

Jerzy Sablik
Bolesław Czerw
GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICWA
KATOWICE

WSPÓLZALEŻNOŚĆ MIĘDZY SZEROKOŚCIĄ
STREFY WZBRONIONEJ A FLOTOWALNOŚCIĄ
WĘGLA KAMIENNEGO

1. Wstęp

Flotacja jako jedyny przemysłowy proces wzbogacania najdrobniejszych ziarn węgla koksującego nabiera coraz większego znaczenia. Wiąże się to z jednej strony z mechanizacją urabiania i transportu węgla w następstwie czego coraz większa część urobku należy do klas ziarnowych najdrobniejszych, z drugiej z postępem technologii flotacji. U podstaw procesu flotacji leży szereg zjawisk fizykochemicznych zachodzących na granicy faz i umożliwiających wytworzenie zespołu pęcherzyk powietrza-ziarno minerału użytecznego lub zespołu zaglomeryzowanego. Prawdopodobieństwo powstania agregatu ziarno-pęcherzyk powietrza zależy między innymi od stanu powierzchni węgla i od jego energetycznej struktury.

Własności powierzchniowe węgla badano dotychczas przez pomiar granicznego kąta zwilżania [1,2,3,4] oznaczanie potencjału elektrokinetycznego "zeta" [5] badania adsorpcji [6] i wpływu adsorbowanych czynników na własności powierzchniowe. J. Laskowski i współpracownicy [7, 8] zaproponowali metodę flotacji solnej do badań i określania niektórych własności powierzchniowych węgla.

W ostatnim czasie dla lepszego poznania własności powierzchniowych wzbogacanych minerałów zastosowano metody fizyki ciała stałego. Zjawisko paramagnetycznego rezonansu elektronowego [9] umożliwiło poznanie wpływu wtrąceń paramagnetycznych na własności flotacyjne węgla. Podjęto próby wyjaśnienia tą metodą natury rodników węgla i ich roli w procesie tworzenia agregatu pęcherzyk-ziarno.

Z punktu widzenia potrzeb flotacji metody parametrycznego rezonansu elektronowego i magnetycznego rezonansu jądrowego można wykorzystać do:

- badania charakteru wtrąceń w minerałach,
- badania sorpcji jonów paramagnetycznych z roztworu przez różne minerały,
- identyfikacji rodników powstających np. przy napromieniowaniu promieniotwórczym jonizującym,
- badanie natury defektów krystalicznej siatki minerałów,
- badanie zmian hydrofobowości minerałów potraktowanych odczynnikami flotacyjnymi.

Również obiecujące wydaje się zastosowanie spektroskopii podczerwieni, luminescencji i innych metod, jednak możliwość ich pełnego wykorzystania zależy od postępu badań podstawowych szczególnie opracowania przydatnych w omawianej dziedzinie technik badawczych.

Wychodząc z założenia, że większość flotowanych minerałów należy do klasy półprzewodników można wnioskować o istnieniu związku między własnościami flotacyjnymi a pewnymi własnościami charakteryzującymi minerał - półprzewodnik. W wyniku szerokich badań kilkunastu minerałów [10] stwierdzono korelację między koncentracją wakansów elektronowych, a aktywnością absorpcyjną powierzchni tych minerałów w stosunku do anionowego odczynnika-kolektora. W ogólnym przypadku adsorpcyjna aktywność minerału - półprzewodnika wyraża się równaniem

$$r = f\left(\frac{n_e}{n_p}\right)$$

gdzie:

n_e i n_p - odpowiednio koncentracja elektronów i dziur.

