

Bimodalna energia aktywacji flotacji łupka miedzionośnego związana z mieszaniem układu flotacyjnego

Jan Drzymała

Emerytowany Profesor PWr, e-mail: jan.drzymala@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy opisano wyznaczanie energii aktywacji spieniaczowej flotacji łupka miedzionośnego, determinowanej stopniem mieszania układu flotacyjnego. Stopień mieszania wyrażony był w postaci liczby obrotów mieszadła na minutę (rpm). Wyliczono energie aktywacji stosując dane eksperymentalne, zaczerpnięte z pracy Bednarek, Drzymała i Kowalczyk (*Wpływ prędkości mieszania na spieniaczową flotację ziarn łupka miedzionośnego o różnych rozmiarach*, Łupek miedzionośny V, T. Ratajczak (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2021, 36–43), zawartej w niniejszej monografii oraz równanie Arrheniusa zaadoptowane do flotacji i wpływu mieszania. Wystąpił bimodalny (najpierw dodatni, potem ujemny) wpływ mieszania na kinetykę flotacji, która była charakteryzowana prędkością wychodu flotacyjnego łupka. Z powodu ograniczonego zasobu danych wyznaczone energie aktywacji są przybliżone. Wynoszą one około 1.2 kT dla obszaru pozytywnego, to jest zakresu obrotów od 700 rpm do 1300 rpm oraz około –2 kT dla wpływu negatywnego, czyli obrotów powyżej 1300 rpm. Dane te dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do 50 μm i gdy zastosuje się równanie typu zależności Arrheniusa w formie $k_1 = Ae^{-E \ln(rpm/rpm = 1)/(kT)}$. Obliczenia przeprowadzone z użyciem nieco innego typu równania Arrheniusa, to jest zależności $k_1 = Ae^{-E/(kT \ln(rpm/rpm = 1))}$ wskazują na energię aktywacji około 60 kT dla obszaru pozytywnego w zakresie obrotów od 700 rpm do 1300 rpm oraz około 100 kT dla wpływu negatywnego, czyli obrotów powyżej 1300 rpm. Dane te także dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do 50 μm . Rozstrzygnięcie, które równanie Arrheniusa powinno być stosowane wymaga dalszych badań.

Wprowadzenie

Rezultaty flotacji można regulować za pomocą różnorodnych parametrów. Parametry te mogą wpływać na wyniki flotacji pozytywnie, negatywnie lub nie zmieniać flotacji. Wpływ wybranego parametru na proces flotacji zwykle przedstawia się w postaci graficznej w formie najróżniejszych krzywych wzbogacania (Drzymała, 2009). Znacznie rzadziej stosuje się empiryczne lub fenomenologiczne zależności matematyczne wiążące bodziec z wynikiem flotacji. Jednym ze sposobów opisu wpływu wybranego parametru na flotację jest wykorzystanie formuły Arrheniusa (1889), ostatnio zaadoptowanej do flotacji (Drzymała, 2018). Formuła ta ujmuje wpływ temperatury T na szybkość reakcji chemicznej, charakteryzowanej tak zwaną stałą prędkości pierwszego rzędu k_1 i ma ona postać:

$$k_1 = Ae^{-E/kT}, \quad (1)$$

gdzie A jest stałą kalibracyjną procesu, E energią aktywacji związaną z barierą energetyczną jaką napotyka cząstka ulegająca reakcji (w naszym przypadku ulegająca flotacji). Podwyższenie temperatury powoduje, że zwiększa się liczba cząstek pokonujących barierę, przez co szybkość procesu, a z nim stała prędkości, zwiększa się. W równaniu (1) k_1 oznacza stałą Boltzmann, a T temperaturę absolutną. Zaadoptowana do wpływu mieszania na wyniki flotacji formuła arrheniusowska ma postać:

$$k_1 = Ae^{-E \ln(rpm/rpm = 1)/(kT)}, \quad (2)$$

a która wymaga jeszcze weryfikacji teoretycznej i eksperymentalnej. W równaniu (2) *rpm* (*revolutions per minute*) oznacza prędkość obrotową mieszadła w postaci liczby jego obrotów na minutę. Zlogarytmowana postać tego równania w formie zależności dla linii prostej jest następująca:

$$\ln k_1 = \ln A - E \ln(rpm/rpm = 1)/(kT). \quad (3)$$

Nachylenie prostej to E/kT , czyli wartość energii aktywacji wyrażonej w skali energetycznej kT .

