

Krzysztof WIERZCHOWSKI*

WPLYW WYBRANYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA ENERGIĘ POWIERZCHNIOWĄ PIRYTU

Przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych odczynników używanych do flotacji węgla na energię powierzchniową pirytu z KWK Jaworzno. Stwierdzono, że wszystkie odczynniki zmieniają właściwości powierzchniowe pirytu, a wielkość zmiany zależy od rodzaju odczynnika. Odczynniki o składzie zbliżonym do składu używanego do flotacji węgla niskometamorfizowanych, zmniejszają energię powierzchniową pirytu do wielkości mniejszych niż energię powierzchniową węgla.

WSTĘP

Część kierowanych aktualnie do utylizacji węgla energetycznych zawiera znaczne ilości siarki, którą można usunąć na drodze przeróbki mechanicznej. W nowo projektowanych i budowanych zakładach przerobczych przewiduje się odsiarczanie i całkowite wzbogacanie mialów węglowych oraz częściowo także mułów.

W opracowywanych projektach koncepcyjnych zakładów przerobczych przewiduje się wzbogacanie klas ziarnowych $-0,5$ mm w hydrocyklonach wzbogacających lub klasyfikujących, separatorach spiralnych lub metodą flotacji (Drogoń 1993, 1993a, 1992). Metodami grawitacyjnymi w zadowalającym stopniu można odsiarczać mialy węglowe, lecz sprawność tych metod dla ziarn $-0,3$ mm jest niedostateczna (Drogoń 1992). Metoda flotacji umożliwia selektywne wzbogacanie mułów węgla energetycznych, lecz jest mało skuteczna, jeśli chodzi o zmniejszenie zawartości siarki pirytowej. Ziarna pirytu, nawet gdy są dostatecznie rozluźwane, przechodzą do koncentratu węglowego. Zagadnienie selektywnego odsiarczania mułów węglowych metodą flotacji nie zostało dotychczas rozwiązane, a proponowane metody nie znalazły zastosowania przemysłowego, ze względu na małą efektywność technologiczno-ekonomiczną (Mishra 1987).

Flotacyjnie można oddzielić piryt od węgla następująco:

- na drodze flotacji wielostopniowej, z wykorzystaniem różnic w kinetyce flotacji węgla i pirytu
- metodą odwróconej flotacji
- na drodze flotacji węgla z jednoczesną depresją pirytu.

Największe potencjalne możliwości zastosowania ma metoda flotacji węgla z jednoczesną depresją pirytu. Do depresji pirytu próbowano zastosować elektrolity

*Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarków 1, 40-951 Katowice.

nieorganiczne, takie jak: siarczek sodu, dwuchromian potasu, nadmanganian potasu, siarczan żelazawo-żelazowy, chlorki glinu i żelaza, a także wapno, przy jednoczesnej kontroli pH środowiska. Wszystkie wymienione wyżej substancje są mało selektywne i, oprócz depresji pirytu, powodują najczęściej obniżenie aktywności flotacyjnej mułów węglowych (Mishra 1987; Aplan 1976).

Celem pracy było określenie energii powierzchniowej ziarn pirytu węglowego oraz wyznaczenie zmian tej energii pod wpływem typowych odczynników stosowanych do flotacji węgla. Spodziewano się, że uzyskane wyniki pozwolą bliżej poznać przyczyny współflotowania ziarn pirytu z węglem i mogą stanowić podstawę do poszukiwania odczynników umożliwiających selektywną depresję pirytu.

CHARAKTERYSTYKA I SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Do badań użyto pirytu węglowego towarzyszącego pokładowi węgla w kopalni Jaworzno. Wybrane z urobku węglowego okazy pirytu, o objętości kilku centymetrów sześciennych, stopniowo rozdrabniano do uziarnienia $-0,2$ mm i wzbogacono metodami grawitacyjnymi w celu usunięcia ziarn węglowych i minerałów ilastych. Z otrzymanych próbek wydzielono klasy ziarnowe $0,2-0,16$ i $0,16-0,1$ mm, które użyto do badań. Zawartość siarki piritowej wynosiła 41,5%.