Badano również wpływ ładunku powierzchniowego minerałów siarczkowych na adsorpcję odczynników-kolektorów. Rezultaty tych badań wskazują na ekstremalną zależność między ładunkiem powierzchniowym a adsorpcją odczynnika. Tendencje do wyjaśnienia niektórych zagadnień flotacji w oparciu o metody fizyki ciała stałego znalazły wyraz w pracach przedstawionych na IX Międzynarodowym Kongresie Przeróbki Kopalni w Pradze. W referacie M. Carta i inn. [12] stwierdzono istnienie realcji między zjawiskami powierzchniowymi a strukturą energetyczną powierzchni cząstek minerałów. Wyniki tej pracy wskazują na mocną korelację między położeniem poziomu Fermiego a elektryzacją kontaktową oraz umożliwiają stwierdzenie odwrotnej proporcjonalności między adsorpcją kolektorów anionowych a energią poziomu Fermiego.

Doceniając znaczenie nowoczesnych metod w poznaniu zjawisk leżących u podstaw procesów technologicznych podjęto badania węgla metodami fizyki ciała stałego.

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań nad współzależnością między szerokością strefy wzbronionej węgla a ich flotowalnością.

2. Przedmiot i metody badań

Badaniami objęto węgle typów od 31 do 35 przy czym każdy typ węgla reprezentowany był przez próbki z dwu różnych kopalni (tabl. 1). Próbki węgla zostały zmielone i rozfrakcjonowane na trzy klasy ziarnowe 0,1-0,2; 0,2-0,3; 0,3-0,5 mm lub dwie klasy ziarnowe 0,1-0,5; 0,0-0,5 mm (węgiel typ 31). Wykonano także oznaczenia zawartości wilgoci i części lotnych oraz porowatości metodą porozymetru rtęciowego (tabl.1).

Tablica 1

Niektóre własności fizyczne różnych typów węgla

Nazwa kopalni	Typ węgla	Zawartość wilgoci, %	Zawartość części lotnych, %	Porowatość, %	Gęstość pozorną g/cm ³	Gęstość rzeczywista g/cm ³
Jastrzębie	35	1,10	24,46	6,88	1,338	1,438
Gliwice	35	0,55	18,08	0,69	1,293	1,302
Anna	34	1,52	31,16	0,64	1,394	1,403
Marcel	34	1,79	29,39	6,46	1,215	1,299
Polska	33	1,71	29,59	12,13	1,158	1,318
Matylda	33	2,29	33,01	8,81	1,233	1,354
Gottwald	32	3,10	31,76	18,53	1,209	1,484
Katowice	32	3,51	31,16	8,09	1,225	1,332
Milowice	31	8,51	30,15	-	-	-
Sosnowiec	31	8,21	28,74	-	-	-

Flotacyjna charakterystyka oraz szerokość strefy
wzbronionej różnych typów węgla

Tablica 2

Nazwa kopalni	Typ węgla	Uziarnienie	r_K , %	A_K , %	A_N , %	A_O , %	E_B , %	E_{ev}
Jastrzębie	35	0,5 - 0,2	90,00	4,52	7,01	32,19	93,08	0,322
		0,3 - 0,2	85,30	7,39	12,16	39,55	90,73	0,359
		0,2 - 0,1	91,40	4,59	6,43	25,92	93,22	0,368
Gliwice	35	0,5 - 0,3	82,20	6,29	14,48	52,29	91,57	0,375
		0,3 - 0,2	88,20	8,49	13,51	52,64	94,74	0,353
		0,2 - 0,1	93,70	9,49	11,41	38,25	95,91	0,350
Anna	34	0,5 - 0,3	95,90	3,94	5,47	45,13	97,81	0,371
		0,3 - 0,2	96,50	3,97	5,25	40,40	98,14	0,381
		0,2 - 0,1	93,60	4,48	6,15	31,89	95,47	0,359
Marcel	34	0,5 - 0,3	77,50	3,50	14,85	55,53	88,48	0,358
		0,3 - 0,2	81,20	3,60	14,00	59,83	93,08	0,368
		0,2 - 0,1	77,90	5,09	13,79	44,93	87,40	0,305
Polska	33	0,5 - 0,3	69,50	1,78	13,88	41,44	81,28	0,377
		0,3 - 0,2	87,40	3,13	13,10	82,22	99,49	0,350
		0,2 - 0,1	78,20	3,90	13,19	46,51	88,29	0,380
Matylda	33	0,5 - 0,3	96,50	2,31	2,64	11,71	96,88	0,352
		0,3 - 0,2	93,10	1,61	2,72	17,68	94,38	0,340
		0,2 - 0,1	92,26	1,98	3,36	11,50	93,08	0,361
Gottwald	32	0,5 - 0,3	48,50	2,98	8,22	13,73	51,79	0,441
		0,3 - 0,2	54,60	3,32	7,63	18,22	57,62	0,421
		0,2 - 0,1	57,20	3,56	7,05	11,82	59,49	0,430
Katowice	32	0,5 - 0,3	71,90	1,78	6,80	19,43	76,13	0,429
		0,3 - 0,2	79,70	2,10	7,08	26,65	84,77	0,486
		0,2 - 0,1	65,70	2,54	8,46	19,80	70,77	0,487
Sosnowiec	31	0,5 - 0,1	18,80	12,28	16,70	16,78	6,96	0,560
		0,5 - 0,0	17,80	8,88	14,85	16,01	18,87	0,555
Miłowice	31	0,5 - 0,1	21,60	3,74	7,16	8,55	22,54	0,554
		0,5 - 0,0	19,50	14,10	13,22	12,89	19,26	0,554

