

Sławomir SOBIERAJ
Barbara MAJKA-MYRCHA

Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej

BADANIE WŁASNOŚCI ELEKTROKINETYCZNYCH
ORAZ FLOTOWALNOŚCI WĘGLI GÓRNOŚLĄSKICH
O RÓŻNYM SKŁADZIE PETROGRAFICZNYM

1. Wprowadzenie

Jedną z dróg możliwych dla poprawy efektywności zużycia węgla jest przeprowadzenie go w produkty ciekłe drogą upłynniania z następującym po tym dalszym przerobem półproduktu w kierunku otrzymania paliw płynnych, bądź też węgla rafinowanego. Badania tego procesu prowadzone są na szeroką skalę w wielu państwach posiadających bogate zasoby węgla w tym również i w Polsce [1]. Wydajność procesu upłynniania, poza szeregiem czynników technologicznych, uwarunkowana jest głównie składem petrograficznym surowca, a mianowicie zawartością reaktywnych macerałów węglowych - wytrynitu i egzynitu, a niezależna jest od stopnia uwęglenia. Dlatego też główne zadania stawiane przeróbce węgla przed procesem upłynniania sprowadza się do usunięcia z surowca niereaktywnego inertynitru oraz składników mineralnych. Biorąc pod uwagę, że dla uwolnienia poszczególnych macerałów nader często należy stosować głęboki przemiał, jedną z najbardziej odpowiednich metod wzbogacania będzie flotacja. Zagadnienie to, pomimo wielu badań [2-4], nie zostało jednak dotychczas rozwiązane w sposób zadowalający. Dlatego też w odniesieniu do węgla górnośląskich podjęto badania podstawowe tego procesu. Punkt wyjściowy stanowiła znana teza mówiąca, że dla flotacji zbieraczami apolarnymi istotne znaczenie posiada ładunek elektryczny powierzchni wzbogacanych ziarn. Wiadomo bowiem, że adsorpcje niepolarnych kolektorów przebiega najlepiej na powierzchniach pozbawionych ładunku elektrycznego. W badanym układzie mieszaniny macerałów węglowych wydaje się możliwym regulowanie potencjału powierzchni poszczególnych składników przez oddziaływanie takimi procesami jak utlenienie powierzchni [5-6], czy też adsorpcję jonowych związków powierzchniowo czynnych w kierunku stworzenia odpowiednich warunków umożliwiających selektywną ich flotację.

W zakresie obecnego etapu pracy wchodzi przebadanie własności elektrokinetycznych kilku wybranych węgli (z których każdy reprezentuje osobny typ petrograficzny), w zależności od zmiany takich parametrów jak pH pulpy, czasu utleniania powierzchni oraz adsorpcja jonowych związków powierzchniowo czynnych. Równolegle z tymi pomiarami przeprowadzono oznaczenia wpływu tych parametrów na flotowalność naturalną badanych węgli.

2. Badania własne

2.1. Materiały

Do badań użyto węgli z trzech kopalń o różnym stopniu uwęglenia, wysokiej czystości pod względem zawartości substancji popiołowej oraz o zróżnicowanym składzie petrograficznym, ze zdecydowaną przewagą jednego z macerałów. Wyboru węgli dokonano wg J. Ziółkowskiego [7].

