

Krzysztof WIERZCHOWSKI *

Jerzy SABLİK *

WPLYW METYLOIZOBUTYLOKARBINOLU NA ENERGIĘ POWIERZCHNIOWĄ ZWILŻANIA RÓŻNYCH WĘGLI

Przedstawiono wyniki badań metoda "film flotation" wpływu MIBC (metyloizobutylokarbinolu, a według nomenklatury genewskiej 4-metylopentanolu-2), zalecanego przez International Organization for Standardization (ISO) jako standard odczynnik pianotwórczy do flotacji węgla na energię powierzchniową różnych typów węgla. Stwierdzono, że zmiany energii powierzchniowej węgla pod wpływem filmu MIBC zależą od stopnia jego zmetamorfizowania. Dla węgla najmniej zmetamorfizowanych zaobserwowano obniżenie energii powierzchniowej o około $3,2 \text{ mJ/m}^2$, dla węgla typu 35 zwiększenie o około $2,7 \text{ mJ/m}^2$, zaś dla antracytu zwiększenie energii powierzchniowej o $9,0 \text{ mJ/m}^2$.

WSTĘP

Pomimo powszechnego zastosowania flotacji do wzbogacania mułów węglowych dotychczas nie opracowano pełnej teorii tego procesu. Jeden z najważniejszych problemów w zjawisku flotacji stanowi rola i sposób oddziaływania odczynników flotacyjnych na powierzchnię węgla. Powszechnie przyjmuje się, że odczynniki apolarne zwilżają powierzchnię ziarn węglowych, zwiększając w ten sposób ich naturalną hydrofobowość, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo utworzenia trwałego zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza [Klassen 1966, Laskowski 1969]. Rola odczynników pianotwórczych, którymi są substancje o charakterze polarnym, jest wieloraka [Klassen 1966, Makula 1978, Sablik 1986]. Podstawowe zadanie tych substancji to obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz roztwór wodny-powietrze, co ułatwia rozwijanie powierzchni granicznych i tworzenie piany. W stadium dyspergowania powietrza w zawiesinie odczynniki pianotwórcze zapobiegają koalescencji drobnych pęcherzyków powietrza. Schulman i Leja [1954 i Pomianowski 1959], Schulman, Leja 1954] wysunęli hipotezę o wzajemnych oddziaływaniach cząsteczek zbieracza i substancji pianotwórczej, ułatwiających utworzenie zespołu ziarno-pecherzyk powietrza. Melik-Gaykazjan i współpracownicy [1967] również analizowali to zagadnienie i przedstawili własną teorię współdziałania cząsteczek zbieracza i substancji pianotwórczej.

W pracach Stachurskiego i współl. [1980] oraz Bujnowskiej [1982] wykazano, że niektóre węgle wykazują znaczną aktywność flotacyjną w obecności tylko substancji polarnych,

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

jak np. alkohole. Wynika z tego, że odczynniki te pełnią w tych przypadkach także rolę zbieracza.

Badania wpływu odczynników flotacyjnych na energię powierzchniową węgla utrudniał brak odpowiedniej techniki pomiarowej. Opracowanie w połowie lat osiemdziesiątych przez Fuerstenau'a i współ. [Williams, Fuerstenau 1987, Fuerstenau, Williams 1987] techniki "film flotation" umożliwiło oszacowanie rozkładów energii powierzchniowej ziarn węgla.

Celem pracy było wykorzystanie techniki "film flotation" do oceny wpływu ustanowionego przez ISO (International Organization for Standardization) [Dokument ISO/TC 27/SC 1/WG-4 N18] jako wzorcowy, odczynnika MIBC (metyloizobutylokarbinolu) na energię powierzchniową węgla różnych typów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przebadano antracyt i próbki węgla pochodzące z kopalń: Jaworzno, Murcki, Mysłowice, Bolesław Śmiały, Sośnica, Pstrowski, Zofiówka, Pniówek i 1 Maja. Wszystkie doświadczenia wykonano na próbkach o uziarnieniu 0,3-0,2 mm, otrzymanych przez zmielenie

Tabela 1

Charakterystyka węgla użytych do badań.