Do zwilżania powierzchni ziarn piritów zastosowano opracowaną wcześniej w GIG metodę zwilżania ziarn węglowych odczynnikami flotacyjnymi poza środowiskiem flotacji (Sablik, Wierzchowski 1994; Wierzchowski 1993). Na podstawie badań węgla dowiedziono, że metodą tą można otrzymywać powtarzalne wyniki, a przedział ufności, obliczony testem Studenta (Volk 1973) na poziomie 99%, dla średniej energii powierzchniowej ziarn zwilżonych odczynnikami jest mniejszy od 2 mJ/m^2 (Sablik, Wierzchowski 1994; Wierzchowski 1993).

Powierzchnię ziarn piritów zwilżano typowymi odczynnikami używanymi do flotacji węgla. Jako kolektory zastosowano chemicznie czysty dodekan (DD) oraz odczynniki używane w przemyśle: olej napędowy (ON), odczynnik FK (Sablik 1989), i naftogig (NFG – nowy odczynnik zbierający do flotacji węgla). Jako środków pianotwórczych użyto chemicznie czystego metyloizobutylokarbinolu (MIBC) lub produktów handlowych stosowanych w przemyśle: alkohole AC, izooktanol (OKT), floton (FLC) (Sablik et al. 1992). Badano także wpływ na energię powierzchniową piritów mieszanin oleju napędowego i alkoholi ciężkich, przy czym udział alkoholi w mieszaninie wynosił 10, 20 lub 30%.

Ziarna pirytu, o powierzchni naturalnej (nie zwilżonej) i zwilżone odczynnikami, rozdzielano następnie metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (film flotation) opracowaną przez Fuerstenaua i współpracowników (1991, Diao, Fuerstenau 1991). Badania metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej prowadzono na powierzchni roztworów metanol-woda o napięciach powierzchniowych $22-72,8 \text{ mN/m}$ oraz 2- lub 5-molowych roztworach NaCl w zależności od potrzeb. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie, wyniki są średnią tych pomiarów. Masa próbki poddawanej każdorazowo rozdzielowi wynosiła $0,2 \text{ g}$.

W przypadkach kiedy wyznaczono pełną dystrybuantę rozkładu energii powierzchniowej, obliczono wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej $\bar{\gamma}_c$ oraz odchylenie od wartości średniej σ_{γ_c} z równań: (Fuerstenau et al. 1991; Diao, Fuerstenau 1991).

$$\bar{\gamma}_c = \int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} f(\gamma_c) d\gamma_c$$

$$\sigma_{\gamma_c} = \sqrt{\int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} (\gamma_c - \bar{\gamma}_c)^2 f(\gamma_c) d\gamma_c}$$

gdzie:

- $\gamma_{c \min}$ – napięcie powierzchniowe roztworu zwilżającego wszystkie ziarna,
- $\gamma_{c \max}$ – napięcie powierzchniowe roztworu nie zwilżającego żadnych ziarn,
- $\bar{\gamma}_c$ – średnie krytyczne napięcie powierzchniowe,
- σ_{γ_c} – odchylenie od wartości średniej.

Ponieważ nie jest znana postać funkcji podcałkowej, zastosowano graficzne różniczkowanie dystrybuant rozkładów, a następnie na podstawie otrzymanych histogramów obliczono wartość średnią.

