

# Krytyczne stężenie koalescencji potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego

Danuta Szyszka

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

---

## STRESZCZENIE

W pracy zestawiono wyznaczone w badaniach własnych i przez innych autorów wartości krytycznego stężenia koalescencji (CCC) dla potencjalnych spieniaczy do flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Otrzymane wartości CCC pozwalają na oszacowanie, w jakich zakresach stężeń danego odczynnika można poprowadzić optymalny proces flotacji.

---

## WPROWADZENIE

Łupek jest ważnym technologicznie składnikiem rudy z dużą zawartością metali, w tym miedzi, dochodzącą nawet do 10%. Ze względu na swoje właściwości (Kijewski i Leszczyński, 2010, Pactwa, 2012) stwarza on różnego rodzaju trudności podczas wzbogacania flotacyjnego. Łupek cechsztyński pochodzący z tego złoża, jak wykazały badania flotometryczne jest hydrofilny, ponieważ nie flotuje w wodzie destylowanej w celce Hallimonda (Drzymała i Bigosiński, 1995). W wielu pracach wykazano jednak, że ulega on flotacji po zastosowaniu wybranych spieniaczy (Szyszka i in., 2014a; Szyszka i in., 2014b; Szyszka i in., 2015; Kowalczuk i in., 2014; Witecki i in.). Znajomość wartości CCC pozwala tak dobrać stężenie danego odczynnika, aby proces flotacji był najbardziej optymalny. Wyniki to z faktu, że najczęściej flotacje w warunkach laboratoryjnych prowadzi się przy stężeniach bliskich CCC.

Wpływ spieniaczy na wielkość pęcherzyków oraz proces flotacji był analizowany przez wielu autorów (Zhang i inni, 2013; Cho i Laskowski, 2002a; Grau i Laskowski, 2005; Gupta i inni, 2007, Finch i inni, 2008). Spieniacze zmniejszają wielkość pęcherzyków i zapobiegają ich koalescencji (CCC) oraz stabilizują pianę. Środki powierzchniowo-czynne stosowane jako spieniacze flotacyjne charakteryzowane są przez wiele parametrów, wśród nich wymienić można krytyczne stężenie koalescencji (CCC) (Cho, Laskowski, 2002a 2002b; Laskowski i inni, 2003; Laskowski, 2004). Krytyczne stężenie koalescencji jest to minimalne stężenie speniacza, które skutecznie zapobiega łączeniu się pęcherzyków powietrza w czasie flotacji w komorze flotacyjnej. Ogólnie obserwuje się, że im większa masa molowa speniacza, tym niższa jest jego wartość CCC (Szyszka i inni, 2008). Szyszka (2014) i Kowalczuk (2013) wykazali, że istnieje silna korelacja pomiędzy CCC a masą molową i równowagą hydrofilowo-lipofilową.

Istnieją także inne wskaźniki jakości pian flotacyjnych, w tym dynamiczny wskaźnik pienienia DFI (Malysa i inni, 1978; Czarnecki i inni, 1982), (prędkość przenoszenia wody do piany przy 25% zawartości gazu w pianie  $J_{v, eg=25\%}$  (Moyo i inni, 2007) oraz maksymalne wyniesienie mechaniczne drobnych ziarn do piany  $\epsilon_{max}$  (Szyszka, 2007). Wstępne badania tych wskaźników sugerują że, z wyjątkiem DFI, są one do siebie podobne (Szyszka i inni, 2008).

Należy dodać, że według Drzymały (2016, dane niepublikowane) wskaźnik DFI staje się podobny do innych wskaźników działania spieniaczy, jeżeli się go stosuje w formie  $1/DFI$ .

Niniejszy artykuł zawiera zestawienie wyznaczonych wartości krytycznego stężenia koalescencji CCC wybranych związków chemicznych, które były badane w wielu pracach badawczych, w tym te, które były opisane w monografii Łupek miedzionośny jako potencjalne spieniacze flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

## METODYKA BADAŃ

Badania pomiaru krytycznego stężenia koalescencji prowadzono w celce flotacyjnej o pojemności  $89 \text{ cm}^3$ . Powietrze do celki było tłoczone przez dwie cienkie kapilary zamocowane sztywno na metalowej płycie za pomocą pompki perystaltycznej. Przepływ powietrza wynosił  $5 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Pomiary prowadzono po ustaleniu się stanu równowagi w analizowanym układzie. Proces powstawania pęcherzyków powietrza fotografowano za pomocą aparatu cyfrowego NICON D5000 o matrycy 12,5 mln pikseli wraz z obiektywem NIKKOR AF-S o rozdzielczości  $2144 \times 1424$  (JPEG). Podczas analizy obrazów oraz pomiarów średnic pęcherzyków powietrza w badanym stężeniu wybierano najlepsze jakościowo zdjęcia. Technika pomiaru wielkości pęcherzyków została szczegółowo przedstawiona w pracy Szyszki (Szyszka, 2006; 2013; 2014).

