

Wpływ flokulacji drobnoziarnistej frakcji łupka miedzionośnego na jego flotację w celce Hallimonda

Mateusz Kruszelnicki, Krzysztof J. Legawiec, Maja Skrzyszowska

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, mateusz.kruszelnicki@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki flotacji łupka miedzionośnego poddanego uprzednio flokulacji z wykorzystaniem komercyjnych flokulantów Magnafloc (Allied Colloids) o charakterze anionowym, kationowym i niejonowym. Dokonano analizy wpływu stężenia i rodzaju użytego flokulantu na wielkość i charakter struktury przestrzennej powstałych flokuł. Wykazano, że łupek poddany flokulacji nie ulega flotacji, a jedynie wyniesieniu mechanicznemu, podobnie jak materiał niepoddany modyfikacji. Dodatkowo koncentraty uzyskane z flotacji materiału modyfikowanego zawierają mniej miedzi, w porównaniu z koncentratem łupka bez dodatku flokulantu. Zauważono także, że w uzyskiwany wychód zależny był od wielkości flotowanych flokuł – flokuły o większych rozmiarach wynoszone były znacznie trudniej, niż te mniejsze.

Wprowadzenie

Powstające w trakcie różnego rodzaju procesów mineralurgicznych duże ilości zawiesin złożonych z drobnoziarnistych cząstek mineralnych mogą stanowić problem ze względu na swój charakter. Trudności w ich przetwarzaniu powodują, że są one często traktowane jako odpad, co jest równoznaczne ze stratami cennych surowców (Abd El-Rahiem, 2014; Pote, 2017). Także flotacja takich cząstek stanowi duży problem w przeróbce minerałów, ze względu na to, że wraz ze zmniejszającym się rozmiarem ziaren maleje także odzysk wielu minerałów (Soto i Barbery; Fuerstenau i in., 1988). Dlatego też w celu poprawy efektywności procesu rozdziału drobnych cząstek stałych stosuje się niekiedy połączenie procesów flotacji i flokulacji. Flokulacja jest metodą pozwalającą na wydzielenie w postaci większych agregatów drobnych cząstek stałych z zawiesiny, przez co znalazła ona zastosowanie głównie w procesach, gdzie przetwarzany jest materiał o bardzo małych średnicach ziaren (Fuerstenau i in., 1988).

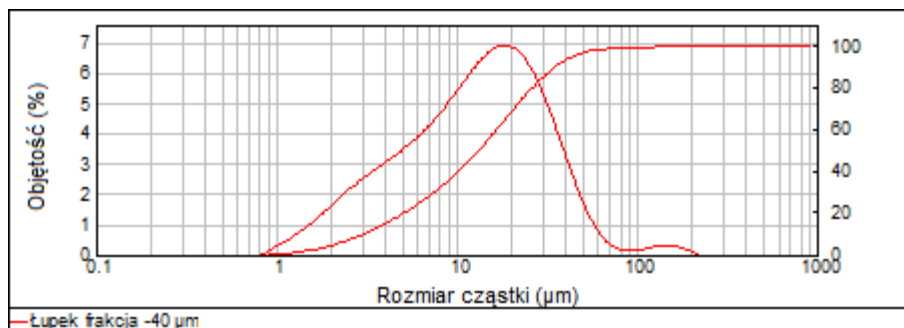
Flokulacja jest to proces, w którym drobne ziarna ciała stałego zdyspergowanego w cieczy ulegają agregacji pod wpływem działania związku wiążącego nazywanego flokulantem (Drzymała, 2009; Attia, 1992). Jako flokulanty stosuje się najczęściej substancje polimerowe o łańcuchowej budowie cząsteczki, które rozpuszczalne są w cieczy będącej ośrodkiem ciągłym układu dyspersyjnego zawierającego ciało stałe. Cząsteczka flokulantu musi charakteryzować się odpowiednią długością oraz elastycznością, tak aby po adsorpcji różnych części jej łańcucha na cząstkach stałych mogło dojść do ich związania w agregaty. Powstałe agregaty, określane mianem flokuł, można następnie wydzielić z łatwością z cieczy m.in. przez sedimentację, dekantację lub filtrację. Struktura agregatów cząstek powstających w procesie flokulacji jest zwykle bardzo nieregularna, dlatego też do jej opisu takich stosuje się tzw. Wymiar fraktalny (DF). Jest to parametr odnoszący się do nieregularności obwodu, który tworzą agregaty cząstek zawiesiny i opisujący stopień rozbudowania struktury przestrzennej.

