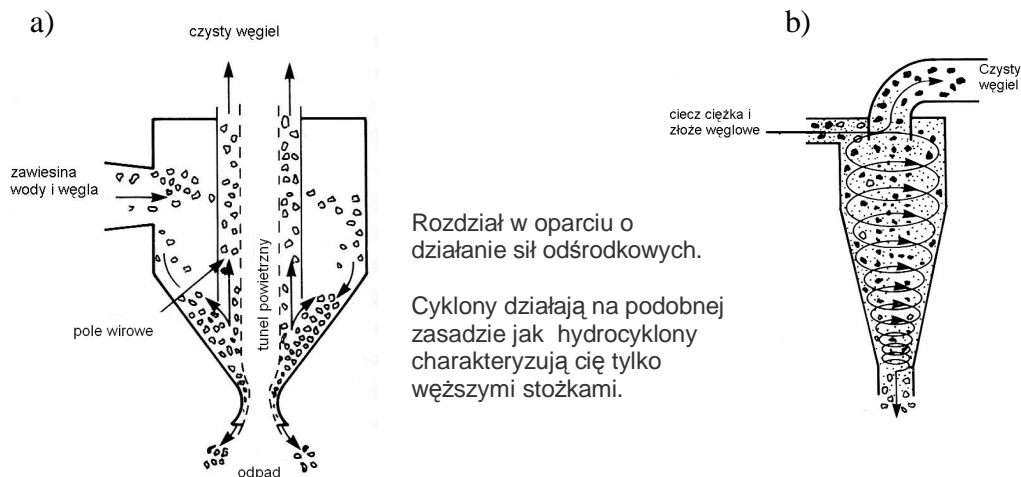


Ćwiczenie nr 5

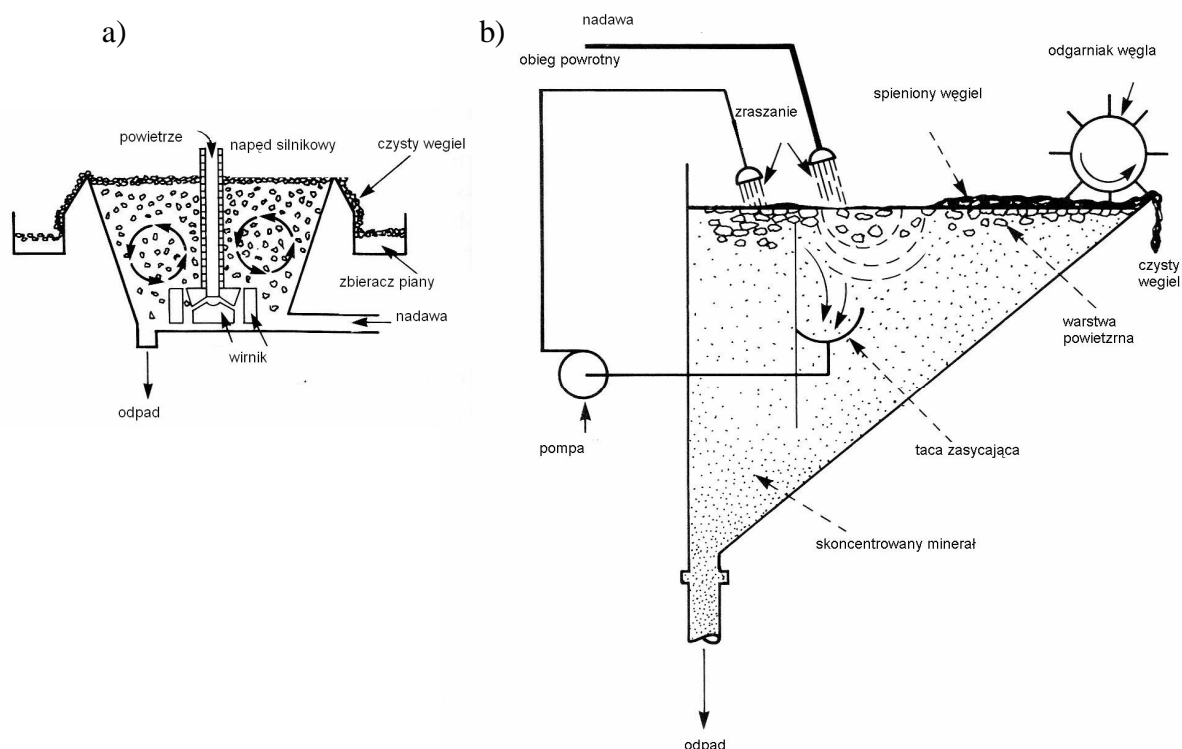
WZBOGACANIE WĘGLA METODĄ FLOTACJI

Węgiel kamienny wydobywany jest na powierzchnię w postaci różnej wielkości ziaren węgla oraz skały płonnej (kamienia, piasku, łupków). Aby mógł stanowić cenny produkt handlowy musi być dostosowany do potrzeb użytkownika. Dostosowywanie takie odbywa się w zakładach przerobczych i polega na usuwaniu nieużytecznych składników (substancji mineralnej) urobku. Wydobyty węgiel poddajemy procesom wzbogacania.

