

Jerzy SABLIK*

ZALEŻNOŚĆ AKTYWNOŚCI FLOTACYJNEJ WĘGLI KOKSOWYCH OD CHEMICZNEGO SKŁADU ODCZYNNIKA ZBIERAJĄCEGO

Przedstawiono wyniki badań wpływu odczynników zbierających o różnym składzie chemicznym na aktywność flotacyjną węgla koksowych. Stwierdzono, że największą aktywność flotacyjną tych węgla wzбудzić może ester nienasyconego kwasu, a więc substancja zdolna do tworzenia wiązań typu π .

1. Wstęp

Niejednorodność energetyczna powierzchni węgla różnych typów, w tym także węgla koksowych [Wójcik et al. 1988, Białopiotrowicz et al. 1988] charakteryzujących się stosunkowo dużą średnią hydrofobowością [Sablik 1985] prowadzi do wniosku, że aktywność flotacyjna tych węgla może być różna, w zależności od struktury chemicznej wzбудzających ją odczynników zbierających. Można zatem założyć, że mimo dużej flotowalności naturalnej warunkującej stosunkowo dużą łatwość wzбудzania flotowalności technologicznie użytecznej, dobrać można substancje chemiczne, które działając jako kolektory wywołają optymalną aktywność flotacyjną węgla koksowych zarówno z punktu widzenia kinetyki jak i selektywności. W takim ujęciu musi pojawić się pytanie, czy kryterium optymalności spełniają stosowane aktualnie jako kolektory w procesie flotacji węgla koksowych substancje o budowie apolarnej, takie jak węglowodory alifatyczne lub niektóre homologi węglowodorów aromatycznych.

Celowym wydawało się zatem przeprowadzenie badań aktywności flotacyjnej węgla koksowych wzбудzonej działaniem kolektorów o różnym składzie chemicznym, w tym kolektorów stosowanych w przemyśle. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki tych badań oraz wnioski wynikające z ich analizy.

* Główny Instytut Górniczo, 40-951 Katowice

2. Część doświadczalna

2.1. Próbkі mułóv węgli koksóvych

Próbkі mułóv do badań pobrano w trzech kopalniach produkujących węgiel koksowy: kop. Morcinek, kop. 1-Maja i kop. Borynia. W tablicy 1 przedstawiono charakterystykę analityczną mułóv, a w tablicy 2 ich analizy granulometryczne. Zestawione w tablicach liczby dowodzą, że wytypowane do badań muły różniły się istotnie tylko pod względem składu ziarnowego. Pozostałe parametry miały wartości bardzo zbliżone, a węgle wchodzące w skład tych mułóv były typowymi przedstawicielami węgla koksóvych.

2.2. Odczynniki flotacyjne

Jako odczynniki zbierające zastosowano estry substancji różniące się składem chemicznym /tablica 3/ i prezentujące własności fizyko-chemiczne umożliwiające ich stosowanie w charakterze kolektoróv w procesie flotacji węgla. Dwa z przedstawionych w tablicy 3 odczynnikóv /ON i BF/ składają się głównie z węglowodoróv alifatycznych, a więc związkóv o charakterze apolarnym oraz pewnych ilości substancji aromatycznych. Różnią się one temperaturami wrzenia, przy czym w skład kolektora BF wchodzi substancje wyżej wrzące. Środki te stosowane są w przemyśle. W składzie odczynnika FK znajdują się wyłącznie węglowodory aromatyczne z łańcuchami alifatycznymi, podstawionymi w pierścieniu /tablica 3/. Również ten środek został w ostatnich latach zastosowany w przemyśle [Sablik et al. 1986, Olszówka et al. 1986]. Odczynnik MDB stanowi ester kwasu organicznego z podwójnym wiązaniem w rodniku kwasowym. Substancji o tego typu strukturze chemicznej nie stosowano do tej pory jako kolektora w procesie flotacji węgla.

Jako substancję pianotwórczą stosowano mieszaninę wyższych alkoholi znaną jako alkohole AC [Makula et al. 1977]. Odczynnik flotacyjny stanowił każdorazowo mieszaninę danego kolektora /90%/' oraz alkohol AC /10%/.

Dla porównania wyników wykonano także doświadczenia w warunkach zbliżonych do zaproponowanych w projekcie standardu ISO [Sablik, Brzezina 1989], gdzie jako odczynnik flotacyjny stosowano mieszaninę n-dodekanu /DD, 90%/ oraz MIBC /10%/ w dawce jednostkowej równej 1 kg/Mg mułu.