Dokładne jego znaczenie opisane jest w pracy Polowczyk (2016). Flokulanty uzyskiwane są z polimerowych produktów naturalnych bądź poprzez ich odpowiednie modyfikacje, ich masa cząsteczkowa wynosi od około miliona do nawet kilkunastu milionów. Dużą zaletą flokulacji jest także to, że nie wymaga ona użycia dużych ilości odczynników. Zazwyczaj wystarczą ilości na poziomie kilku ppm. Wadą natomiast jest mała selektywność procesu (Drzymała, 2009).

Celem pracy było określenie, jaki wpływ na flotację drobnoziarnistej frakcji łupka miedzionośnego ma poddanie go uprzednio flokulacji przy użyciu komercyjnych flokulantów Magnafloc.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Zmielony materiał poddano przesiewaniu w celu wydzielenia frakcji o uziarnieniu $-40\ \mu\text{m}$. Na rysunku 1. przedstawiono rozkład wielkości ziaren użytej frakcji łupka otrzymany za pomocą dyfraktometru laserowego Mastersizer 2000 z przystawką dyspergującą Hydro MU (Malvern). Średnia średnica (d_{50}) wyniosła $13,3\ \mu\text{m}$, a pierwszy (d_{10}) i dziewiąty (d_{90}) decyl odpowiednio $3,1$ i $35,5\ \mu\text{m}$.



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

Do flokulacji użyto wodnych roztworów flokulantów Magnafloc (Allied Colloids) w stężeniach 0,05, 0,5, 5, 50 i 100 ppm. Wykorzystano flokulanty różnych typów, tzn. niejonowego (Magnafloc 351), anionowego (Magnafloc 358) i kationowego (Magnafloc 1440), będącymi pochodnymi poliakryloamidów. Zawiesinę łupka przygotowano poprzez wprowadzenie do szklanego, cylindrycznego naczynkach z zakrętką 1,00 g łupka oraz $20\ \text{cm}^3$ roztworu flokulantu.

Wstępnego określenia struktur powstałych flokuł dokonano za pomocą ich obserwacji z użyciem mikroskopu optycznego Axio Imager.M1m (Zeiss) w świetle przechodzącym. Z racji nieregularnych i wysoce rozbudowanych form przestrzennych agregatów zdjęcia wykonano z pomocą modułu Z-stack, który pozwala na zwiększenie głębi ostrości dla obserwowanych obiektów poprzez nałożenie na siebie i przetworzenie serii zdjęć wykonanych na różnych wysokościach próbki. Taka operacja pozwala uzyskać ostry obraz badanej próbki.

Rozkład wielkości powstałych flokuł określono za pomocą dyfraktometru laserowego Mastersizer 2000 (Malvern). Na podstawie otrzymanych wyników, tj. intensywności światła (I) padającego na detektor o znanym kącie nachylenia, określono także wymiar fraktalny

agregatów, korzystając z zależności, że i jest proporcjonalne do tzw. liczby falowej (Q) podniesionej do potęgi równej DF (Biggs i in., 2000). Liczba falowa zależy od parametrów charakteryzujących aparat pomiarowy (długość fali światła lasera, kąty pod jakimi umieszczone są detektory) oraz współczynnika załamania światła ośrodka, w którym zdyspergowana jest próbka materiału. Przedstawienie zależności $\log(I) = f(\log(Q))$ pozwala na wyznaczenie DF jako współczynnika nachylenia prostej opisującej prostoliniowy odcinek tej zależności.