Podstawowe dane o flotowalności badanych próbek uzyskano stosując metodę flotacji bezpianowej w rurce Halimonda [4]. Badane próbki o masie 2 g moczono w wodzie destylowanej, następnie dodawano odczynnik w ilości 0,3 G/kg i wprowadzano do aparatu Halimonda. Aparat dopełniano do odpowiedniego poziomu wodą a następnie przez okres 2 min wprowadzano powietrze pod ciśnieniem 330 mbar o natężeniu 20 cm³/min. Koncentraty i odpady suszono i określano ich wychód oraz zapopielenie. Każde doświadczenie powtarzano 5-ciokrotnie. Średnie wyniki tych badań zestawiono w tablicy 2. Należy jeszcze dodać, że odczynnik, olej napędowy, podawano w postaci zemulogwanej emulgatorem chemicznym NW (poliglikole produkcji Z.Ch. Rokita Brzeg Dolny). Emulgator stanowił 4% odczynnika. Tylko mocno rozcieńczona emulsja umożliwiała dodawanie właściwych porcji w omawianej metodzie flotacji.

W tablicy 2 zestawiono następujące oznaczenia:

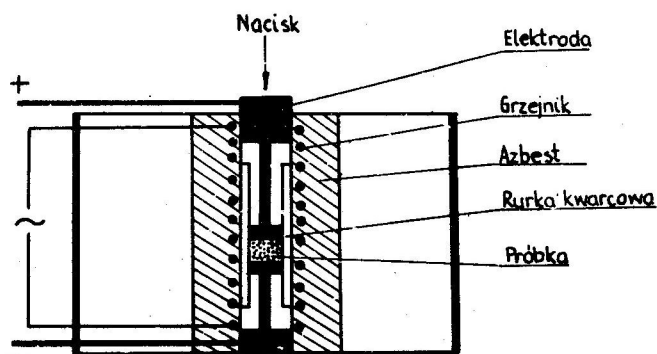
- γ_K - wychód koncentratu
- A_K - zawartość popiołu w koncentracie
- A_N - zawartość popiołu w nadawie
- A_O - zawartość popiołu w odpadach
- ξ_B - uzysk substancji palnej

W celu wyznaczenia szerokości strefy wzbronionej badano zmiany przewodnictwa właściwego węgla ze wzrostem temperatury. Zależność przewodnictwa elektrycznego półprzewodników od temperatury wyraża się następującym wzorem [10].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{2kT}}$$

gdzie:

- E - szerokość strefy wzbronionej
- k - stała Boltzmanna



Rys. 1. Schemat aparatury zastosowanej do pomiaru przewodnictwa węgla jako funkcji temperatury