Charakterystyka petrograficzna badanych węgli

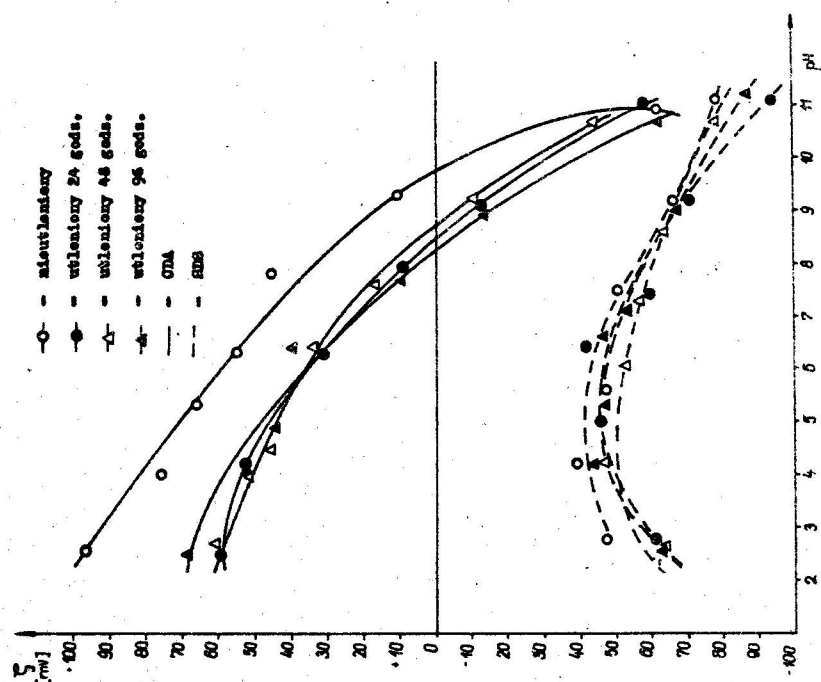
Tablica 1

Węgiel	Kopalnia	Pokład	Typ	Zawartość %			
				Witrynit	Egzytynit	Inertynit	Popiół
A	Zabrze	620	34	97	2	1	2,6
B	Katowice	510	32	40	57	śl.	2,4
C	Kazimierz Juliusz	510	31,2	15	19	65	5,3

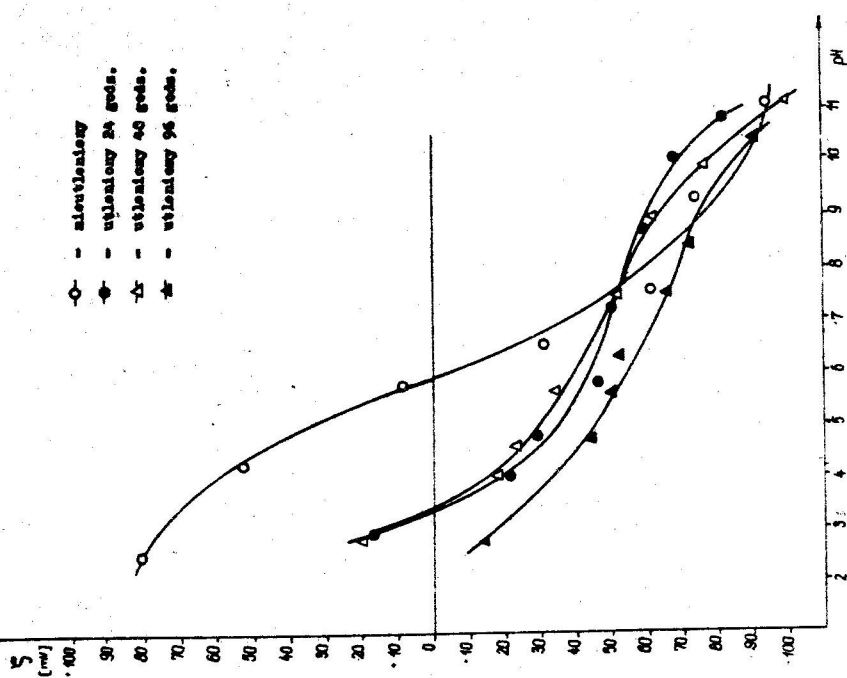
Pomiary potencjału elektrokinetycznego oraz oznaczenia flotowalności, przeprowadzono stosując wodę podwójnie destylowaną. Do regulacji pH stosowano roztwory HCl i NaOH. Wszystkie odczynniki stosowane w pracy posiadały stopień czystości cz.d.a.