Flotację powstałych flokuł prowadzono w jednopęcherzykowej celce Hallimonda (o wysokości 33 cm, średnicy 28 cm i objętości roboczej wynoszącej 250 cm³). Zawartość naczynka z zawiesiną przenoszono bezpośrednio do celki i następnie wypełniano ją wodą redestylowaną. Flotację prowadzono przez 40 minut lub do czasu, gdy zbiornik celki wypełnił się całkowicie wyflotowanymi flokułami. Powietrze dostarczano do celki pompą perystaltyczną Masterflex L/S Easy-Load (Cole-Parmer) z natężeniem przepływu 30 cm³/min. Taka wartość przepływu powietrza pozwoliła na wytwarzanie w celce pęcherzyków z odpowiednią częstotliwością, tzn. taką aby nastąpiło odpowiednie wymieszanie zawiesiny w przestrzeni nad kapilarą oraz aby flotacja nie przebiegała zbyt gwałtownie. Uzyskany koncentrat suszono przez 48 h w temperaturze 50 °C, a następnie ważono w celu określenia wychodu flotującej frakcji lupka miedzionośnego.

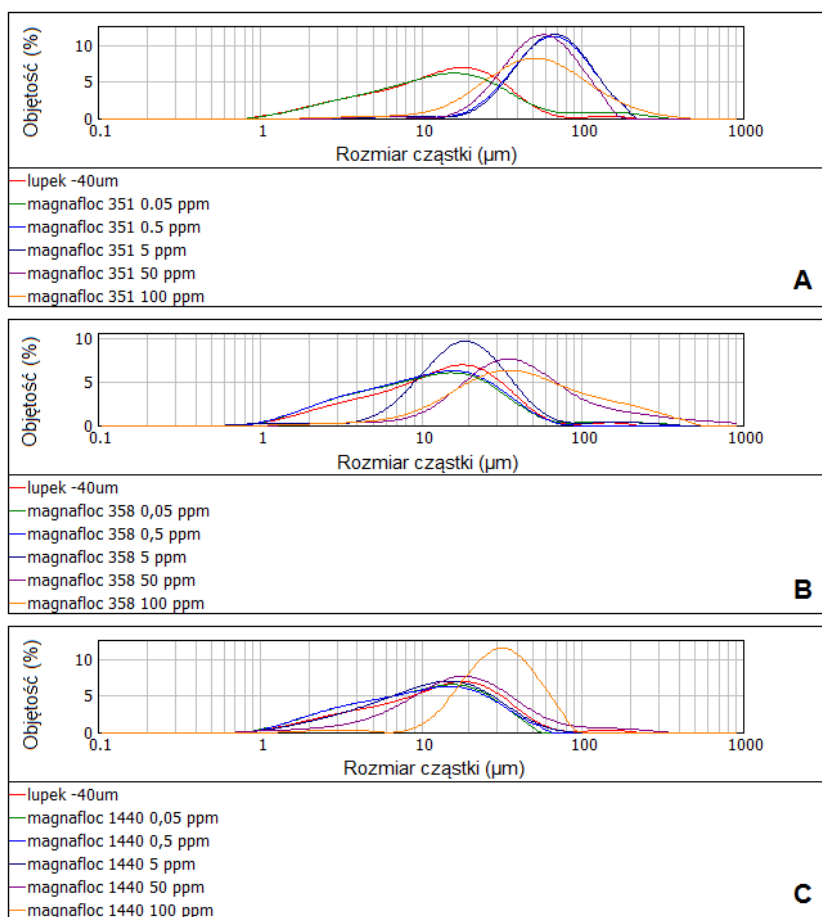
Wyniki i dyskusja badań

Flokulacja

W przypadku użycia niejonowego flokulantu już przy stężeniu 0,5 ppm zauważalny jest znaczący wzrost średnich wielkości powstałych agregatów, co potwierdzają zdjęcia mikroskopowe (Tabela 1) oraz analiza rozkładu wielkości (Rys. 2A). Dla stężeń 5, 50 i 100 ppm powstałe flokuły charakteryzowały się wąskim rozkładem wielkości, a także większym stopniem upakowania, na co wskazuje największa, spośród użytych flokulantów, wartość wymiaru fraktalnego (Rys. 3). Dla tych próbek średnica połowy populacji mieściła się w zakresie 68-76 μm. Zastosowanie flokulantu w stężeniu 0,05 ppm nie wpłynęło znacząco na agregację cząstek zawiesiny.