2.3. Metodyka badań

Doświadczenia flotacyjne prowadzono w maszynie flotacyjnej laboratoryjnej typu mechanicznego o pojemności komory równej 1 dm³ i szyb-

Tablica 1
Charakterystyka analityczna badanych mułów węglowych

Kopalnia	Typ wg klasyfikacji polskiej	Zawartość %				
		popiołu A^a	węgla C^{daf}	O+N daf	V^{daf}	popiołu w węglu
Morcinek	35.1	20,4	87,36	7,19	29,76	4,48
1-Maja	35.1	20,0	87,17	6,92	31,16	1,59
Borynia	35,1	19,9	86,93	7,03	31,45	3,08

Tablica 2
Analiza granulometryczna badanych mułów

Kopalnia	Klasa ziarnowa μm					
	+500	500-300	300-200	200-100	100-60	-60
Morcinek	10,2	13,6	19,2	14,7	7,8	34,5
1-Maja	1,1	7,2	23,8	18,3	11,6	38,0
Borynia	-	0,1	1,8	10,6	13,4	74,1

kości obrotów wirnika równej 1200 na minutę. Zastosowanie techniki flotacji frakcjonowanej umożliwiło śledzenie kinetyki flotacji. Koncentracja części stałych w zawiesinie wynosiła każdorazowo 100 g/dm³. Odczynnik dozowano kroplownikiem kalibrowanym na powierzchnię zawiesiny, którą potem kondycjonowano bez dopływu powietrza przez okres 30 s. 70% zaplanowanej dawki odczynnika flotacyjnego dozowano na początku procesu, a po 15% tej dawki po odebraniu pierwszej i drugiej frakcji koncentratu. Dawki jednostkowe odczynników flotacyjnych określone zostały uprzednio [Sablik 1986, Sablik 1989]. Dawki te odpowiadały wielkościom stosowanym w przemyśle, były różne dla poszczególnych kopalń i wynosiły w przypadku kop. Morcinek 1,5 kg/Mg, kop. 1-Maja 0,9 kg/Mg oraz kop. Borynia 0,5 kg/Mg.

Produkty wzbogacania flotacyjnego odwadniano i suszono do stałej masy, ważono i oznaczano w nich zawartość popiołu.

Dla oceny aktywności flotacyjnej badanych węgla wzbudzonej działaniem poszczególnych kolektorów określono wychody koncentratów δ / , zawartości popiołu w koncentracie A_K^a / i odpadach flotacyjnych A_0^a / oraz obliczono uzysk substancji palnej w koncentracie. Kinetykę flotacji zilustrowano graficznie przy pomocy krzywych $\delta = f / t$ / , $A_K^a = f / t$ / oraz $A_0^a = f / t$ / .

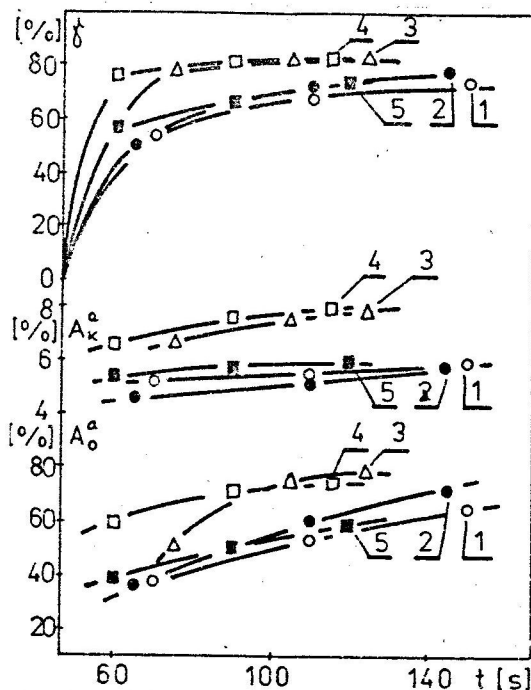
Tablica 3

Charakterystyka chemiczna badanych kolektorów

Nazwa, symbol odczynnika	Cechy struktury chemicznej	Dane literaturowe
Olej napędowy ON	mieszanina węglowodorów ze znaczną przewagą alifatycznych	Norma: PN-67-C-95048
Odczynnik FK	mieszanina zawierająca dwu i trój-izopropylene-benzen, izobutylo-benzen, izopropilo-inden, dwu-fenilo-metan i dwu-fenilo-propan	[Sablik et.al. 1986, Sablik 1989]
Pirolizat BF	mieszanina zawierająca wysokowrzące węglowodory alifatyczne i aromatyczne	[Sablik et.al. 1979]
Odczynnik MDB	ester kwasu organicznego zawierający podwójne wiązania w rodniku kwasowym	[Sablik et.al. 1989]