2.2. Metodyka prowadzenia badań

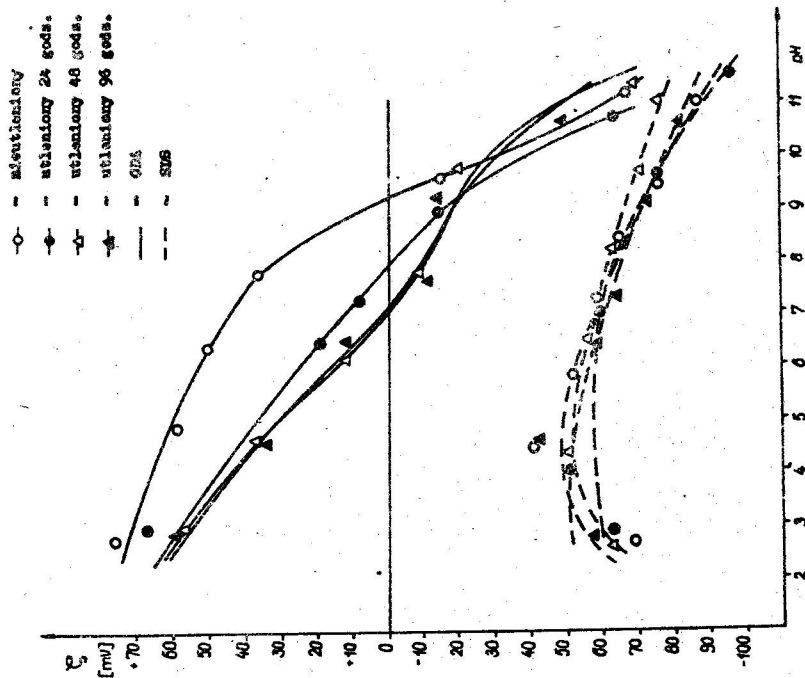
Pomiar potencjału elektrokinetycznego wykonywano metodą mikroelektroforezy. Do oznaczenia tego stosowano naważkę drobno utartego węgla



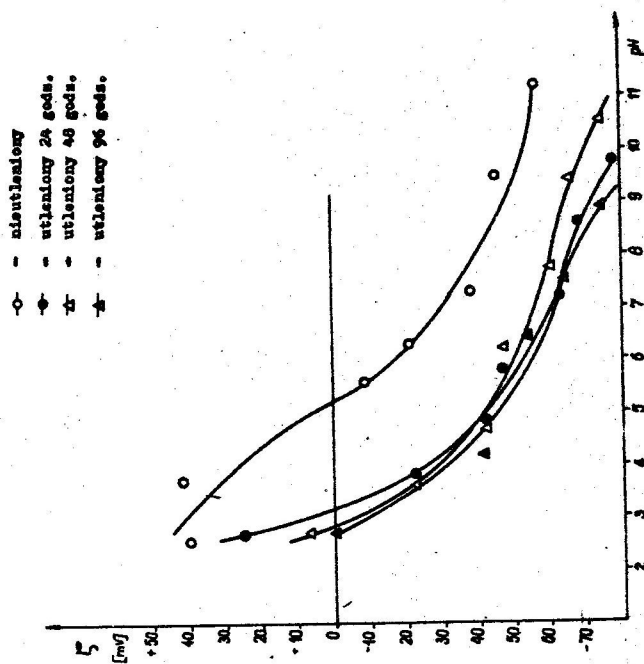
Rys. 2. Wpływ kolektora kationowego (CDA) i anionowego (SDS) na potencjał elektrokinetyczny węgla. A w zależności od pH oraz czasu utlenienia



Rys. 1. Zmiana potencjału elektrokinetycznego węgla A w funkcji pH oraz czasu utleniania



Rys. 4. Wpływ kolektora kationowego (CDA) i anionowego (SDS) na potencjał elektrokinetyczny węgla. B w zależności od pH oraz czasu utleniania



Rys. 3. Zmiana potencjału elektrokinetycznego węgla B w funkcji pH oraz czasu utleniania

(100 mg) oraz 50 ml roztworu wodnego o odpowiednim pH. Czas mieszania zawiesiny wynosił 10 minut, a czas sedymentacji przed pomiarem 1 minutę.