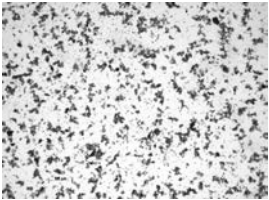
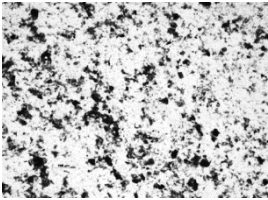
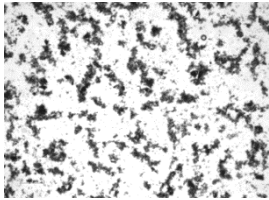
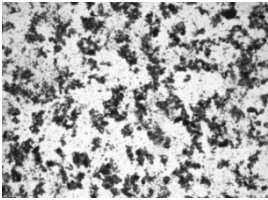
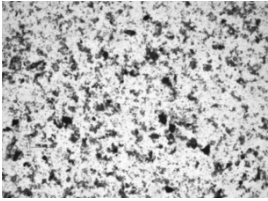
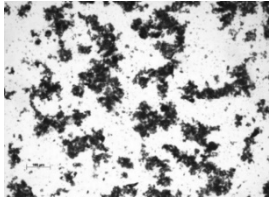
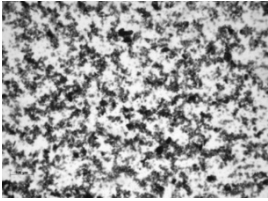
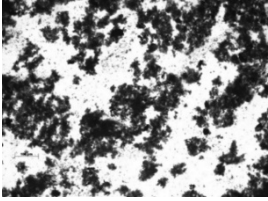

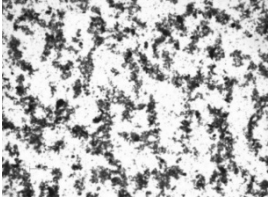
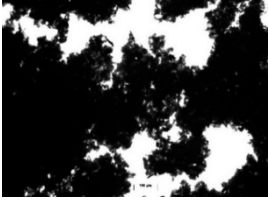

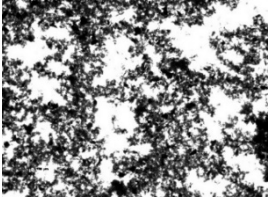
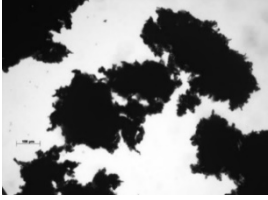
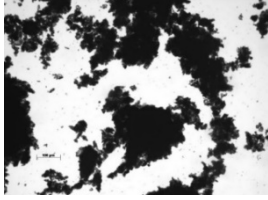
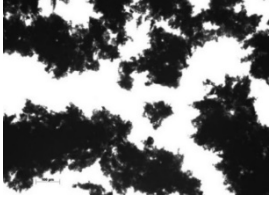
Analizując rozkład wielkości oraz obrazy mikroskopowe flokuł uzyskanych przy użyciu polimeru anionowego (Magnafloc 358) stwierdzić można, że użycie tego flokulantu w małych stężeniach (0,05 i 0,5 ppm) daje niewielki efekt. Podobnie, jak w przypadku flokulantu niejonowego (Magnafloc 351), dopiero użycie roztworów w większych stężeniach, tj. 5, 50 i 100 ppm prowadzi do powstania rozbudowanych flokuł (Rys. 2B). Pomimo, że d_{50} dla stężeń 50 i 100 wynosi 44-46 μm, to populacja agregatów wykazuje dość szeroki rozkład wielkości. W tym przypadku najlepszy okazał się Magnafloc 358 w stężeniu 5 ppm, gdyż pozwolił on utworzyć agregaty o wąskim rozkładzie wielkości oraz dużym wymiarze fraktalnym wynoszącym 2,33.