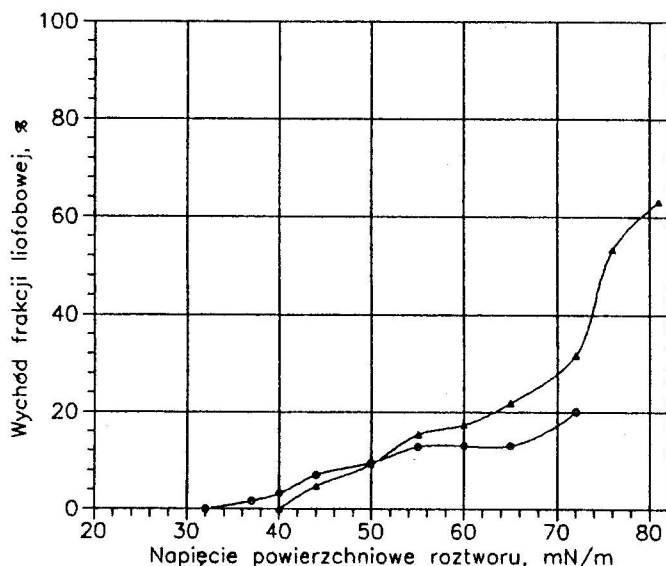
WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono graficznie w postaci krzywych rozkładów energii powierzchniowej na rysunkach 1–4 oraz w tabeli, gdzie zamieszczono wyniki obliczeń $\bar{\gamma}_c$ i σ_{γ_c} populacji, dla których wyznaczono pełne dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej.

Badania metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej wykazały bardzo dużą niejednorodność energetyczną powierzchni ziarn pirytu węglowego z KWK Jaworzno. Udział ziarn o energiach powierzchniowych mniejszych od 50 mJ/m² wynosi około 10%, większych zaś od 72 mJ/m² waha się w przedziale 70–80%. Energia powierzchniowa badanego pirytu nieznacznie zależy od stopnia rozdrobnienia.

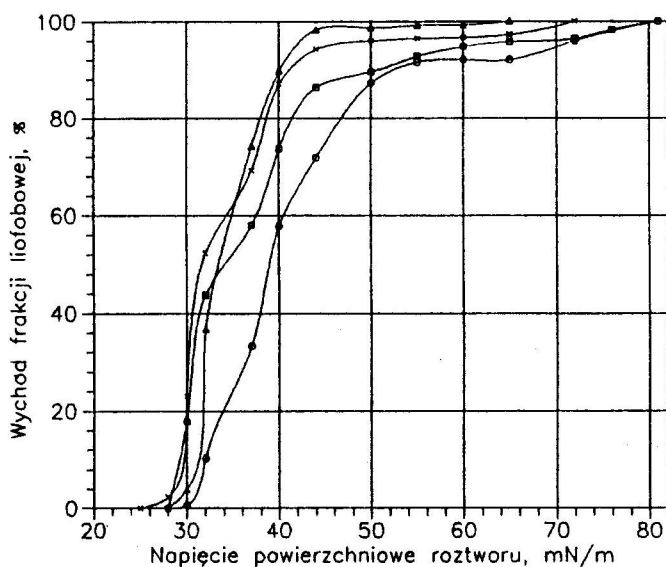
Zwilżenie powierzchni pirytów poza środowiskiem flotacji odczynnikami o charakterze apolarnym istotnie obniża ich energię powierzchniową. Średnia energia powierzchniowa ziarn pirytu węglowego po zwilżeniu kolektorami waha się w granicach 34,7–42 mJ/m² (p. tab.). Odczynniki apolarne, będące mieszaninami (ON, FK, NFG), w większym stopniu obniżają energię powierzchniową pirytu niż jednorodny pod względem chemicznym dodekan (DD). Wszystkie badane odczynniki o charakterze apolarnym zmniejszają wartość $\gamma_{c \min}$ pirytu po zwilżeniu do około 25–30 mJ/m² (rys. 2.).