Logarytmując powyższe wyrażenie otrzymujemy

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - 0,4343 \frac{E}{2k} \cdot \frac{1}{T}$$

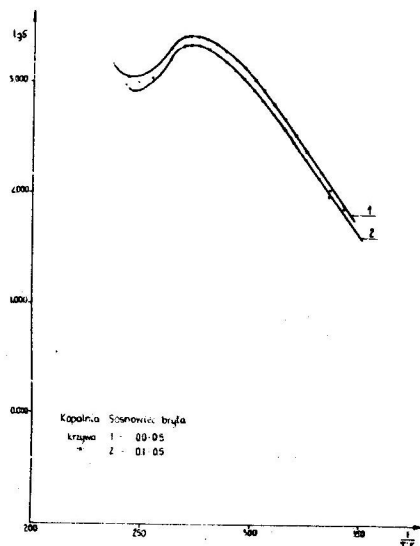
Z wykresu tego równania we współrzędnych $\left[\lg \sigma, \frac{1}{T} \right]$ można obliczyć wielkość $0,4343 \frac{E}{2k}$ a następnie E .

$$\frac{\Delta \lg \sigma}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{0,4343 E}{2 k}$$

Po przekształceniach i wstawieniu wartości liczbowej stałej Boltzmana otrzymujemy ostateczny wzór na wartość strefy wzbornionej

$$E = \frac{\Delta \lg \sigma}{5038 \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

Aparatura do pomiaru przewodnictwa (rys. 1) składa się z wykonanej we własnym zakresie komórki pomiarowej wraz z urządzeniem zasilacza wysokiego napięcia Z.W. N-2,5 kV, nanoamperomierza lampowego typ 201 oraz miliwoltomierza wycechowanego w $^{\circ}\text{C}$ służącego do odczytu wskazań temperatury. Komórkę pomiarową wykonano z rurki kwarcowej o średnicy 8 mm. Rurkę ogrzano przy pomocy specjalnego urządzenia zapewniającego równomierny przyrost temperatury z czasem. Węgiel w postaci proszku o określonym uziarnieniu w ilości 0,5g wsypywano do komórki pomiarowej, a następnie zgniatano przy pomocy



Rys. 2. Wykres zależności $\log \sigma = f \left(\frac{1}{T} \right)$ dla jednego z badanych przypadków

tłoczków, które pełniły jednocześnie role elektrod. Przez jeden z tłoczków przeprowadzono termoparę, służącą do pomiaru temperatury wewnątrz próbki. Pomiar polegał na równoczesnym odczycie temperatury i natężenia prądu płynącego przez próbkę przy napięciu stałym 300 V. Dane te nanoszono na wykres (rys. 2) i w oparciu o parametry odcinka prostoliniowego w zakresie temperatur od 20°C do 120°C wyznaczono strefę wzbronioną. Wyniki średnie z trzech pomiarów strefy wzbronionej E [eV] dla badanych węgli podano w ostatniej kolumnie tablicy 2.

3. Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki badań opracowano matematycznie na maszynie cyfrowej "Odra 1204" w Laboratorium Maszyn Cyfrowych GIG. W tablicy 3 podano równania regresji oraz współczynniki korelacji między szerokością strefy wzbronionej E , a wychodem τ_K i szerokością strefy wzbronionej E , a uzyskiem substan-

