

Piotr SOBEL

Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej

WPLYW ZWIĄZKÓW TYPU KWASÓW I AMIN
ALIFATYCZNYCH NA ZWILŻALNOŚĆ WĘGLA
PRZEZ NAFTĘ ORAZ NA WYNIKI AGLOMERACJI

Wstęp

Proces aglomeracji sferycznej jest stosunkowo mało znany jako metoda wzbogacania ziarn bardzo drobnych, aczkolwiek samo zjawisko zostało zaobserwowane już w roku 1952. Fakt ten sasygnalizował Stock [1]. Podał on, że w wyniku mieszania suchego siarczanu baru z benzenem tworzyły się kuliste agregaty o średnicy 0,5 do 1,0 mm. Później wykazano [2], że tego rodzaju formy mogą powstać z siarczanu baru zawieszonego w innych cieczach organicznych, lecz warunkiem ich tworzenia się jest obecność drugiej cieczy nie mieszającej się z nimi, takich jak np. woda.

W badaniach Stocka benzen zawierał pewne ilości wody. Ilość wody w nim rozpuszczona była wystarczająca do utworzenia ciekłych połączeń między siarczanem baru.

Analiza termodynamiczna, przeprowadzona w sposób analogiczny do analizy podstawowego aktu flotacji wykazuje, że proces aglomeracji sferycznej może być stosowany również do wzbogacania kopalin. Jest to jeden z wielu kierunków obecnie prowadzonych badań nad wykorzystaniem tej metody.

Część I

Wpływ związków powierzchniowo czynnych na wartość
kąta zwilżania węgla przez naftę

Materiał do badań oraz przygotowanie próbek

Do pomiarów pobrano wyselekcjonowane próbki węgla i skał towarzyszących z pokładów węgla KWK „Sołonica”. Próbki węgla zawierały od 1,2 do

2,6 % popiołu. Do pomiarów kąta zwilżania sporządzono zgłady badanego węgla i skał towarzyszących.

Metodyka pomiaru

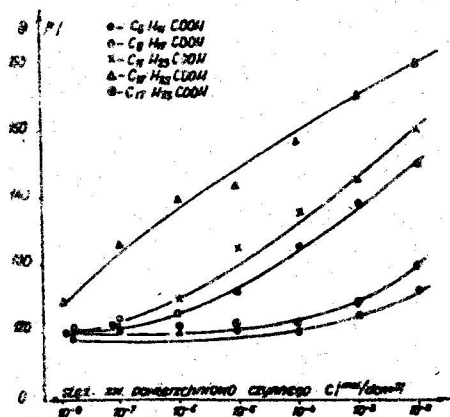
Pomiary kąta θ prowadzono na aparacie zaprojektowanym i wykonanym przez Instytut Przeróbki Kopalni Politechniki Śląskiej. Pozwala on na pomiar bezpośredni kąta zwilżania z dokładnością $\pm 5^\circ$. Przyrząd charakteryzuje się wysoką dokładnością i powtarzalnością wyników. Pomiary prowadzono w 8-miu punktach zgładu. Z uzyskanych wyników wyliczano wartość średnią. Pokażdziej serii pomiarów, prowadzonych przy danym stężeniu związku powierzchniowo czynnego, powierzchnia zgładu była szlifowana na mokro. Zapewniało to te same warunki pomiaru w każdej serii.

Odczynniki

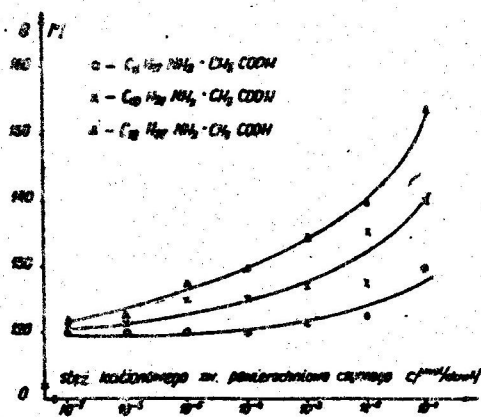
W pomiarach kąta zwilżania, jako związków powierzchniowo czynnych użyto kwasów i amin alifatycznych. Ciecz mostkującą stanowiła nafta oczyszczona.