Substancje pianotwórcze stosowane do flotacji węgla w znacznie mniejszym stopniu zmniejszają energię powierzchniową pirytu niż odczynniki apolarne. $\gamma_{c \min}$ pirytu po zwilżeniu wszystkimi badanymi odczynnikami o charakterze pianotwórczym wynosi 30–37 mJ/m², a $\gamma_{c \max}$ pirytu zwilżonego odczynnikiem AC – 76 mJ/m². Średnia



Rys. 1. Częściowe dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno; - o - klasa ziarnowa 0,2-0,16 mm; - Δ - klasa ziarnowa 0,16-0,1 mm

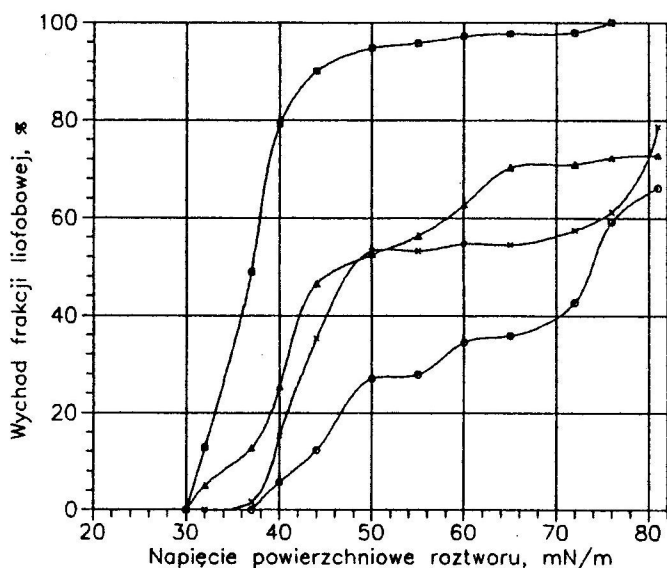
Fig 1. Partial surface energy of pyrite particles from Jaworzno Mine;
- o - particle size 0,2-0,16 mm; - Δ - particle size 0,16-0,1 mm



Rys. 2. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno zwilżonych wybranymi odczynnikami apolarnymi (klasa ziarnowa 0,2-0,16 mm);

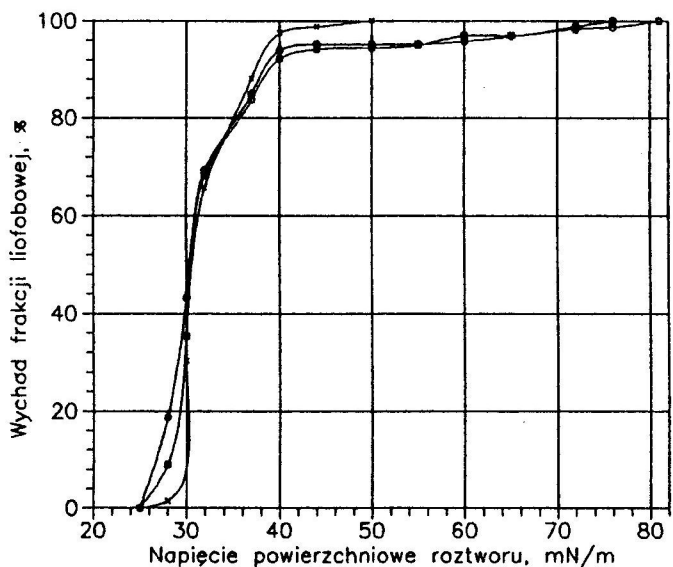
- o - dodekan (DD); - □ - olej napędowy (ON); - Δ - odczynnik FK;
- x - naftogig (NFG)

Fig. 2. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine wetted with selected nonpolar agents (particle size 0,2-0,16 mm); - o - dodecane (DD); - □ - fuel oil (ON); - Δ - FK-reagent; - x - naftogig (NFG)



Rys. 3. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno zwilżonych wybranymi odczynnikami pianotwórczymi (klasa ziarnowa 0,2–0,16 mm);
 – o – metyloizobutylokarbinol (MIBC); – □ – alkohole ciężkie AC;
 – Δ – izooktanol (OKT); – × – floton (FLC)

Fig. 3. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine wetted with selected frothers (particle size 0,2–0,16 mm);
 – o – MIBC; – □ – AC alcohols;
 – Δ – izooctanol (OKT); – × – floton (FLC)