2.4. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono graficznie na rys. 1+3 oraz w tablicy 4. Wszystkie doświadczenia prowadzone były w jednakowych warunkach, ale dawka jednostkowa odczynnika dla poszczególnych węgli, mimo że prezentowały one ten sam typ, była różna. Nie potwierdzone badaniami o charakterze ilościowym obserwacje sugerowały, że przyczyną tych różnic była różna porowatość badanych węgli. Mimo różnej wielkości dawki jednostkowej wpływ tego samego odczynnika zbierającego na aktywność flotacyjną każdego z badanych węgli był adekwatny. Występują natomiast istotne różnice w działaniu pobudzającym aktywność flotacyjną węgli koksowych między przebadanymi substancjami zbierającymi /rys. 1+3 /. Największą aktywność flotacyjną węgli koksowych wzbudził ester nienasyconego kwasu organicznego MDB /rys. 1+3, krzywa 4/. Przejawia się to zarówno w wielkości wychodu koncentratu flotacyjnego i uzysku substancji palnej w koncentracie /tablica 4/ jak i kinetyce procesu. Analizując te same parametry w przypadku oleju napędowego /ON/ oraz pirolizatu /BF/ stwierdzić trzeba, że działają one znacznie mniej efektywnie /rys. 1+3, krzywe 1 i 2, tablica 4/. Pod wpływem kolektora MDB już po stosunkowo krótkim czasie flotacji /60-80 s/, wychód osiąga wartości 75% + 78%, podczas gdy pod wpływem kolektorów ON i BF po czasie flo-



Rys. 1. Kop. MORCINEK

rys. 1-3 Zależność wyników i kinetyki flotacji węgla koksowego od składu chemicznego kolektora

Fig. 1-3 Dependence of coking coal flotation results and kinetics on the chemical composition of a collector

1-ON; 2-EF; 3-FK; 4-MDB; 5-DD (+MIBC, 1 kg/Mg)

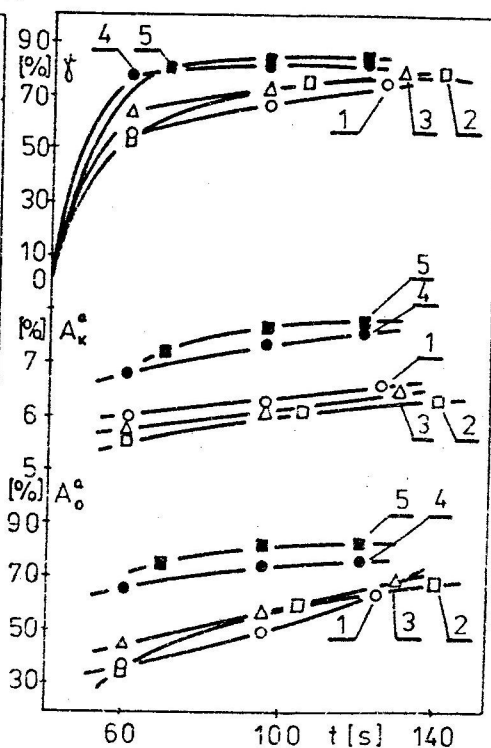
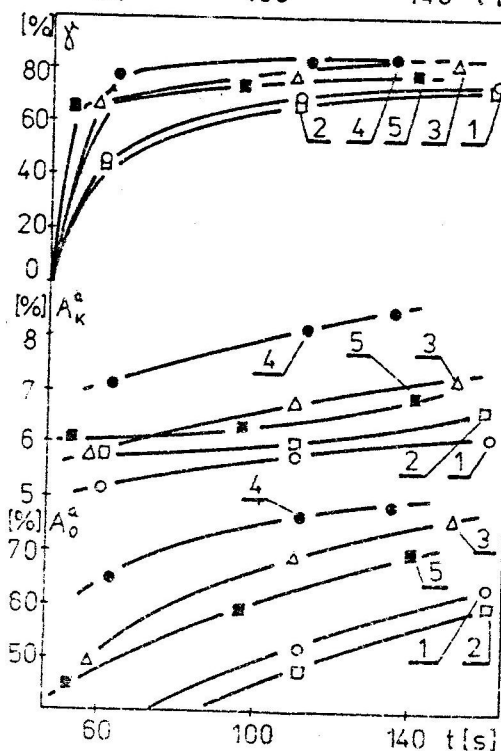
δ - wychód koncentratu /concentrate yield/