Tablica 3

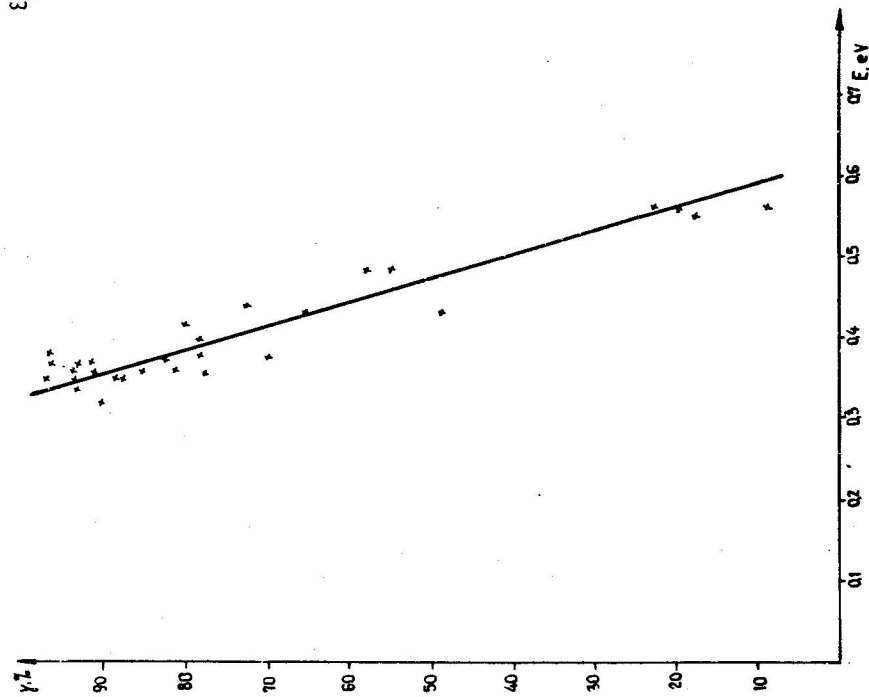
Wyniki matematycznego opracowania zależności

$$E = f(\tau_K) \text{ oraz } E = f(\varepsilon_B)$$

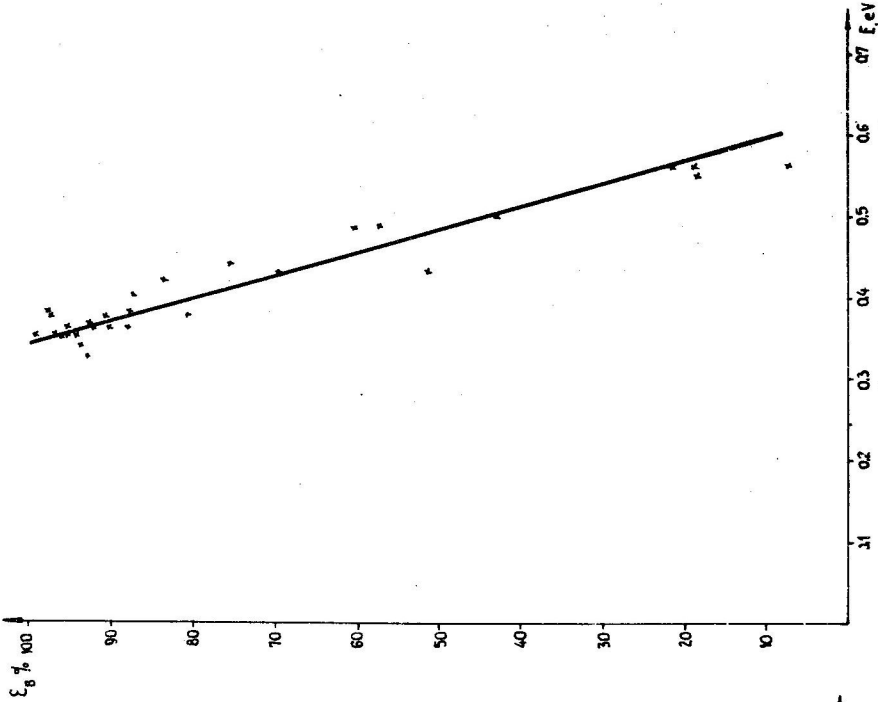
Lp.	Zależność	Wartość średnia		Współczynnik korelacji	Równanie regresji	Średnie odchylenie kwadratowe
		E	τ_K lub ε_B			
1	$E = f(\tau_K)$	0,409	71,99	-0,946	$E=209-335\tau_K$	8,35
2	$E = f(\varepsilon_B)$	0,409	76,463	-0,958	$E=223-359\varepsilon_B$	7,86