Rys. 4. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno (0,2–0,16 mm) zwilżonych odczynnikami o składzie:
 – o – ON + 10%AC; – □ – ON + 20%AC; – × – ON + 30%AC

Fig. 4. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine (particle size 0,2–0,16 mm) wetted with reagents of different composition: – o – ON + 10%AC;
 – □ – ON + 20%AC; – × – ON + 30%AC

energia powierzchniowa $\bar{\gamma}_c$ zwilżonego odczynnikiem AC wynosi 38,4 mJ/m² (p. tab.). W przypadku pozostałych odczynników nie wyznaczono pełnych dystrybuant rozkładów energii, gdyż część ziarn w populacjach ma energie większe od 81 mJ/m².

Wartości energii powierzchniowej pirytu z kop. Jaworzno
zwilżonego wybranymi odczynnikami flotacyjnymi

Odczynnik	$\bar{\gamma}_c$	σ_{γ_c}
Piryt niezwilżony	–	–
Dodekan (DD)	42,0	10,7
Olej napędowy (ON)	36,6	8,8
Odczynnik FK	34,7	4,9
Naftogig(NFG)	34,7	7,8
MIBC	–	–
Alkohole ciężkie (AC)	38,4	8,1
Izooktanol (OKT)	–	–
Floton (FLC)	–	–
ON+10%AC	32,7	8,8
ON+20%AC	33,5	9,4
ON+30%AC	32,1	3,5

– nie wyznaczono pełnej dystrybuanty rozkładu energii powierzchniowej populacji ze względu na brak roztworów o odpowiednio dużych napięciach powierzchniowych.

Badano wpływ na energię powierzchniową pirytu odczynników o składzie zbliżonym do składu odczynników używanych do flotacji węgla niskozmetamorfizowanych. We wszystkich trzech przypadkach wartość średniej energii powierzchniowej wahała się w granicach 32,1–33,5 mJ/m². Nie stwierdzono jednoznacznych zmian energii powierzchniowej pirytu w zależności od udziału alkoholi AC w mieszaninie odczynnika.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że rozkład energii powierzchniowej pirytu węglowego z KWK Jaworzno jest zupełnie inny niż w przypadku węgla. Udział ziarn pirytu o energiach mniejszych od 72 mJ/m² jest znacznie mniejszy niż w węglach i nie przekracza 40%. W przypadku węgla udział ten waha się w granicach 80–100%, w zależności od stopnia zmetamorfizowania (Wierchowski 1993; Wierchowski, Sablik 1993). Świadczy to o istotnej różnicy w hydrofobowości powierzchni ziarn węgla i pirytu.

Energia powierzchniowa pirytu zwilżonego dodekanem lub olejem napędowym jest zbliżona do energii powierzchniowej węgla niskozmetamorfizowanych zwilżonych tymi samymi odczynnikami. Wynosi ona około 42–43 mJ/m² w przypadku dodekanu

i około 36–38 mJ/m² w przypadku oleju napędowego (Wierzchowski 1993; Sablik, Wierzchowski 1994a).

Mieszanie oleju napędowego z alkoholami ciężkimi w większym stopniu hydrofobizują powierzchnię ziarn pirytu niż powierzchnię ziarn węgla. Energia powierzchniowa ziarn węgla niskometamorfizowanych zwilżonych tymi odczynnikami waha się w granicach 38–40 mJ/m² (Sablik, Wierzchowski 1994a), a pirytu około 32–34 mJ/m². W dotychczasowych pracach wykazano, że flotowalność węgla zależy od ich energii powierzchniowej i jest ona tym większa, im energia powierzchniowa ziarn jest mniejsza (Wierzchowski, Sablik 1994). Porównywalne energie powierzchniowe ziarn pirytu i węgla po zwilżeniu poza środowiskiem flotacji, omawianymi odczynnikami, pozwalają postawić hipotezę, że jest to prawdopodobnie podstawowa przyczyna współflotowania ziarn pirytu razem z ziarnami węgla.