KOPALNIA	Typ węgla	Zawartość popiołu A^a ; %	Zawartość części lotnych V^{daf} ; %	Zawartość węgla C^{daf} ; %	Zawartość $(O+N)^{daf}$ %
Jaworzno	31,1	4,3	40,2	79,3	14,8
Murcki	32	2,9	40,6	80,7	12,2
Mysłowice	32	2,3	35,5	83,5	10,8
Bolesław Śmiały	33	9,7	43,5	81,9	10,7
Sośnica	33	3,8	36,1	82,9	9,5
Pstrowski	34	3,0	35,3	85,1	8,8
Zofiówka	35	1,4	30,7	86,2	7,5
Pniówek	35	2,0	30,6	87,1	7,3
1 Maja	35	2,4	24,1	88,6	6,1
Antracyt	42	4,8	8,3	92,4	2,9

większych brył węgla, pobranych w wyżej wymienionych kopalniach. Badania właściwości fizykochemicznych węgla wykonano zgodnie z obowiązującymi normami w laboratoriach Głównego Instytutu Górniczego, wykorzystując aparaturę firmy LECO. Łączna zawartość tlenu i azotu obliczono przez odjęcie od stu sumy zawartości węgla, wodoru i siarki.

Ogólną charakterystykę chemiczno-technologiczną wymienionych węgla przedstawiono w tabeli 1. Węgla te reprezentują różny stopień zmetamorfizowania, co znajduje odbicie w

ich składzie chemicznym. Zawartość węgla pierwiastkowego w tych węglach zmienia się od 79,3 % do 92,4 % (daf), a zawartość części lotnych odpowiednio od 43,5 % do 8,3 % (daf). Wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu maleje łączna zawartość tlenu i azotu od 14,8 % do 2,9 % (daf).

MIBC наносzono na powierzchnię ziarn węgla stosując specjalnie opracowaną technikę opisaną przez Sablika, i Wierzchowskiego [1992]. Na płytkę szklaną o wymiarach 180×200 mm наносzono MIBC możliwie równomiernie tak, aby grubość warstwy była mniejsza od 10 μm. Następnie odczynnik przenoszono na powierzchnię papieru przebitkowego, kładąc go na płycie szklanej i lekko dociskając gumowym wałkiem. Po nasączeniu odczynnikami dwu arkuszy papieru na jeden z nich sypano monowarstwę ziarn węgla, przykrywano drugim i lekko dociskano gumowym wałkiem. Ziarna węgla pokryte filmem MIBC zsypywano do naczynka wagowego. Tak przygotowaną próbkę pozostawiano w naczynku wagowym na ponad 12 godzin, co stabilizowało i uśredniało pokrycie odczynnikami, a w efekcie poprawiało powtarzalność wyników rozdziału metodą "film flotation". Warunkiem prawidłowego zwilżenia powierzchni ziarn jest równomierne "nasycenie" papieru MIBC, tak aby ziarna węgla po przeniesieniu na nie odczynnika nie były wilgotne i nie miały tendencji do zlepiania się. Próby zastąpienia papieru przebitkowego różnymi gatunkami bibuły filtracyjnej dały efekty ujemne, gdyż powodowały pokrycie ziarn nadmierną ilością metyloizobutylokarbinolu.