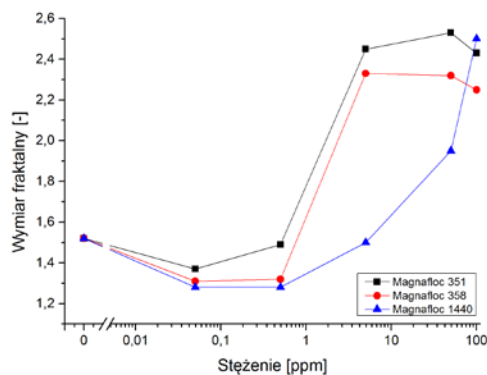
Na podstawie analizy rozkładu wielkości agregatów utworzonych z wykorzystaniem flokulantu kationowego (Magnafloc 1440) można stwierdzić, że zastosowanie małych stężeń flokulantu (0,05-5 ppm) nie prowadzi do powstania rozbudowanych przestrzenie flokuł. Potwierdzają to także wykonane obrazy mikroskopowe oraz analizy rozkładu wielkości cząstek (Rys. 2C). Wyznaczone wymiary fraktalne mieszczące się z zakresie 1,28-1,50, świadczą o niewielkim upakowaniu powstałych struktur. Widoczna, lecz także niewielka zmiana w wielkości flokuł pojawia się dopiero dla stężenia 50 ppm. Dopiero użycie flokulantu kationowego w stężeniu 100 ppm spowodowało powstanie widocznie większych flokuł, których rozmiar fraktalny wyniósł 2,50. Uzyskane agregaty cechowały się także najwęższą spośród wszystkich szerokością rozkładu wielkości. W przypadku flokulantu kationowego wzrost wartości DF następował w mniejszym stopniu wraz ze wzrostem stężenia.



Rys. 2. Rozkład wielkości agregatów łupka miedzionośnego utworzonych w efekcie flokulacji przy użyciu flokulantu niejonowego (A), anionowego (B) i kationowego (C)

Tabela 1. Obrazy mikroskopowe flokuł łupka miedzionośnego w 100-krotnym powiększeniu

Stężenie [ppm]	Magnafloc 351 (niejonowy)	Magnafloc 358 (anionowy)	Magnafloc 1440 (kationowy)
0			
0,05			
0,5			
5			
50			
100			

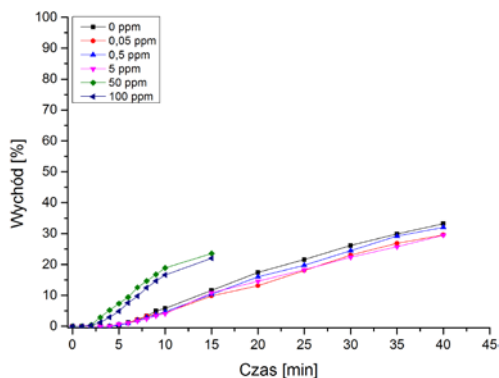


Rys. 3. Zależność wymiaru fraktalnego powstałych flokuł w zależności od stężenia i typu użytego flokulantu Magnafloc