Badanie flotowalności przeprowadzono w aparacie Hallimonda. Do prób stosowano naważkę węgla 1,00 g w klasie 0,2 - 0,075 mm a objętość roztworu wynosiła 80 cm³. Zawiesinę przed pomiarem mieszano 600 s, następnie wprowadzono do aparatu i flotowano przez 120 s przy stałym natężeniu przepływu powietrza, wynoszącym 5 dm³ na godzinę.

Roztwory związków powierzchniowo czynnych - chlorowodoru dodecylaminy (CDA) oraz soli sodowej siarczanu dodecylowego (SDS) o stężeniu 10⁻⁴ m, przygotowywano każdorazowo bezpośrednio przed pomiarem.

Odczyn pH zawiesin mierzono przy pomocy pehametru przed i po pomiarze. Wartości pH podane na wykresach są wielkościami średnimi.

Próbki utlenionych węgla przygotowano w laboratorium, ogrzewając je w suszarce laboratoryjnej w atmosferze powietrza w temperaturze 125°C przez odpowiednio 24, 48 i 96 godzin. Wyjściowe próbki użyte do badań były rozdrobione bezpośrednio przed utlenieniem.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Opierając się na badaniach elektrokinetycznych wcześniejszych prac [2] oraz wynikach własnych badań elektrokinetycznych i mikroflotacyjnych w obecności wybranych odczynników można określić charakter powierzchni różnych typów węgla nieutlenionych i utlenionych oraz możliwość poprawy ich własności flotacyjnych.

Przebieg potencjału elektrokinetycznego węgla różnych typów nie jest jednakowy. Ujemne wartości potencjału dzeta wzrastają przy zmniejszeniu stopnia uwęglenia i przy wzroście pH. Największe różnice potencjałów badanych węgla nieutlenionych występują dla pH 4,5 ÷ 8,0.

Odpowiednie i.e.p. dla węgla A, B, C, wynoszą; 6,0; 5,1; 4,9 (porównaj rys. 1, 3, 5). Im mniejszy stopień uwęglenia, tym szybciej uzyskuje się zmianę znaku powierzchni nieutlenionych w funkcji pH. Właściwość ta zostaje zachowana w środowisku kolektora kationowego i kolektora anionowego. Wyniki pokazują, że jony wodorowe i wodorotlenowe są dla tych węgla potencjałotwórcze.

Jak pokazano na rys. 1, 2, 5, pod wpływem działania tlenu, i.e.p. wszystkich węgla przesuwa się do obszaru kwaśnego w granicach pH 2,6-3,4.

Zmiany potencjału dzeta wywołane utlenianiem w porównaniu do węgla nieutlenionego, są relatywnie małe dla wartości pH > 7,0; natomiast bardzo duże zmiany występują dla pH < 7,0 (zwłaszcza dla węgla A). Zjawisko to Sun [3] tłumaczy zdolnością rozpuszczania się kwasów humusowych w

środowisku alkalicznym. Kwasy humusowe są główną składową produktów utleniania i tworzą się na powierzchni węgla w zależności od warunków utleniania. Są one nierozpuszczalne w kwaśnych roztworach i dlatego potencjał dzeta węgla ulega wówczas dużym zmianom na skutek utleniania.

Prowadząc badania potencjału dzeta węgla w roztworach CDA stwierdzono silny wpływ tego odczynnika na własności powierzchniowe wszystkich nieutlenionych i utlenionych węgla, w całym zakresie pH. Z dużych zmian potencjału dzeta wynika, że zarówno na powierzchni węgla utlenionych jak i nieutlenionych zachodzi wyraźna adsorpcja kolektora kationowego, pomimo dodatniego ładunku powierzchni w środowisku kwaśnym. Następuje znaczne przesunięcie punktu zmiany znaku; dla węgla nieutlenionych A, B, C odpowiednio do pH 9,8; 9,15; 7,7 i dla utlenionych do pH 8,2-8,7; 7,0 - 7,9; 5,5 - 7,6 (porównaj rys. 2, 4, 6).