Ze spreparowanych w powyższy sposób próbek węgla przygotowywano nawózki o masie 0,2 g i rozdzielało w warstwie powierzchniowej roztworów metanol-woda, zgodnie z metodą opisaną przez Fuerstenau i współ. [Williams, Fuerstenau 1987, Fuerstenau, Williams 1987]. Każde doświadczenie powtarzano trzykrotnie, a za wynik przyjęto wartość średnią. Roztwory metanol-woda przygotowywano mieszając w odpowiednim stosunku objętościowym podwójnie destylowaną wodę z metanolem o czystości analitycznej. Wartość krytycznej energii powierzchniowej zwilżania obliczono stosując następującą zależność [Fuerstenau et al. 1991]:

$$\bar{\gamma}_c = \int \gamma_c f(\gamma_c) d\gamma_c \quad (1)$$

Ponieważ nieznana jest postać funkcji podcałkowej zastosowano graficzne różniczkowanie dystrybuant rozkładów, a następnie na podstawie otrzymanych histogramów obliczono wartość średnią $\bar{\gamma}_c$.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badania wpływu filmu MIBC na energię powierzchniową zwilżania węgla typu 31 przedstawiono na rysunku 1. Energia ta w przypadku ziarn węgla z kopalni Jaworzno przyjmuje wartości od 32 do 76 mJ/m². Udział ziarn o energii mniejszej od 44 mJ/m² jest stosunkowo mały i wynosi około 30 %. Średnia krytyczna energia powierzchniowa zwilżania ziarn całej próbki wynosi około 55 mJ/m². Pokrycie powierzchni ziarn tego węgla filmem MIBC zmniejsza ich energię powierzchniową do wielkości około 51,8 mJ/m², a więc o około 3,2 mJ/m².

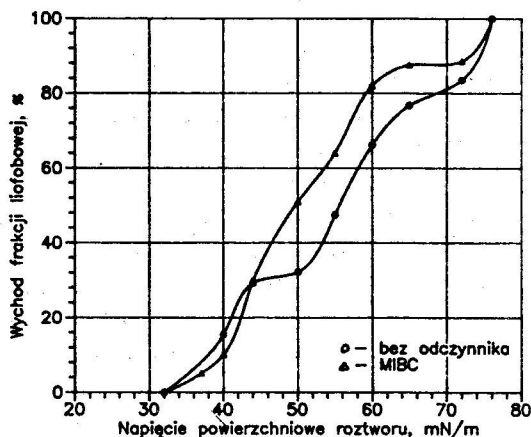
Wyniki badania wpływu filmu metyloizobutylokarbinolu na energię powierzchniową zwilżania antracytu przedstawiono na rysunku 2. Średnia krytyczna energia powierzchniowa zwilżania antracytu wynosi około $37,9 \text{ mJ/m}^2$, udział ziarn o energii powierzchniowej większej od 44 mJ/m^2 nie przekracza 10 %. Naniesienie na powierzchnię ziarn antracytu filmu metyloizobutylokarbinolu istotnie zwiększa ich energię powierzchniową. Średnia energia powierzchni ziarn w całej populacji wzrasta do $46,9 \text{ mJ/m}^2$. Równocześnie odpowiednio wzrastają wartości minimalne i maksymalne energii powierzchniowej. Dla pozostałych węgli stwierdzono również zmiany energii powierzchniowej ziarn po pokryciu ich filmem MIBC. W celu pokazania zmian energii powierzchniowej węgli pod wpływem filmu metyloizobutylokarbinolu obliczono różnicę pomiędzy średnią energią powierzchniową ziarn o powierzchniach naturalnych i średnią energią powierzchniową ziarn pokrytych filmem MIBC według równania:

$$\Delta = \bar{\gamma}_c - \bar{\gamma}_{c\text{MIBC}} \quad (2)$$

Wartości współczynników Δ przedstawiono na rys. 3 w funkcji stopnia zmetamorfizowania węgla, za miarę którego przyjęto zawartość węgla pierwiastkowego w stanie bezpopiołowym C^{daf} . Analiza tak przedstawionych wyników badań wskazuje na zależność kierunku i wielkości zmiany energii powierzchniowej ziarn węgla pod wpływem filmu MIBC od stopnia jego zmetamorfizowania. Dla węgli niskozmetamorfizowanych film MIBC obniża ich energię powierzchniową, a zmniejszenie tej energii jest największe dla węgli najniższej zmetamorfizowanych. Dla węgli wysokowęglonych film MIBC zwiększa ich energię powierzchniową, a największy przyrost wystąpił na powierzchni antracytu.