Flotacja

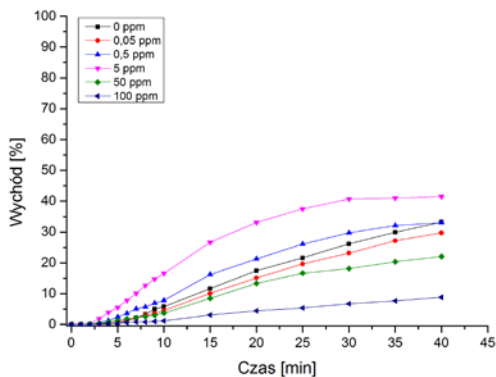
We wszystkich przypadkach badanego procesu flotacji stwierdzić można, że za otrzymany koncentrat odpowiada zjawisko wyniesienia mechanicznego, a nie sam proces flotacji (Konopacka, 2005). W żadnej próbie nie osiągnięto wychodu końcowego (po 40 minutach) większego niż 50 %. Natomiast po 15 minutach prowadzenia procesu, żaden z uzysków nie przekroczył 30%.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność wychodu od czasu dla flotacji flokuł otrzymanych przy zastosowaniu flokulantu anionowego. Dla małych stężeń flokulantu, osiągnięty efekt procesu jest nieznacznie słabszy, niż w przypadku flotacji materiału niepoddanego modyfikacji. Jedynie użycie flokulantu w stężeniach 50 i 100 ppm, wpłynęło w konsekwencji na wzrost wydajności procesu. Jednak duży rozmiar flokuł (d_{90} wynoszące odpowiednio 196,7 i 187,8 μm) spowodował szybkie wypełnienie rurki odbiorczej celki.



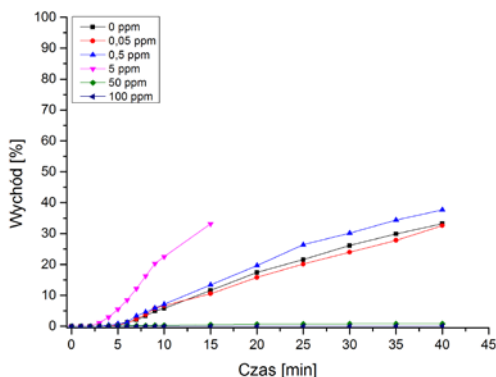
Rys. 4. Zależność wychodu flokuł łupka miedzionośnego utworzonych z flokulantem anionowym (Magnafloc 358) od czasu prowadzenia flotacji

W przypadku flotacji flokuł utworzonych z wykorzystaniem flokulantu kationowego nastąpiło pogorszenie wyników flotacji dla stężeń: 0,05, 50 i 100 ppm, a więc zarówno dla najmniejszego, jak i największego (Rys. 5). Najlepszy efekt osiągnięto dla stężenia 5 ppm,



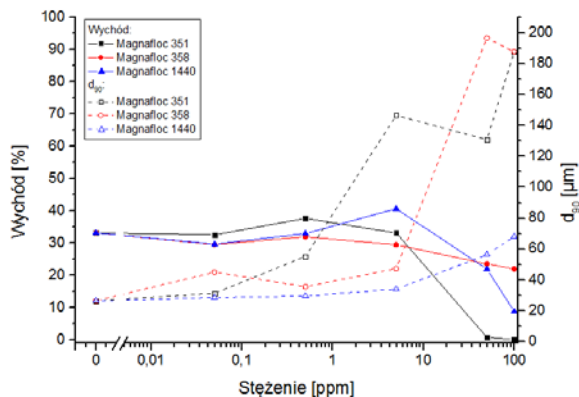
Rys. 5. Zależność wychodu flokuł łupka miedzionośnego utworzonych z flokulantem kationowym (Magnafloc 1440) od czasu prowadzenia flotacji