Wyniki pomiarów

Potrzeba przeprowadzenia pomiarów kąta zwilżania wynikała z wniosków Kitchenera [9], który określił zależność między wartością kąta a rodzajem procesu, jaki wówczas zachodzi. Zgodnie z jego twierdzeniem, pro-



Rys. 1. Zależność kąta zwilżania węgla przez naftę od stężenia i długości rodnika rozpuszczonego w niej kwasu alifatycznego



Rys. 2. Zależność kąta zwilżania węgla przez naftę od stężenia i rodzaju rozpuszczonych w niej octanów amin

ces aglomeracji ma miejsce wówczas, gdy kąt zwilżania przekracza wartość ok. 135° . Kąt zwilżania nafty na węglu wynosił średnio około $118-120^{\circ}$. Stosując związki powierzchniowo czynne obserwujemy wzrost tej wartości. Charakter tych zmian przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Z przedstawionych wykresów wynika, że na wartość kąta θ zwilżania wpływa zarówno stężenie jak i długość łańcucha węglowodorowego stosowanego odczynnika. Pomiarzy zwilżalności przeprowadzone na próbkach skał towarzyszących, we wszystkich przypadkach wykazały zerowe wartości kąta.

Z wykresu na rys. 1. wynika, że największy wpływ na wzrost wartości kąta θ posiada kwas stearynowy. Przy stężeniu 10^{-2} mol/dm³ wartość θ rośnie do 160° . Inne kwasy o krótszym łańcuchu węglowodorowym wpływają w mniejszym stopniu na wartość kąta θ . Kwas olejowy, posiadający jedno wiązanie podwójne oraz konfigurację przestrzenną typu „cis”, oddziałuje podobnie jak kwasy o krótkim łańcuchu węglowodorowym.

Podobne zależności stwierdzono stosując jako związki powierzchniowo-czynne octany amin. Charakter zmian wartości θ jest podobny jak w przypadku kwasów alifatycznych (rys. 2).

Wnioski

Stosowanie związków powierzchniowo- czynnych typu kwasów i amin alifatycznych pozwala na zwiększenie kąta zwilżania węgla przez naftę powyżej wartości 135° , zalecanej przez Kitchenera.

Część II

Wprowadzenie do aglomeracji węgla

Badania nad zastosowaniem aglomeracji sferycznej w tym zakresie prowadził m.in. Capes i współpracownicy [4]. W tym przypadku problem dotyczył odzysku bardzo drobnych ziarn węgla o uziarnieniu poniżej 1 mm. Analiza popiołu w poszczególnych klasach ziarnowych wykazała, że 74 % popiołu znajduje się w klasie poniżej 22 μ m. Jako cieczy mostkującej używano oleju napędowego, nafty, surowego masutu oraz oleju lekkiego.

Stosując naftę jako ciecz mostkującą w ilości 20-43 % (ciężarowo w stosunku do suchej masy czystej substancji węglowej) uzyskano koncentraty o zawartości popiołu 6,9-5,2 % (przy $\alpha = 21$ %) i siarki w granicach 3,8-2,8 % przy wysokich uzyskach części palnych i lotnych, w granicach 90 %.

Przy próbach prowadzonych w sposób ciągły koncentrat zawierał 4-6 procent popiołu przy uzyskach części palnych i lotnych 80-90%. Innym

przykładem zastosowania sferycznej aglomeracji były prace Farnanda i Puddingtona [5] nad odzyskiem germanu, zawartego w węglu ze złoża Long Bay (Kolumbia Brytyjska). Otrzymane koncentraty zawierały od 0,07-0,11% Ge (przy $\alpha = 0,004$ % Ge), przy uzyskach od 65 do 90 %.

W roku 1956 opracowano metodę odzysku węgla z wysokozapopielenych mułów płuczkowych. Proces ten, zwany procesem Conwertrola [6], zastosowano w Niemczech. Pozwalał on na odzysk tą metodą 95 % substancji węglowej. Stosowana ilość cieczy mostkującej wynosiła od 3-10 % w stosunku do części stałych i zależała od rodzaju oleju, jego temperatury oraz składu ziarnowego nadawy. Otrzymany koncentrat zawiera 5-6 % popiołu. Podobne instalacje pracują w Stanach Zjednoczonych w Zakładach U.S. Steel Corporation. Najnowsze badania w tym zakresie zostały zaprezentowane przez Sarkar'a G.G. [7]. Dotyczyły one węgla indyjskich o wysokim zapo-
pieleniu.

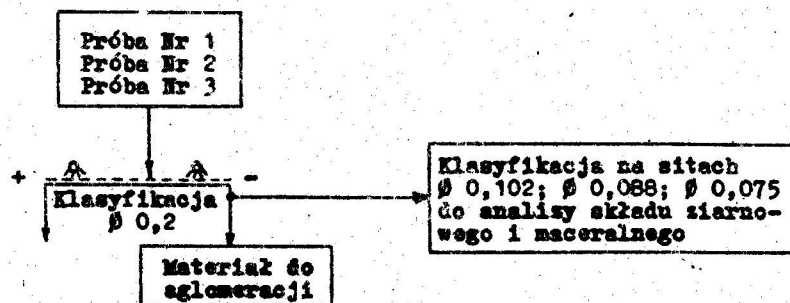
Jak wynika z analizy literatury, badania, jakie były dotychczas prowadzone, dotyczyły węgla o zawartości popiołu od 20 do 35 %.