DISKUSJA WYNIKÓW

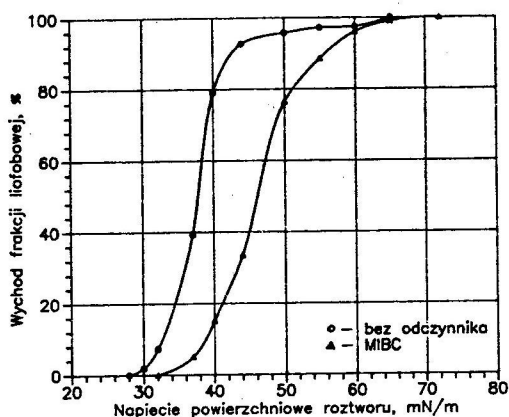
Prezentowane wyniki badań wykazały, że film MIBC obniża energię powierzchniową zwilżania węgli niskozmetamorfizowanych, dzięki czemu może współdziałać w procesie hydrofobizacji ziarn, a w efekcie wpływać na wzrost aktywności flotacyjnej węgla. Mechanizm takiego działania MIBC można uzasadnić polarną budową cząsteczki MIBC oraz



Rys.1. Wpływ filmu MIBC na rozkład energii powierzchniowej zwilżania ziarn węgla z kopalni "Jaworzno" (typ 31)

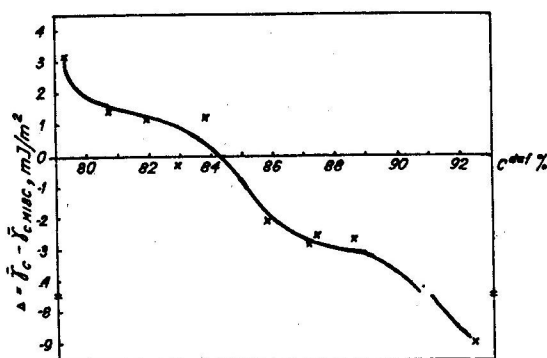
Fig.1. Influence of MIBC film on distribution of grains surface energy of coal from Jaworzno mine (type 31)

obecnością obszarów wysokoenergetycznych na powierzchniach węgla niskozmetamorfizowanych, co wynika z dużej liczby grup funkcyjnych tlenowych [Ihnatowicz 1952, Fuerstenau et al. 1987].



Rys.2. Wpływ filmu MIBC na rozkład energii powierzchniowej zwilżania ziarn antracytu (typ 42)

Fig.2. Influence of MIBC film on distribution of grains surface energy of anthracite (type 42)



Rys.3. Zależność współczynnika Δ od stopnia zmetamorfizowania węgla.

Fig.3. Dependence of the Δ factor upon the rank of coal

Należy sadzić, że polarna grupa metyloizobutylokarbinolu blokuje tlenowe grupy powierzchniowe węgla, a łańcuch węglowodorowy skierowany jest na zewnątrz. Taki mechanizm hydrofobizującego działania odczynników pianotwórczych potwierdzają wyniki badania siły odrywu pęcherzyka od ziarn różnych typów węgla [Jańczuk, 1981; Wójcik, Biliński, 1980].

Z badań technologicznych nad flotowalnością węgla wynika, że do flotacji węgla niskozmetamorfizowanych należy stosować odczynniki flotacyjne o dużym udziale środka pianotwórczego, zawierające dodatkowo promotery [Sablik, Wierzchowski 1987; Sablik 1984]. Przedstawione badania dowodzą, że substancje polarne mogą współdziałać jako zbieracze we flotacji tych węgla. Dla węgla wysokozmetamorfizowanych, w których praktycznie już nie występują tlenowe grupy funkcyjne, cząsteczki MIBC orientują się prawdopodobnie członem polarnym na zewnątrz, co powoduje zwiększenie energii powierzchniowej tych węgla.