A_k^a - popiół w koncentracie /concentrate ash content/

A_o^a - popiół w odpadach /tailings ash content/

Rys. 2. Kop. 1-MAJA

Rys. 3. Kop. BORYNIA



tacji dwukrotnie większym, wychód koncentratu jest o kilka procent mniejszy. Zawartości popiołu w koncentratkach są w tych przypadkach zbliżone, a zawartość popiołu w odpadach korzystniejsza, jeżeli substancją zbierającą jest MDB. W końcowej fazie procesu flotacji /120+130 s/ kiedy kolektorem jest MDB wychód koncentratu osiąga wartość rzędu 82% + 83%, co wiąże się z pewnym wzrostem zawartości popiołu w koncentracie, jednak jakość koncentratu w każdym z przebadanych przypadków nie ulega istotnemu pogorszeniu;

Tablica 4

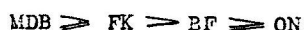
Uzysk substancji palnej w zależności od
zastosowanego odczynnika zbierającego

Kopalnia	Dawka odczynnika flotacyjnego g/kg	MDB	FK	ON	BF
Morcinek	1,5	95,65	95,72	89,05	92,54
1-Maja	0,9	95,46	94,67	87,97	88,31
Borynia	0,5	94,89	91,80	89,29	91,70

Zastosowany jako kolektor odczynnik FK wzbudza również, w porównaniu z odczynnikami złożonymi głównie z węglowodorów alifatycznych /ON i BF/ większą aktywność flotacyjną badanych węgla koksowych /rys. 1+3, krzywa 3/. Uzyski substancji palnych /tablica 4/ mają wartości takie same lub tylko nieznacznie mniejsze jak w przypadku kolektora MDB. Na rys. 1+3 przedstawiono także krzywe 5 ilustrujące wyniki i kinetykę flotacji badanych węgla pod wpływem odczynnika przewidzianego w projekcie standardu ISO, złożonego z n-dodekanu /90%/ oraz MIBC /10%/ i dozowanego w ilości 1 g/kg mułu. Dla mułu z kop. Morcinek dawka jednostkowa tego odczynnika była zatem mniejsza a dla mułów kop. 1-Maja tylko nieznacznie większa od stosowanej dla pozostałych badanych odczynników flotacyjnych. Aktywność flotacyjna węgla była zbliżona do uzyskanej pod wpływem ON i BF. W przypadku mułów z kop. Borynia dawka odczynnika "standardowego" była dwukrotnie większa od stosowanej w pozostałych doświadczeniach, a wyniki flotacji były adekwatne do uzyskanych pod wpływem MDB. Wynika z tego, że skuteczność kolektora MDB w porównaniu z substancją zbierającą złożoną z węglowodorów alifatycznych jest dwukrotnie większa.

3. Dyskusja wyników

Jeżeli uwzględnić wyniki zamieszczone w tablicy 4 i na rys. 1+3 można badane kolektory uszeregować wg ich wpływu na aktywność flotacyjną węgla koksowych następująco:



Można zatem wnioskować, że substancje chemiczne o strukturach typu MDB i FK łatwiej i szybciej adsorbują się na powierzchni węgla koksowych lub ją zwilżają niż to ma miejsce w przypadku węglowodorów alifatycznych stanowiących główny składnik oleju napędowego i piroli-zatu BF. W strukturze substancji MDB i FK wyróżnić można podwójne wiązania między atomami węgla, a więc układy, w których występują elektrony π . Elektrony te zdolne są do tworzenia wiązań typu π , należy zatem sądzić, że cząsteczki takich substancji mogą adsorbować się specyficznie na powierzchniach niejednorodnych pod względem energetycznym. Powoduje to prawdopodobnie poprawę kinetyki zwilżania węgla kolektorami, wzrost prędkości mineralizacji pęcherzyków powietrza i w konsekwencji wzrost aktywności flotacyjnej węgla.