Cel badań

Celem badań było przeprowadzanie prób aglomerowania węgla, oraz wpływu związków powierzchniowo-czynnych na przebieg procesu oraz wyniki wzbogacania.

Materiał do badań

Do prób użyto materiału odpadowego, pochodzącego ze ścierów technologicznych zakładu przerobowego EWK „Sołonica” (Próba Nr 1), oraz mułu węglowy z osadnika betonowego (Próba Nr 2) i klasa ziarnowa 0,2-0 mm odesłana z mieszanki energetycznej, produkowanej jako sortyment 6-0 mm (Próba Nr 3). Charakterystyka prób przedstawiona została w tablicy 1. Sposób przygotowania materiału podano na schemacie rys. 3.



Rys. 3. Schemat przygotowania materiału do badań

Tablica 1

Analiza składu ziarnowego i maceralnego
prób węgla z KWK „Sołonica”

	Klasa ziarnowa (mm)	Próby		
		Nr 1	Nr 2	Nr 3
Wychód klas ziarnowych γ (%)	0,2 - 0,102	54,2	39,7	36,2
	0,102 - 0,088	17,4	22,1	12,4
	0,088 - 0,075	16,2	10,2	10,8
	- 0,075	12,2	28,0	40,6
Skład maceralny (%) objętość.	Witrynit	81,2	79,6	76,2
	Egzytnit	6,0	6,2	8,6
	Inertytnit	12,8	14,3	14,2
Zawartość po- piołu w klasie A %	< 0,2 mm	51	35	23
	< 0,1 mm	54	38	27

Metodyka badań

Jako ciecz mostkującą zastosowano naftę oczyszczoną oraz kwasy i aminy alifatyczne, jako związki powierzchniowo czynne.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej na prostym zestawie aparaturowym. W jego skład wchodziło naczynie o pojemności 1 dcm³ z mieszadłem skrzydełkowym; pozwalało ono na uzyskanie w naczyniu, podczas pracy mieszadła, wysokich naprężeń ścinających, niezbędnych dla efektywnego emulgowania cieczy mostkującej (I stopień aglomerowania). W drugim naczyniu zastosowano mieszadło przepływowe, wywołujące intensywną cyrkulację zawiesiny w całej objętości, przy wydatnie niższych naprężeniach ścinających (II stopień aglomerowania). Próbkę materiału rozcieńczoną wodą do wymaganego zagęszczenia β_w kierowano do pierwszego naczynia, do którego po czasie 60 s, nie przerywając mieszania, dodawano ciecz mostkującą. Po czasie 300 s zawieszinę kierowano do II stopnia aglomerowania, gdzie poddawano materiał aglomeracji również przez 300 s. Otrzymane aglomeraty wydzielano na sicie o wymiarach oczek 0,25 mm, gdzie je poddawano przemywaniu wodą. Produkty klasyfikacji suszono i poddawano analizie. W niektórych przypadkach analizowano wielkość i kształt aglomeratów za pomocą mikroskopu. Przyjęta metoda pozwalała na ocenę przebiegu procesu oraz określenie wpływu badanych czynników.