cji palnej ε_B . W tablicy 3 podano również średnie odchylenie kwadratowe zmiennej niezależnej. Na rys. 3 i 4 przedstawiono graficznie równanie regresji dla (E, τ_K) i (E, ε_B) . Na wykresach oznaczono krzyżykami punkty doświadczalne. Szerokość strefy wzbronionej okazuje się interesującym parametrem węgla, charakteryzującym jego własności flotacyjne. Szerokość strefy wzbronionej dla węgla nie poddanych obróbce cieplnej podobnie jak flotowalność zależy w pewnym stopniu od typu węgla i dla węgla energetycznych jest najwyższa.

Znajomość zależności między szerokością strefy wzbronionej, a własnościami flotacyjnymi węgla scharakteryzowanymi przez uzysk substancji palnej i wychód koncentratu może inspirować nowe i nowoczesne rozwiązania technologiczne. Istnieje bowiem możliwość zmiany wartości szerokości strefy wzbronionej minerałów poprzez oddziaływanie chemiczne lub fizyczne na ich powierzchnię, a więc możliwość zmiany ich flotowalności. Dalsze badania wyjaśnią przydatność takich metod w praktyce.



Rys. 3. Wykres zależności wychodu koncentratu od szerokości strefy wzbronionej dla węgla różnych typów (krzyżykami zaznaczono wartości doświadczalne)



Rys. 4. Wykres zależności uzysku substancji palnej od szerokości strefy wzbronionej dla węgla różnych typów (krzyżykami zaznaczono wartości doświadczalne)

LITERATURA

- ¹Klassen W.J. Flotacja węgla, 1968, Katowice, "Śląsk".
- ²Gaudin A.M. Flotacja, 1968, Katowice, "Śląsk".
- ³Laskowski J. Wlijanie powierzchniowych svojstv uglej na ich flotiruemnost. D-22. VIII. Międzyn. Kongr. Przer. Mech. Kopaln, Leningrad 1968.
- ⁴Laskowski J. Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopaln, 1969, Katowice "Śląsk".
- ⁵Aplan F., Fuerstenau D.W. Principels of Nonmetallie Mineral Flotation. Froth Flotation -50-th Anniversary Volume, New York 1962, Publ. by Amer. Inst. Min. Metall and Petrol. Eng.s. 170-215
- ⁶Dockal M. Issledovanie kinetyki povierchnostnoaktyvnyh vieszczestv na ugle. VIII Międzyn. Kongr. Przer. Mech. Kop., Leningrad 1968.
- ⁷Laskowski J. Solna flotacja w świetle kryteriów koagulacji koloidów liofobowych. Chemia stosowana 1966. (117) s.65.
- ⁸Iskra J., Laskowski J. New Possibilities for Investigating Airoxidation of coal Surfaces at Low Temperatures. Fuel 1967, t.46.nr 1.
- ⁹Sołozenkin D.M., Zitomirskij A.M. Zastosowanie metod magnetycznej radio-spektroskopii do badania niektórych procesów teorii flotacji. Fiz.-tech. probl. rozrobotki poleznych izkopajemych. 1968 Nr 2, 72-79.
- ¹⁰Płaksin J.N., Szafajew D.Sz., Czanturia W.A. Wzaimosviaz energetičeskogo stroienia kristačov mineračov z ich flotacjonnymi svojstvami. VIII Międzyn. Kongr. Przer. Mech. Kopaln, Leningrad 1968.
- ¹¹Mitrofanow S.J., Ryskin M.J. Elektrochīmicheskie svojstva mineralov i adsorpcja reagentov-sobiraleli. VIII Międzyn.Kong. Przeróbki Mech. Kopaln, Leningrad 1969 r.
- ¹²Carta M., Ciccu R., Del Fa C., Ferrara G., Ghiani M., Massacci P. The Influence of the Surface Energy Structure of Minerals on electric Separation and Flotation. IX Int. Min. Proc. Cong., Praga 1970 r.