W pracy wyznaczono wartości CCC dla wodnych roztworów takich związków chemicznych jak eter etylowy glikolu dwuetylenowego ( $\text{C}_2\text{E}_2$ ), sulfolan, pirydyna, siarczan dodecylosodowy (SDS), Brij 58P ( $\text{C}_{16}\text{E}_{20}$ ), alkohol dwuacetonowy z tlenkiem mezytylu (ADTM), eter butylowy glikolu dwuetylenowego ( $\text{C}_4\text{E}_2$ ), n-oktanol, ftalan dibutyłu (FD), 4-Metylo-2-pentanol (metyloizobutylokarbinol) MIBC, p-Cresol, acetal,  $\alpha$ -terpineol, chlorowodorek metyloaminy, etyloamina, chlorowodorek propyloaminy, butyloamina, heksyloamina, chlorek amonu, chlorek sodu, chlorek potasu, siarczan sodu. Zestawienie wszystkich parametrów zastosowanych do badań CCC związków przedstawia tabela 1.

## WYNIKI I DISKUSJA BADAŃ

Zjawisko koalescencji pęcherzyków powietrza dla w badanych roztworach spieniaczy mierzono w komorze flotacyjnej. Otrzymane średnice pęcherzyków powietrza przy badanych stężeniach przeliczono na średnią średnicę Sautera, a następnie wykreślono krzywe, które posłużyły do wyznaczenia wartości krytycznego stężenia koalescencji metodą aproksymacji (CCC). Wyznaczone wartości krytycznego stężenia koalescencji (CCC) dla wybranych i przetestowanych reagentów chemicznych przedstawiono w tabeli 1. Tabela 1 zawiera oprócz wartości CCC zmierzonych także wartości CCC ( $\text{CCC}_{95}$ ) przytoczone z danych literaturowych (Zhang i inni, 2012).

W procesie technologicznym, gdzie spieniacze stosowane są na dużą skalę, ilość stosowanego odczynnika ma ogromne znaczenie. Ważne jest, aby stosowany we flotacji odczynnik spieniający, przy zastosowaniu jak najmniejszej ilości, pozwalał na uzyskanie założonych uzysków.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niniejszy artykuł przedstawia wyznaczone oraz literaturowe wartości krytycznego stężenia koalescencji CCC wybranych związków chemicznych, które były badane w wielu pracach jako potencjalne spieniacze flotacji łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

Znajomość wartości CCC pozwala tak dobrać stężenie danego odczynnika aby proces flotacji był najbardziej optymalny.

Podsumowując przedstawione wartości krytycznego stężenia koalescencji poszerzają bibliotekę danych w celu charakteryzowania związków chemicznych jako potencjalne spieniacze flotacji łupka miedzionośnego.

Tabela 1.

Wartości CCC wyznaczone eksperymentalnie w tej pracy oraz literaturowe (<sup>2</sup>Duchnowska i inni., 2014; <sup>1</sup>Zhang i inni (2012) (CCC<sub>95</sub>)