Z powyższych badań wynika, że do flotacji węgla wysokozmetamorfizowanych należy stosować odczynniki flotacyjne zawierające małe ilości substancji pianotwórczych, niezbędne do utworzenia piany flotacyjnej.

PODZIĘKOWANIE

Badania zrealizowano w ramach projektu nr 3 0101 91 01 finansowanego w latach 1991-1992 przez KBN.

Wierzchowski K., Sablik J., 1992, The influence of MIBC on the surface energy of coals. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 25, 41 - 46 (Polish text).

Research result on the influence of methylisobutylcarbinol, MIBC, (recommended by the International Organization for Standardization (ISO) as a standard frother for coal flotation), on wetting surface energy of various coals has been presented. It was found that the coal wetting surface energy shift caused by a MIBC film depended upon the rank of coal. In case of subbituminous coals, a decrease of surface energy of about 3.2 mJ/m^2 was observed but for bituminous coals and anthracite an increase of the tested energy of about 2.7 mJ/m^2 and 9.0 mJ/m^2 , respectively, was found.

LITERATURA

- Bujnowska B.: 1982, *Chemia Stosowana.*, 26, 3-4, 369-387.
- Fuerstenau D.W., Williams M.C.: 1987, *Colloids and Surfaces*, 22, 87-91.
- Fuerstenau D.W., Diao J., Williams M.C.: 1991, *Colloids and Surfaces*, 60, 127-144.
- Fuerstenau D.W., Yang G.C.C., Laskowski J.S.: 1987, *Coal Preparation*, 4, 161.
- Ihnatowicz A.: 1952, *Prace Głównego Instytutu Górniczego. Komunikat nr 125*, Katowice.
- Jańczuk B.: 1981, *Przemysł Chemiczny*, 60, (6), 347-350.
- Klassen W.I.: 1966, *Flotacja węgla*, Wyd. Śląsk, Katowice.
- Laskowski J.: 1969, *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki węgla*. Wyd. Śląsk, Katowice.
- Makula K.: 1978, Rola odczynnika pianotwórczego we flotacji węgla. Zbiór referatów na I naukowo-przemysłowe seminarium "Flotacja węgla", GIG-SITG, Katowice-Jastrzębie Zdrój, 103-116.
- Melik-Gaykazjan i inni: 1967, *Dokłady Akademii Nauk ZSRR*, 173, 883.
- Pomianowski A.: 1959, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Chemia nr 5*, 67-85.
- Sablik J.: 1986, Rola odczynników zbierających, pianotwórczych i stymulatorów w procesie flotacji bardzo trudno wzbogacalnych mułów węgla o małym stopniu zmetamorfizowania. Zbiór referatów na V gliwickie sympozjum teorii i praktyki procesów przerobczych. *Fizykochemiczne Metody Wzbogacania Kopalin.*, PŚ, PAN, SITG, 5-15.
- Sablik J.: 1984, *Archiwum Górniczego*, 29, 1, 11-23.
- Sablik J., Wierzchowski K.: 1992, *Fuel*, 71, 4, 474-475.
- Sablik J., Wierzchowski K.: 1987, *Przegląd Górniczy*, 5, 15-19.
- Schulman J.H., Leja J.: 1954, *Kolloid Zeitschrift*, 136, 2-3, 107.
- Stachurski J., Małysa E.: 1980, Wpływ aktywności powierzchniowej roztworów niektórych alkoholi alifatycznych na flotowalność węgla. Zbiór referatów na III naukowo - przemysłowe seminarium "Flotacja węgla", GIG-SITG, Katowice-Jastrzębie Zdrój, 196-210.
- Williams M.C., Fuerstenau D.W.: 1987, *Int. J. Min. Process.*, 20, 153.
- Wójcik W., Biliński B.: 1980, *Powder Technology*, 26, 111.