Wykazano również (rys. 2, 4, 6) silną adsorpcję kolektora anionowego na powierzchni węgla nieutlenionych i utlenionych. Istotny wpływ tego kolektora na powierzchnię węgla A i C utlenionych i nieutlenionych jest widoczny tylko w roztworach kwaśnych do pH 5,0 - 7,6. Natomiast potencjał węgla B zmienia się w całym zakresie pH, z wyjątkiem węgla B utlenionego. W roztworach pH silnie alkalicznych powierzchnia węgla A i C jest już całkowicie pokryta ładunkami ujemnymi, powstałymi na skutek utlenienia, wobec czego nie zachodzi istotna zmiana charakteru powierzchni pod wpływem kolektora anionowego.

Adsorpcja SDS na powierzchni wszystkich węgla jest tak silna, że bez względu na czas utleniania powierzchnie próbek mają prawie identyczny potencjał dzeta.

Charakter zmian potencjału powierzchni wszystkich węgla wywołany obecnością kolektora kationowego mówi o występowaniu na powierzchni węgla, zarówno miejsc dodatnich i ujemnych, pomimo sumarycznego potencjału dodatniego w obszarze pH kwaśnego. Dopiero w roztworach silnie alkalicznych, gdy ilość jonów aminy znacznie spada, adsorpcja grup kationowych ulega zmniejszeniu.

W celu wykazania istnienia różnic we flotowalności węgla o różnym stopniu uwęglenia nieutlenionych i utlenionych, najbardziej istotne efekty wzrostu flotowalności z zastosowaniem kolektorów ujęto w tablicy 2 i 3. Wnioski wynikające z tych pomiarów wymagają sprawdzenia na drodze selektywnej flotacji przy użyciu dodatkowo zbieracza apolarnego w maszynce typu Mechanobr. Badania takie są obecnie prowadzone.

Tablica 2

Wpływ kolektora kationowego na zmianę zdolności flotacyjnych węgla

Wartość pH	Typ węgla	Węgiel nieutle- niony %	Węgiel utlen. 24 godz. %	Węgiel utlen. 48 godz. %	Węgiel utlen. 96 godz. %
3,5 - 4,0	A (witrynit)	50	10	20	25
	B (egzynit)	10	0	10	10
	C (inertynit)	20	25	15	20
7,0 - 7,5	A (witrynit)	25	5	10	0
	B (egzynit)	0	0	0	-10
	C (inertynit)	0	20	10	15
10,0 - 11,0	A (witrynit)	5	0	-10	0
	B (egzynit)	20	35	0	20
	C (inertynit)	30	50	40	40

Tablica 3

Wpływ kolektora anionowego na zmianę zdolności flotacyjnych węgla

Wartość pH	Typ węgla	Węgiel nieutle- niony %	Węgiel utlen. 24 godz. %	Węgiel utlen. 48 godz. %	Węgiel utlen. 96 godz. %
3,5 - 4,0	A (witrynit)	30	20	35	20
	B (egzynit)	35	10	50	100
	C (inertynit)	5	25	10	5
7,0 - 7,5	A (witrynit)	20	5	5	-20
	B (egzynit)	0	10	0	15
	C (inertynit)	10	25	15	5
10,0 - 11,0	A (witrynit)	0	0	-5	-20
	B (egzynit)	40	10	0	35
	C (inertynit)	25	70	0	30

Wyniki w tabelach 2 i 3 przedstawiono w sposób różnicowy tzn. wyrażona przrost wychodu flotacyjnego w stosunku do flotacji prowadzonej w tych samych warunkach (pH, czas utlenienia) w czystej wodzie.