Lp.	Rodzina związków	Nazwa	Wzór sumaryczny	Mg/mol	CCC mmol/dm <sup>3</sup>				
1.	Acetale	acetal dwuetylowy aldehydu octowego (dwuetyloksy-1,1-etan, acetal)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	132,00	184,7 <sup>2</sup>				
2.	Alkohole alifatyczne	metyloizobutylokarbinol MIBC	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102,17	0,11 <sup>2</sup>				
3.		1-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60	3,933 <sup>1</sup>				
4.		2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60	5,117 <sup>1</sup>				
5.		1-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74	0,851 <sup>1</sup>				
6.		2-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74	1,041 <sup>1</sup>				
7.		1-pentanol (alkohol amylowy)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	88,15	0,284 <sup>1</sup> 0,153				
8.		2-pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	88,15	0,341 <sup>1</sup>				
9.		3-pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	88,15	0,466 <sup>1</sup>				
10.		1-hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	102,17	0,108 <sup>1</sup>				
11.		2-hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	102,17	0,108 <sup>1</sup>				
12.		3-hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	102,17	0,127 <sup>1</sup>				
13.		1-heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	116,2	0,069 <sup>1</sup>				
14.		2-heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	116,2	0,078 <sup>1</sup>				
15.		1-octanol	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	130,23	0,042 <sup>2</sup>				
16.		2-octanol	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	130,23	0,062 <sup>1</sup>				
17.	Alkohole cykliczne	alfa-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,00	0,16 <sup>1</sup>				
18.	Etery alkilowe glikolu polietylenowego	Nasfroth	Eter butylowy glikolu etylenowego	C <sub>4</sub> E <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	118,17	147,25 <sup>2</sup>	1,190	0,12 <sup>2</sup>
19.			Eter butylowy glikolu dwuetylenowego	C <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	162,23		0,84	
20.			Eter butylowy glikolu trójetylenowego	C <sub>4</sub> E <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	206,28		0,540	
21.		Corflot	Eter butylowy glikolu dwuetylenowego	C <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	162,23	170,23 <sup>2</sup>	0,84	0,33 <sup>2</sup>
22.			Eter etylowy glikolu trójetylenowego	C <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	178,23		-	
23.			Eter etylowy glikolu dwuetylenowego	C <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	134,17		0,58 <sup>2</sup>	
24.			Eter polietylenowy glikolu heksadecylowego Brij 58P	C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>113</sub> O <sub>21</sub>	1124		0,027 <sup>2</sup>	

Tabela 1. ciąg dalszy

25.	Etery alkilowe glikolu polipropylenowego	Eter metylowy glikolu propylenowego	C <sub>1</sub> P <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	0,489 <sup>1</sup> 0,520
26.		Eter propylowy glikolu propylenowego	C <sub>3</sub> P <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	118	0,246 <sup>1</sup>
27.		Eter butylowy glikolu propylenowego	C <sub>4</sub> P <sub>1</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	132	0,159 <sup>1</sup>
28.		Eter metylowy glikolu dwupropylenowego	C <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	148	0,176 <sup>1</sup> 0,170
29.		Eter propylowy glikolu dwupropylenowego	C <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	176	0,091 <sup>1</sup>
30.		Eter butylowy glikolu dwupropylenowego	C <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	190	0,063 <sup>1</sup>
31.		Eter metylowy glikolu trójpropylenowego	C <sub>1</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	206	0,073 <sup>1</sup>
32.		Eter propylowy glikolu trójpropylenowego	C <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	234	0,047 <sup>1</sup>
33.		Eter butylowy glikolu trójpropylenowego	C <sub>4</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	248	0,028 <sup>1</sup>
34.	Fenole	krezol		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	8,51 <sup>2</sup>
35.	Ftalany	ftalan dibutyłu		C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278,34	0,01 <sup>2</sup>
36.	Sole sulfonianów alkilowych	dodecylosulfonian sodu, R-SO <sub>3</sub> Na		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	288,37	0,24 <sup>2</sup>
37.	Węglowodory siarkowe	sulfolan		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	120,17	13,37 <sup>2</sup>
38.	Tlenek mezytylu w mieszaninie z alkoholem dwuacetonowym	ADTM		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	114,36	0,79 <sup>2</sup>
39.	Aminy	chlorowodorek metyloaminy		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl	67,56	-
40.		Etyloamina		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	45,08	553,01
41.		chlorowodorek propyloaminy		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl	95,61	268,58
42.		butyloamina		C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	73,14	30,29
43.		chlorowodorek heksyloaminy		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl	137,65	1
44.	Aminy aromatyczne	pirydyna		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79,10	12,00 <sup>2</sup>
45.	Sole	chlerek sodu		NaCl	58,44	300
46.		chlerek potasu		KCl	74,56	160
47.		chlerek amonu		NH <sub>4</sub> Cl	53,49	240
48.		siarczan sodu		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	110

## PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S 50167.

## LITERATURA

- CHO Y. S., LASKOWSKI J. S., 2002a. *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*. Int. J. Miner. Process. 2002, 64, 69 – 80.
- CHO Y.S., LASKOWSKI J. S., 2002b. *Bubble coalescence and its effect on bubble size and foam stability*, Canadian J. Chem. Eng. Vol. 80, 299–305.
- CZARNECKI, J., MAŁYSA, K., POMIANOWSKI, A., 1982. *Dynamic Frothability Index*, J. Coll. Interface Sci. Vol. 86, pp. 570-572.