WNIOSKI

1. Ziarna pirytu węglowego są niejednorodne pod względem energetycznym. Część ziarn ma energie powierzchniowe porównywalne z energiami ziarn węglowych, ale ponad 70% ziarn ma energie większe od 72 mJ/m².

2. Zwilżenie poza środowiskiem flotacji powierzchni ziarn pirytu mieszaninami oleju napędowego i alkoholi AC zmniejsza ich energie powierzchniowe do wielkości około 32–34 mJ/m², zbliżonych do wartości energii powierzchniowej węgla energetycznych zwilżonych tymi samymi odczynnikami.

LITERATURA

- APLAN F.F. (1976), *Coal flotation*, in A. M. Gaudin Memorial Volume, v. 2, ed. M.C. Fuerstenau, Am.Inst. Min. Engr., New York, s.1235.
- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation*, Part II. Theoretical analysis, *Colloids and Surfaces*, 60, s.145–160.
- DROGOŃ W. (1993), *Projektowane zakłady wzbogacania średnio- i wysokokalorycznych mialów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 3, s. 45–49.
- DROGOŃ W. (1993a), *Zakłady wzbogacania i odsiarczania niskokalorycznych mialów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 1, s. 19–23.
- DROGOŃ W. (1992), *Sekcje flotowania mułu w zakładach wzbogacania i odsiarczania mialów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 1, s. 270–275.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., WILLIAMS M.C. (1991), *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation*, Part I. Experimental investigation., *Colloids and Surfaces*, 60, s.127–144.
- MISHRA S. K. (1987), *Improved Recovery of Fine Coal Processing*, ed. S. K. Mishra, r. r. Klimpel, New Jersey, USA, s.110–135.
- SABLIK J. (1989), *FK collector for coal flotation*, *Polish Technical Review* 1, s. 27–28.
- SABLIK J., MAKULA K., OLSZÓWKA J. (1979), *Odczynniki flotacyjne jako elementy technologii flotacji węgla*, *Prace GIG, Katowice, Seria dodatkowa*.

- SABLIK J., ROMAŃCZYK E., WIERZCHOWSKI K. (1992), *Floton – odczynnik pianotwórczy do flotacji węgla*, Zbiór referatów na XI naukowo-przemysłowe seminarium nt. „Flotacja węgla”, Katowice– Rydułtowy, s. 116–127.
- SABLIK J., WIERZCHOWSKI K. (1994), *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation agents*, *Archiwum Górnictwa* (w druku).
- SABLIK J., WIERZCHOWSKI K. (1994a), *The effect of pre-wetting with flotation reagents on the surface energy of coals*, *Coal Preparation* (w druku).
- VOLK W. (1973), *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Warszawa, WNT.
- WIERZCHOWSKI K. (1993), *Zależność aktywności flotacyjnej węgla od jego energii powierzchniowej*, Praca doktorska, GIG.
- WIERZCHOWSKI K., SABLIK J. (1993), *Energia powierzchniowa ziarn w mulach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, *Prace Naukowe GIG*, nr 775.
- WIERZCHOWSKI K., SABLIK J. (1994), *Zależność naturalnej i wzbudzonej odczynnikami standardowej aktywności flotacyjnej węgla od ich energii powierzchniowej*, *Materiały XII Międzynarodowego Kongresu Przeróbki Węgla*, Kraków.

Wierzchowski K., (1994), Influence of selected flotation reagents on surface energy of pyrite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 29–36 (Polish text)

Research results of investigation of influence of selected flotation reagents on surface energy from Jaworzno Mine of pyrite are presented. It was found that all the tested reagents change the pyrite surface properties (surface energy) and the magnitude of change depends on the reagents type. Agents with the composition similar to that used for flotation upgrading of low rank coals, lower the surface energy of pyrite below the value of the surface energy observed for coal organic fraction.