W przypadku odczynników zbierających złożonych z węglowodorów alifatycznych, a więc substancji o budowie apolarnej, proces zwilżania powierzchni węgla odbywa się tylko pod wpływem sił Van der Waalsa - Londona, a niejednorodność energetyczna powierzchni może wpłynąć ujemnie na kinetykę zwilżania i w rezultacie aktywność flotacyjną wzbudzoną przez tego typu kolektory.

Pod uwagę należy wziąć także fakt, że zakres i sposób pokrycia powierzchni węgla może być różny w zależności od chemicznej budowy substancji zbierającej.

Wyniki badań potwierdzają także pośrednio tezę o heterogennej, niejednorodnej energetycznie strukturze powierzchni węgla badanych, a więc węgla kamiennych o największej średniej hydrofobowości powierzchni. Określone doświadczalnie efekty i przedstawiony mechanizm działania substancji MDB i FK mogą bowiem występować pod warunkiem, że na powierzchniach węgla znajdują się centra polarne.

Wydaje się celowym zauważyć także, że wzbudzająca największą aktywność substancja MDB ma jednakowe elementy strukturalne jak znany stymulator /promoter/ EKT [Sablik 1982, Sablik 1966], czyli oksyetylowany wyższy kwas tłuszczowy. Substancja ta wpływa korzystnie przede wszystkim na aktywność flotacyjną węgla o małym stopniu metamorfizowania.

Z przedstawionych tu wyników badań oraz dyskusji wynika wreszcie, że stosowane powszechnie w procesie flotacji węgla koksowych jako kolektory substancje złożone z węglowodorów alifatycznych nie są odczynnikami o działaniu optymalnym. Dowodzą tego także pozytywne wyniki przemysłowej flotacji węgla koksowych, gdzie jako kolektor stosuje się odczynnik FK [Sablik 1989].

Literatura

Białopiotrowicz T., Jańczuk K., Wójcik W. 1988. Chem. Papers 2 /5/ 577-587

Makula K., Sablik J., Olszówka J. 1977. Projekty Problemy, Budownictwo Węglowe, 1

Olszówka J., Makula K., Sowik J. 1986. Przemysłowa weryfikacja odczynnika FK jako kolektora do flotacji węgla w KWK "Krupiński". Zbiór referatów na seminarium "Flotacja węgla" Z-5, s.145, GIG, RZPW, SITG, Katowice - Jastrzębie Zdrój

Sablik J. 1980. Flotowalność polskich węgla kamiennych jako funkcja stopnia ich uwęglania. Prace GIG, seria dodatkowa, Katowice

Sablik J. 1982. Int. J. Min. Process. 9, 245

Sablik J. 1985. Polish J. Chem. 59, 433

Sablik J. 1986. Własności powierzchniowe węgla kamiennych i stymulatory ich aktywności flotacyjnej. Prace GIG, seria dodatkowa, Katowice

Sablik J. 1989. Pol. Techn. Rev. 1

Sablik J. 1989. Projekty Problemy, Budownictwo Węglowe /w druku/

Sablik J., Makula K., Olszówka J. 1979. Odczynniki flotacyjne jako elementy technologii flotacji węgla. Prace GIG, seria dodatkowa, Katowice

Sablik J., Olszówka J., Makula K. 1986. Odczynnik FK - nowy kolektor do flotacji węgla. Zbiór referatów na seminarium "Flotacja węgla" Z-5, s.121, GIG, RZPW, SITG, Katowice - Jastrzębie Zdrój

Sablik J., Brzezina E. 1989. Standardowa i technologicznie optymalna flotowalność muiów węglowych /w przygotowaniu do druku/

Sablik J. et al. 1989. Zgłoszenie patentowe GIG nr P-278549

Wójcik W., Białopiotrowicz T., Jańczuk B. 1988. Fuel 67 /5/, 688-692

Abstract

Sablik J., 1989. Dependence of the coking coal and flotation response on the chemical composition of collecting agent. Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 171-172 (polish text)

The results of the research on the influence of collectors of various chemical composition on the coking coal flotation response are presented. The greatest flotation response of the tested coal was found with an ester of unsaturated acid which was able to create π -bondings.

СОДЕРЖАНИЕ

Е.Саблик, 1989. Зависимость флотационной активности коксовых углей от химического состава реагента собирателя. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 171-179

Представлены результаты исследований влияния реагента собирателя с различным химическим составом на флотационные активности коксовых углей. Определено, что наибольшую флотационную активность этих углей может возбудить эфир ненасыщенной кислоты, т.е. вещество, способное образовать соединение типа π .