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost wartości pH powoduje zmianę znaku potencjału dzeta rozpatrywanych nieutlenionych węgli - z dodatniego na ujemny. Największe różnice w własnościach elektrokinetycznych występują dla pH 4,5 - 8,0. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglania i wartości pH rośnie ich ujemny potencjał elektrokinetyczny oraz następuje przesunięcie i.e.p. Wartość i.e.p. uzależniona jest także od czasu utlenienia. Dla węgli utlenionych do 48 godzin określono i.e.p. odpowiednio przy pH 2,8 - 3,4. Dalsze utlenianie powoduje zmianę ładunku powierzchni na ujemny w całym zakresie pH. Zaobserwowano, że pomimo utlenienia w czasie 24 i 28 godzin potencjał elektrokinetyczny węgli różnych typów nie jest jednakowy. Zostają zachowane więc różnice własności powierzchniowych.

Istotny wpływ SDS na zmianę charakteru powierzchni przebadanych węgli w określonym czasie utleniania obserwuje się tylko w środowisku kwaśnym. Niezależnie od wartości pH, SDS obniża silnie potencjał elektrokinetyczny nieutlenionego węgla B, bez względu na czas jego utleniania. Przebieg zmian wartości potencjału dzeta pod wpływem SDS wszystkich węgli nieutlenionych i utlenionych ma podobny charakter, różnią się tylko nieznacznie wartości bezwzględne.

Stwierdzono bardzo silny wpływ kolektora kationowego na powierzchnię wszystkich typów węgli utlenionych, a także nieutlenionych w całym zakresie pH. Następuje bardzo wyraźne przesunięcie punktu i.e.p., lecz zostaje zachowana różnica w położeniu tych punktów dla poszczególnych węgli.

Wykazano, że drogą adsorpcji w odpowiednich warunkach zbieraczy zarówno anionowych jak i kationowych można osiągnąć znaczne zróżnicowanie we własnościach flotacyjnych rozpatrywanych maceratów.

LITERATURA

1. Międzynarodowa Szkoła - "Seminarium" - Przetwórstwo węgla na produkty ciekłe metodą uwodornienia. Główny Instytut Górnictwa, Katowice - Wisła, 1977.
2. Wen W.W. and S.C. Sun, An Elektrokinetic Study on the Amine Flotation of oxidized Coal. Trans. AIME vol. 262, no 2, 1977.
3. Campbell J.A.L., S.C. Sun, Anthracite Coal Elektrokinetics. Trans. AIME vol. 247, No 2, June 1970.
4. Campbell J.A.L., S.C. Sun, Bituminous Coal Elektrokinetics. Trans. AIME vol. 247, No 2, June 1970.

5. Baranow L.A., F.M. Stankevich, O wlijanii zarjada powierzchni okisliennogo uгля na jego flotirujemost. Fizikotiechnioskije problemy rozrabotki poleznych iskopajemych, Nr 1, 1971.
6. Iskra J., Laskowski J., New Possibilities for Investigating Air-Oxidation of Coal Surfaces at Low Temperatures, Fuel, vol. XLVI, January 1967, s.5-12.
7. Ziółkowski J., Podstawowe macerały w węglu kamiennym i zmiany ich własności fizycznych i chemicznych w zależności od stopnia uwęglania węgla z polskich zagłębi węglowych. Praca doktorska. Gliwice - Politechnika Śląska.

AN ELECTROKINETIC STUDY ON THE CATIONIC AND ANIONIC FLOTATION OF OXIDIZED COALS FROM UPPER SILESIA DEPOSITS

The influence of oxidation and adsorption of the anionic and cationic collectors on electrokinetic properties of coals have been determined.

These properties have been found to be dependent on the maceral composition of the investigated samples. In the case of non-oxidized coals the position of i.e.p. changes from pH 4.5 (mostly inertinite coal). Surface oxidation results in a shift of these values towards lower pH. In the presence of the dodecyl amine the position of i.e.p. moves distinctly towards higher pH values. In the presence of the anionic collector, however, in the whole pH range negative values of the zeta potential are observed.