W przypadku flokulantu niejonowego, dla najmniejszych jego stężeń nie zaobserwowano znaczącej różnicy w efekcie flotacji, w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Dla stężenia 0,05 ppm przebieg zależności wychodu od czasu był nieznacznie mniejszy niż w przypadku łupka bez dodatku flokulantu, natomiast przeciwny efekt zaobserwowano dla stężenia 0,5 ppm. największą wartość wychodu łupka w pierwszych 15 minutach flotacji, otrzymano dla stężenia 5 ppm (Rys. 6.). Jednak w tym przypadku zaszła konieczność przzerwania procesu ze względu na całkowite wypełnienie rurki odbiorczej flokułami o dużych rozmiarach ($d_{90} = 146 \mu\text{m}$). Najgorsze wynik uzyskano podczas flotacji flokuł utworzonych w roztworach flokulantu o stężeniach 50 i 100 ppm. 10% populacji flokuł powstałych przy użyciu odczynnika w tych stężeniach miało wielkość większą niż 131 i 188 μm .



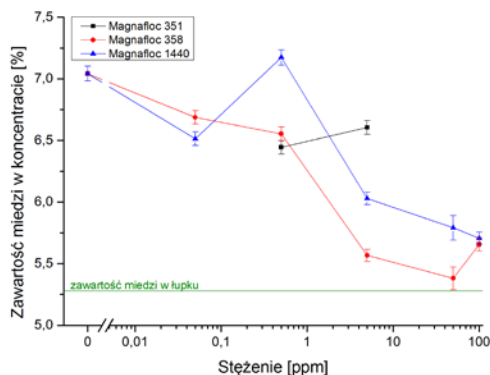
Rys. 6. Zależność wychodu flokuł łupka miedzionośnego utworzonych z flokulantem niejonowym (Magnafloc 351) od czasu prowadzenia flotacji

Analiza otrzymanych wyników wykazuje, że wartość wychodu końcowego zależy od wielkości flokuł stanowiących nadawę. W zależności od typu flokulantu istnieje taka wartość d_{90} charakteryzująca populację flokuł, po której przekroczeniu następuje spadek uzyskiwanego wychodu (Rys. 7). Dla odczynnika anionowego i kationowego wynosi ona ok. 35 μm , natomiast dla niejonowego ok. 55 μm . Świadczyć to może o tym, że flokuły te są zbyt duże, aby mogły zostać wyniesione na powierzchnię cieczy. Wymiar fraktalny agregatów o większych rozmiarach niż wymienione przekracza wartość 2, dochodząc maksymalnie do 2,5 dla flokulantu niejonowego i kationowego oraz 2,3 dla anionowego.



Rys. 7. Porównanie wychodu końcowego oraz d_{90} populacji flokuł

Analiza XRF otrzymanych koncentratów wykazała, że zastosowanie procesu flokulacji łupka (przy użyciu komercyjnych flokulantów Magnafloc), przed jego flotacją, wpływa niekorzystnie na zawartość miedzi w koncentracie w porównaniu do produktu otrzymanego podczas flotacji łupka niepoddanego modyfikacji. Dla porównania zawartość miedzi w koncentracie otrzymanym z łupka niemodyfikowanego wyniosła 7,0% podczas, gdy koncentrat materiału poddanego flokulacji odczynnikami anionowym i kationowym w stężeniu 0,05 ppm zawierał średnio 6% mniej miedzi. Wraz ze zwiększeniem stężenia wspomnianych



Rys. 8. Zależność zawartości miedzi w koncentracie uzyskanym podczas flotacji flokuł łupka miedzionośnego od stężenia użytego flokulantu.

flokulantów zawartość miedzi w koncentracie spadła średnio o 20%. Jedyne dla jednego przypadku, tj. flokulantu kationowego użytego w stężeniu 0,5 ppm, zawartość miedzi była większa o ok. 2% (Rys. 8). W przypadku flokulantu niejonowego, zawartość miedzi udało się określić tylko dla dwóch próbek (stężenia 0,5 i 5 ppm), ze względu na zbyt małą masę próbki.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie flokulacji łupka o uziarnieniu $-40\ \mu\text{m}$, przy użyciu komercyjnych flokulantów Magnafloc, przed jego flotacją może poprawić jej efektywność, tj. skrócić czas potrzebny do uzyskania większego wychodu. Ma to miejsce w przypadku użycia flokulantu anionowego w stężeniu 50 i 100 ppm oraz kationowego i niejonowego o stężeniu 5 ppm. Jednak otrzymywany produkt jest efektem zachodzenia zjawiska wyniesienia mechanicznego, a nie flotacji.