Teoretycznie możliwa jest także nieco inna postać równania Arrheniusa, zaadoptowana do flotacji i wpływu obrotów mieszadła na flotację:

$$k_1 = Ae^{-E/(kT \ln(rpm/rpm = 1))}. \quad (4)$$

Dla tego równania nachylenie prostej opartej na danych eksperymentalnych ma postać

$$\ln k_1 = \ln A - E/kT (\ln rpm/rpm = 1). \quad (5)$$

W równaniach (2)–(5) określenie $rpm = 1$ jest stanem odniesienia, gdyż logarytmowania dotyczą liczb bezwymiarowych.

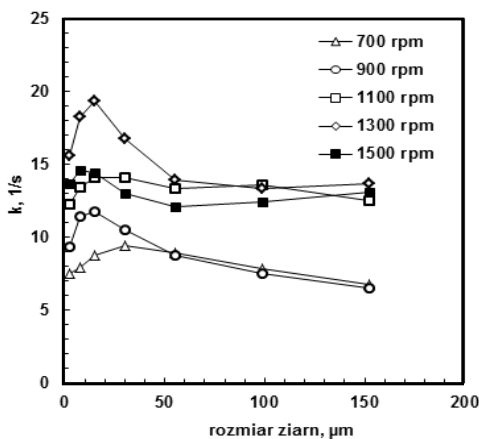
Materiały i metodyka

Rodzaj łupka oraz metodyka jego flotacji została szczegółowo opisana w pracy Bednarek i jej współpracowników (2020). Według autorów tej pracy łupek miedzionośny pochodził z Zakładu Górniczego Polkowice-Sieroszowice KGHM Polska Miedź S.A. Jako spieniacza użyto eteru butylo-tripropylenoglikolowego (C_4P_3). Jego stężenie w wodzie wynosiło 50 mg/dm^3 . Testy flotacyjne przeprowadzono w maszynie Denver typu D12 o pojemności komory $1,5 \text{ dm}^3$. Nadawa łupka wynosiła $51 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$.

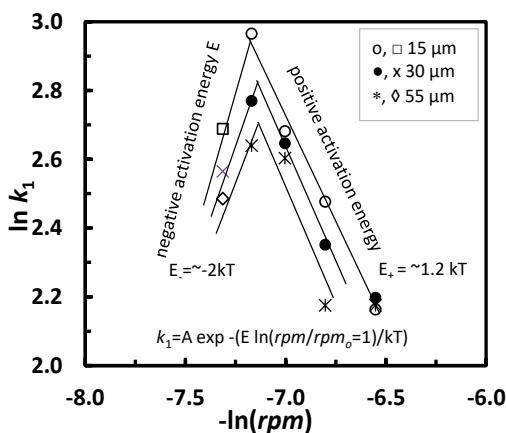
Wyniki i ich dyskusja

Na rysunku 1 zamieszczono reprodukcję wykresu, zaczerpniętego z pracy Bednarek i inni (2020), przedstawiającego wpływ wielkości ziarn łupka oraz intensywności mieszania na wyniki flotacji, podane w postaci stałej kinetycznej pierwszego rzędu.

Z rysunku 1 odczytano wartości stałej k_1 dla różnych rozmiarów ziarn flotowanego łupka i różnych prędkości obrotowych wirnika maszyny flotacyjnej. Następnie, w celu wykorzystania równania (2), sporządzono wykres zależności $\ln k_1$ od $-\ln rpm$ (rys. 2). Nachylenia prostych, którymi przybliżono punkty obliczeniowe, wskazują energie aktywacji flotacji, na której wyniki wpływało zmieniając szybkość mieszania zawiesiny flotacyjnej. Z oszacowania nachylenia prostych wykreślonych dla różnych rozmiarów ziarn, które są w przybliżeniu równoległe wynika, że wynoszą one około $1,2 \text{ kT}$ dla obszaru dodatniego wpływu mieszania na wyniki flotacji, to jest zakresu obrotów od 700 rpm do 1300 rpm oraz około 2 kT dla negatywnego wpływu mieszania na wyniki flotacji, czyli obrotów powyżej 1300 rpm . Dane te dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do $50 \text{ }\mu\text{m}$. Zatem obserwuje się bimodalny, gdyż najpierw dodatni a potem ujemny, wpływ mieszania na kinetykę flotacji. Z powodu ograniczonego zasobu danych wyznaczone energie aktywacji należy traktować jako przybliżone. Otrzymane wartości energii aktywacji wyrażone są w skali kT i są niezbyt wysokie, co oznacza łatwy wpływ mieszania na wyniki flotacji.