- DRZYMAŁA J., BIGOŚIŃSKI J., 1995. *Collectorless flotation of sulfides occurring in the Fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26(1), 63-73.
- DUCHNOWSKA M., ŁUSZCZKIEWICZ A., DRZYMAŁA J., KONOPACKA Ż., KOWALCZUK P., BAKALARZ A., FOSZCZ D., SZYSZKA D., KARWOWSKI P., *Opracowanie technologii wydzielenia węgla organicznego na etapie flotacji wstępnej*. Raport Nr I-11/2014/S-21, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, listopad 2014
- FINCH J. A., NESSET J., ACUNA C., 2008. *Role of frother on bubble production and behaviour in flotation*. Miner. Eng., 21, 949 – 957.
- GRAU, R., LASKOWSKI J. S., HEISKANEN, K., 2005. *Effect of Frothers on Bubble Size*, Int. J. Mineral Process, pp. 225-233.
- GUPTA A. K., BANERJEE P. K., MISHRA A., SATISH P., PRADIP. 2007. *Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation*. Int. J. Miner. Process. 82, 126 – 137.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010, *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe IGSMIE PAN nr 79, s. 131-146.
- KOWALCZUK P.B., 2013. *Determination of critical coalescence concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers*. Ind. Eng. Chem. Res., 52(33), 11752–11757
- 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.
- LASKOWSKI J. S., 2004. *Testing flotation frothers*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 13–22.
- LASKOWSKI J.S., TLHONE T., WILLIAMS P., DING K., 2003. *Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers*. Int. J. Miner. Process. 72, 289–299.
- MALYSA, K., CZUBAK-PAWLIKOWSKA, J., POMIANOWSKI, A., 1978. *Frothing Properties of Solutions and Their Influence on the Floatability*, Proc. 7th Int. Congress Surface Actives Substances, Moscow, Vol. 3, pp.513-520.
- MOYO P., GOMEZ C. O., FINCH J. A., 2007. *Characterizing frothers using water carrying rate*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 46, No 3, pp. 215-220.
- PACEK A.W., MAN C.C., NIENOW A. W., 1998. *On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel*. Chemical Engineering Science, 53,11, 2005-2011.
- PACTWA K., 2012. *Geomorfologiczne i geochemiczne uwarunkowania mineralizacji złoża LGOM*. Przegląd Górniczy, T.68, nr 3, s.158-163
- SZYSZKA D., DRZYMAŁA J., LUCZYŃSKI J., WILK K.A., PATKOWSKI J., 2006. *Concentration of  $\alpha$ -terpineol and (2-dodecanoyloxyethyl)trimethylammonium bromide required for prevention of air bubble coalescence in aqueous solutions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing , 40, 53-59.
- SZYSZKA D., 2007. *Mechaniczna flotacja hydrofilnych ziarn kwarcu w obecności spieniacza*, Górnictwo i Geologia, r. 31, z. 4, 81-88.
- SZYSZKA D, DRZYMAŁA J., MIELCZARSKI E, MIELCZARSKI J., 2008. *Entrainment of quartz in flotation tests with frothers*, W: Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, IMPC 2008, Beijing, China, 24-28 September 2008 / ed. By Wang Dian Duo [i in.]. Beijing : Science Press, cop. 2008. S. 1068-1073.
- SZYSZKA, D., 2013. *Critical Coalescence Concentration (CCC) as a parameter for evaluation of selected quaternary ammonium compounds*. Mining Science, 20.
- SZYSZKA, D., SZCZEPAŃSKI W., 2015. *Contact angle of copper-bearing shales using the sessile drop and captive bubble methods in the presence of selected frothers*. Mining Science, 22.
- SZYSZKA, D., 2014. *Critical Coalescence Concentration (CCC) for surfactants in aqueous solutions*, Proceedings of International Mineral Processing Congress, IMPC 2014, October 20-24, Santiago, Chile.
- SZYSZKA, D., SIWIAK, M., KOWALCZUK, P.B., 2014a. *Kinetyka flotacji łupka miedzionośnego za pomocą eteru butylo-trójpropylenoglikolowego (C4P3)*, w: Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, s. 65-69.

- SZYSZKA D., PAZIK P., ZWIERZCHOWSKA A., 2014b. *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności eterów butylowo-etylenoglikolowego i butylowo-dwuetylenoglikolowego*, w: Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 103-106.
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZUK P. B., 2014. Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy, Łupek miedzionośny, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 83-90.
- ZHANG W., NESSET J.E., RAO, R., FINCH, J.A., 2012. *Concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship*. Minerals 2, 208–227.
- ZHANG W., NESSET J.E., RAO R., FINCH J.A., 2013. *Characterizing Frothers through Critical Coalescence Concentration (CCC)95-Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) Relationship*, Minerals, vol. 2, pp.208-227.