Zastosowane komercyjne flokulanty Magnafloc nie powodują selektywnej flokulacji minerałów miedzi zawartych w łupku miedzionośnym. Koncentraty uzyskane podczas flotacji flokuł, zawierają mniej miedzi niż koncentrat łupka niemodyfikowanego. Zawartość miedzi w koncentracie maleje wraz ze wzrostem stężenia użytego flokulantu i anionowego maleje, wyjątkiem jest stężenie 100 ppm, dla którego następował wzrost zawartości w porównaniu ze stężeniem 5 i 50 ppm. Podobnie w przypadku flokulantu kationowego, tu także ze wzrostem stężenia maleje zawartość miedzi w koncentracie, z wyjątkiem stężenia 0,5 ppm, gdzie jest ona najwyższa, nawet w porównaniu z flotacją materiału niepoddanego flokulacji (o ok. 2%). Spadek zawartości miedzi w koncentracie w stosunku do zawartości w materiale niepoddanym modyfikacji może wynikać z tego, że wraz ze wzrostem stężenia flokulantu powstawały coraz większe agregaty, przez co ich skład coraz bardziej zbliżał się do składu nadawy.

Wykazano także, że gdy wartość d_{90} charakteryzująca populację flokuł stanowiących nadawę przekroczy pewną wartość, zależną także od typu flokulantu, to następuje pogorszenie efektywności procesu, a tym samym uzyskuje się mniejszy wychód końcowy. Dla odczynnika anionowego i kationowego wartość ta wynosi ok. $35\ \mu\text{m}$, natomiast dla niejonowego ok. $55\ \mu\text{m}$. Świadczy to o tym, że zbyt duże flokuły w mniejszym stopniu ulegają wyniesieniu mechanicznemu, prawdopodobnie ze względu na swoją rozbudowaną strukturę, która nie pozwala im pokonać oporu cieczy omywającej agregaty podczas wznoszenia.

Podziękowania

Autorzy pragną złożyć podziękowania dr inż. Izabeli Polowczyk oraz dr. hab. inż. Przemysławowi B. Kowalcukowi za cenne uwagi podczas przygotowywania niniejszej pracy. Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

- ABD EL-RAHIEM F.H., 2014, *Recent Trends in Flotation of Fine Particles*, Journal of Mining World Express, Volume 3, 63-80.
- ATTIA Y.A., 1992, *Flocculation*, Developments in Mineral Processing, Volume 12, 277-308.
- BIGGS S., HABGOOD M., JAMESON G.J., YAO-DE YAN, 2000, *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*. Chem. Eng. J. 80, 13-22.
- DRZYMAŁA J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław.

- FUERSTENAU D.W., LI C., HANSON J.S., 1998, *Shear flocculation and carrier flotation of fine hematite*, [w:] *Production and Processing of Fine Particles*, Plumpton, A.J. (red.), Pergamon, 329-335.
- KONOPACKA Ż., 2005, *Flotacja mechaniczna*, Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław.
- POLOWCZYK I., 2016, *Flokulacja łupka miedzionośnego*, [w:] *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWR, Wrocław, 44-49.
- POTE N.S., 2017, *Waste water treatment and management techniques in mines*, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* 6(4), 178-191.
- SOTO H., BARBERY G, 1998, *Separation of fine particles by floc flotation*, [w:] *Production and Processing of Fine Particles*, Plumpton, A.J. (red.), Pergamon, 297-308.