Rys. 1. Wpływ mieszania (oraz wielkości ziarn) na stałą kinetyczną pierwszego rzędu flotacji k_1 (na rysunku oznaczoną jako k) łupka miedzionośnego badanego w pracy Bednarek i innych (2020).
Reprodukcja za zgodą autorów

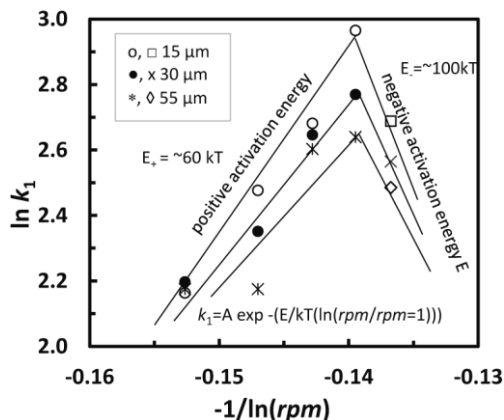


Rys. 2. Obliczanie energii aktywacji mieszania dla układu flotacyjnego składającego się z łupka oraz spieniacza

Taką samą procedurę przeprowadzono, wykorzystując równanie (4), co pokazano na rys. 3.

Tym razem z oszacowania nachylenia prostych wykreślonych dla różnych rozmiarów ziarn, które są w przybliżeniu równoległe wynika, że wynoszą one około 60 kT dla obszaru dodatniego wpływu mieszania na wyniki flotacji, to jest zakresu obrotów od 700 rpm do 1300 rpm oraz około 100 kT dla ujemnego wpływu mieszania na wyniki flotacji, czyli obrotów powyżej 1300 rpm. Dane te dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do 50 µm. Zatem tutaj także obserwuje się bimodalny, gdyż najpierw dodatni, a potem ujemny, wpływ mieszania na kinetykę flotacji. Otrzymane wartości energii aktywacji wyrażone są w skali kT i są dość wysokie, co sugeruje, że praktyczność równania Arrheniusa opisanego równaniem 4 jest mało prawdopodobne. Należy zwrócić uwagę, że oba równania zastosowano do danych pomiarowych, których zmiana zakresu

nie wynosi trzy rzędy, co zalecane jest w zależnościach logarytmicznych, ale tylko około dwukrotnie z 700 do 1300 rpm. Dlatego jednoznaczna konkluzja, które z równań (2) czy (4) jest prawdziwe, nie jest możliwa.



Rys. 3. Obliczanie energii aktywacji mieszania dla układu flotacyjnego, składającego się z łupka oraz spieniacza. Obliczenia z wykorzystaniem równania typu Arrheniusa, opisanego równaniem podanym w równaniu (4)

Podsumowanie

Odnotowano bimodalny (najpierw dodatni, potem ujemny) wpływ mieszania na kinetykę flotacji łupka, a wyznaczone energie aktywacji, stosując równanie Arrheniusa typu $k_1 = Ae^{-E \ln(rpm/rpm = 1)/(kT)}$, wynoszą około 1.2 kT dla obszaru pozytywnego, to jest w zakresie obrotów od 700 rpm do 1300 rpm, oraz około 2 kT dla wpływu negatywnego, czyli obrotów powyżej 1300 rpm. Dane te dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do 50 μm. Podobne obliczenia przeprowadzone z użyciem równania Arrheniusa typu $k_1 = Ae^{-E/(kT \ln(rpm/rpm = 1))}$ dają energie aktywacji około 60 kT dla obszaru pozytywnego, to jest w zakresie obrotów od 700 rpm do 1300 rpm, oraz około 100 kT dla wpływu negatywnego, czyli obrotów powyżej 1300 rpm. Dane te dotyczą ziarn o rozmiarach od 15 do 50 μm. Rozstrzygnięcie, które równanie Arrheniusa powinno być stosowane w przyszłości wymaga dalszych badań.

Literatura

- ARRHENIUS S.A., 1889. *Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte*, Z. Phys. Chem., 4, 96–116.
- BEDNAREK P., DRZYMAŁA J., KOWALCZUK P.B., 2021. *Wpływ prędkości mieszania na spieniaczową flotację ziarn łupka miedzionośnego o różnych rozmiarach*. W: *Łupek miedzionośny V*, T. Rajtaczak (red.), WGGG PWR, Wrocław, 36–43.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- DRZYMAŁA J., 2018. *Arrheniusan activation energy of separation for different parameters regulating the process*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 54(4), 1152–1158.