Wyniki badań

Rezultaty, jakie uzyskano podczas prób aglomeracji, zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Związek pow. czynny	Stę- żenie	W y c h ó d koncentratu			Zawartość popiołu w:									U z y s k części palnych i lotnych %												
						koncentracje V %			w odpadach %																		
			Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 1	Nr 2	Nr 3													
			mol/dm ³															%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	-	0	39,91	47,22	58,20	13,44	9,28	7,21	74,13	58,02	45,46	68,77	65,90	70,31													
2	C ₅ H ₁₁ COOH	10 ⁻⁷	45,13	54,11	62,10	31,10	17,62	13,16	73,14	55,92	39,38	68,72	68,58	70,12													
		10 ⁻²	59,69	63,22	65,90	37,96	21,33	15,21	75,32	58,82	36,79	78,79	76,51	71,63													
3	C ₈ H ₁₇ COOH	10 ⁻⁷	40,28	49,01	59,60	15,91	11,08	9,94	75,35	57,95	33,02	69,69	67,04	69,08													
		10 ⁻²	59,54	60,08	72,20	33,93	21,20	14,86	74,20	56,45	43,96	78,92	72,83	79,78													
4	C ₁₁ H ₂₃ COOH	10 ⁻⁷	45,77	52,30	60,70	18,09	13,06	10,34	76,56	59,56	42,96	74,67	69,95	70,82													
		10 ⁻²	61,67	70,11	76,60	36,03	22,36	15,06	78,47	67,99	45,57	82,70	83,74	83,63													
5	C ₁₇ H ₃₅ COOH	10 ⁻⁷	46,16	54,12	61,10	24,20	17,62	12,21	74,80	53,93	39,33	71,27	68,59	69,44													
		10 ⁻²	62,98	68,06	74,50	37,00	26,00	16,82	75,81	54,01	41,52	81,19	77,48	80,60													
6	C ₁₇ H ₃₃ COOH	10 ⁻⁷	44,97	52,30	62,10	20,04	14,38	12,14	74,36	58,04	40,6	71,77	68,89	70,78													
		10 ⁻²	65,53	73,22	79,20	38,36	27,08	16,90	80,25	56,20	51,2	85,57	82,14	86,66													
7	C ₈ H ₁₇ NH ₂ ·CH ₃ ·COOH	10 ⁻⁷	42,01	51,13	63,20	19,15	13,48	12,20	75,45	57,22	39,34	70,46	68,05	71,22													
		10 ⁻²	33,54	40,62	50,10	25,30	18,20	15,33	67,88	46,35	28,60	53,99	51,12	54,34													
8	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂ ·CH ₃ ·COOH	10 ⁻⁷	49,26	55,71	63,20	25,06	18,76	15,60	75,98	55,70	34,08	75,17	69,62	68,74													
		10 ⁻²	11,92	24,20	42,30	28,72	19,21	15,82	55,48	39,80	28,61	17,81	30,07	46,36													
9	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ ·CH ₃ ·COOH	10 ⁻⁷	43,54	51,13	64,02	20,48	15,35	13,21	75,77	55,10	39,44	71,67	66,58	71,83													
		10 ⁻²	21,07	30,08	49,20	37,14	19,21	17,06	55,08	41,40	28,67	27,20	37,38	52,96													

Warunki: ciecz mostkująca

- nafta

zużycie cieczy mostkującej $\lambda = 150 \text{ dm}^3/\text{Mg}$ zagęszczenie $-\beta_w = 60 \text{ g/dm}^3$.

Równolegle prowadzono obserwacje otrzymanych aglomeratów pod mikroskopem. Analiza wyników zestawionych w tabeli 2 wykazuje zmniejszenie selektywności procesu. Równocześnie obserwacje mikroskopowe wskazują na polepszenie jakości uzyskiwanych aglomeratów, tzn. wzrost ich wymiarów, wytrzymałości mechanicznej oraz uzyskiwanie kształtów zbliżonych do kuli.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że związki powierzchniowo czynne typu kwasów i amin alifatycznych w sposób wyraźny obniżają selektywność procesu. Tym nie mniej w wielu przypadkach mogą być stosowane jako związki wpływające na jakość oraz stopień zaglomerowania węgla.

LITERATURA

- [1] Stock D.I., Micro-spherical aggregation of barium sulphate. *Nature*, 170, pp. 423, 1952.
- [2] Fuerstenau D.W., Wykłady.
- [3] Laskowski J., Fizykochemiczne podstawy przeróbki kopalin.
- [4] Capes C.E., Mc. Ilhinney A.E., Coleman R.D, Beneficiation and bulling of coal., *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 247, pp. 233-237, 1970.
- [5] Farnand I.R., Puddington I.G., Oil-phase agglomeration of germanium-bearing vitrain coal in a shaly sandstone deposit. *Can. Min. Metall. Bull.* 62, pp. 267-271, 1969.
- [6] Brisse A.M. and McMorris W.L., Convertrol process. *Trans. AIME Min. Eng.*, pp. 258-261, 1958.
- [7] Sarkar G.G. Konar B.B., Sakha S. and Dos Chwodhury K.P., Demineralisation studies on bench/pilot scale by agglomeration technique. - VII International Coal Preparation Congress Reports, pp. 6-15, Donieck 1979.
- [8] Sherrington P.J., Granulation of sand as aid to understanding fertilizer granulation. The relation between liquid-phase content and average granule size. *Chem. Eng.* 220, pp. 201-215, 1968.
- [9] Kitchener J.A., Wykłady.

EFFECT OF ACID TYPE COMPOUNDS AND ALIPHATIC AMINE
ON WETTABILITY OF COAL BY KEROSENE AND AGGLOMERATION RESULTS