozwala także na wyznaczenie drugiej charakterystycznej wielkości układu, która można nazwać mocą użytego do flotacji reagenta. Moc reagenta  $M_{\gamma_{\max 75}}$  jest to jego stężenie niezbędne do osiągnięcia wychodu maksymalnego równego 75%. Sposób wyznaczania  $M_{\gamma_{\max 75}}$  pokazano na rys. 3.

Z rysunku 3. wynika, że moc  $M_{\gamma_{\max 75}}$  dla badanego układu flotacyjnego łupek M-heksyloamina-maszynka flotacyjna Mechanobr wynosi 395 g/Mg.



Rys. 3. Zależność wychodu maksymalnego od zużycia reagenta pozwalające na wyznaczenie jego mocy  $M_{\gamma_{\max 75}}$

## Podsumowanie

Badany łupek miedzionośny o symbolu M i zawierający 7,1% Cu oraz 8,3%  $C_{org}$  ulega flotacji w obecności heksyloaminy, a jego wychód maksymalny i prędkość separacji zależą od stężenia heksyloaminy. Kinetyki flotacji łupka M w obecności heksyloaminy dobrze opisywane są równaniami prędkości specyficznej pierwszego rzędu, która dostarcząją dwóch ważnych globalnych parametrów procesu, to jest wychodu maksymalnego oraz prędkość specyficznej prędkości 1-rzędu. Parametry te pozwalają na scharakteryzowanie badanego procesu flotacji w postaci mocy użytej do flotacji heksyloaminy oraz kinetyzy procesu. Moc  $M_{y_{max75}}$  heksyloaminy dla badanego układu flotacyjnego łupka M-heksyloamina-maszynka flotacyjna Mechanobr wynosi 395 g/Mg, a kinetyza  $k_{75} = 0.43 \text{ min}^{-1}$ .

## Podziękowania

Autorzy dziękują Politechnice Wrocławskiej za finansowe wsparcie w postaci projektu Praca Statutowa 0401/0124/16.

## Literatura

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: *Łupek miedzionośny*, Praca zbiorowa pod redakcją J. Drzymały i P. Kowalczyka, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 13–18.
- BEDNAREK P., KOWALCZUK, B.P., 2014. *Kąt zwilżania łupka miedzionośnego w obecności wybranych spieniaczy*. W: *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 51- 55.
- BULATOVIC S, 2007, *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, 1st Edition, Volume 1: Flotation of Sulfide Ores, Elsevier Science.
- CRC Handbook, 1986. *Handbook of chemistry and physics*, 67<sup>th</sup> edition, 1986-1987, CRC Press, Boca Raton, USA .
- DRZYMAŁA J., RATAJCZAK T., KOWALCZUK P.B., 2017, *Kinetic separation curves based on process rate considerations*. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 53(2), 983–995.
- 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*. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 835-840.
- KOWALCZUK P.B., SIEDLARZ M., SZCZERKOWSKA S., WOJCIK M., 2017. *Facile determination of foamability index of non-ionic and cationic frothers and its effect on flotation of quartz*. *Separation Science and Technology*, <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2017.1293100>.
- MILEWSKI K., RATAJCZAK T., KOWALCZUK P.B., 2016. *Flotacja ziarn łupka miedzionośnego i kwarcu w obecności heksyloaminy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 206-210, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1634>.
- STODULSKI M., DRZYMAŁA J., 2016. *Flotation of copper bearing carbonaceous shale in the presence of amine type frothers*. *Annales Universitatis Curie-Skłodowska*, vol. LXXI, 1, Sec. AA, 2016, 69-78
- SZYSZKA D., BACIA A., 2016. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności butyloaminy, pentyloaminy i heksyloaminy*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 211-215, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1635>.
- SZYSZKA D., 2016. *Krytyczne stężenie koalescencji potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego*. W: *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 206-210, <http://dx.doi.org/10.5277/lupek163>