Zawartość substancji mineralnej w węglu wynosi od kilki do 30% mas. Substancja mineralna jest niepożądana w technologii użytkowania węgla. Obniża jakość surowca, w konsekwencji jakość produktu, powoduje korozję urządzeń oraz podwyższa koszty transportu. W znacznej części wydobywane węgle energetyczne spełniają parametry gwarancyjne kotłów i niw wymagają wzbogacania. Wzbogacone węgle energetyczne odznaczają się podwyższoną wartością opałową oraz mniejszą emisją tlenków siarki. Węgla koksowe, przeznaczone do produkcji koksu powinny charakteryzować się niską zawartością substancji mineralnej zatem większość z nich jest wzbogacana. Zanieczyszczenia mineralne wpływają ujemnie na stan plastyczny węgla a w konsekwencji obniżają wytrzymałość kokсів. Zawartość popiołu w węglu koksowym nie może przekraczać 9% mas. W Polsce funkcjonują obecnie 43 zakłady przerobcze umieszczone przy 41 kopalniach. Najbardziej rozpowszechnionymi technologiami wzbogacania jest **wzbogacanie grawitacyjne**, w tym separacja we wzbogacalnikach z cieczą ciężką (wodne roztwory $ZnCl_2$ lub $CaCl_2$ lub mieszaniny CCl_4 i toluenu lub CCl_4 i bromoformu) oraz wzbogacanie w osadzarkach wodnych. Do wzbogacania drobniejszych klas węgla stosuje się wzbogacanie w **hydrocyklonach (rys.1a)**, **cyklonach (rys.1b)** z cieczą ciężką i wzbogacalnikach spiralnych. Najdrobniejsze klasy ziarnowe węgla wzbogacane są we **flotownikach (rys.2)**.



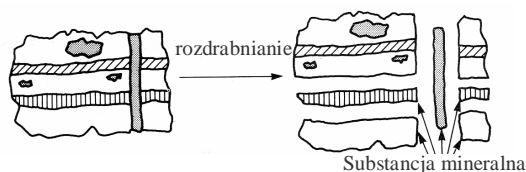
Rys.1. Hydrocyklon (a) i cyklon (b) stosowane w procesach wzbogacania węgla.



Rys 2. Przykłady flotowników a) z silnikiem elektrycznym, b) z mechanizmem natryskowym.

Technologie wzbogacania oparte są na różnicy właściwości fizycznych i chemicznych węgla i substancji mineralnej. Rozróżniamy:

- **Wzbogacanie ręczne**, w wyniku rozdrabniania węgla możliwe jest odłączenie substancji mineralnej słabo związanej z częścią organiczną węgla (rys.3)
- **Wzbogacanie grawitacyjne**, wykorzystujące różnice w ciężarze właściwym. Składniki mineralne mają gęstość na poziomie $2,6 \text{ g/cm}^3$ a substancja węglowa $1,2-1,5 \text{ g/cm}^3$.
- **Flotacja**, opierająca się na różnicy w zwilżalności przez wodę składników mineralnych i węgla
- **Wzbogacanie elektrostatyczne** oparte na odmiennym zachowaniu się cząstek węgla i zanieczyszczeń mineralnych w polu elektrostatycznym
- **Wzbogacanie magnetyczne**, jak wyżej ale w polu magnetycznym
- **Aglomerację olejową** wykorzystującą selektywną adsorpcję oleju na powierzchni hydrofobowej węgla.



Rys. 3. „Ręczne” wzbogacanie węgla

Większość stosowanych w praktyce procesów wzbogacania węgla obejmuje wzbogacanie grawitacyjne mokre – w wodzie i cieczach ciężkich oraz wzbogacanie grawitacyjne suche. Do wzbogacania w środowisku wodnym stosuje się najczęściej osadzarki, w których woda poddawana jest pulsacji. Wzbogacanie w cieczach ciężkich jest dużo efektywniejsze. Skuteczność procesów wzbogacania w cieczach ciężkich zwiększa się przez stosowanie hydrocyklonów, w których zawieszinę węgla wprawia się w ruch wirowy. W tabeli 1 przedstawiono procesy przeróbcze stosowane do wzbogacania węgla w wybranych krajach świata.

Tabela 1. Procesy przeróbcze na świecie

Kraj	Charakterystyka procesów przeróbczych
Australia	W zakładach przeróbczych dominuje separacja z cieczą ciężką, 50-60 % to separatory statyczne oraz cyklony. Węgłe drobne wzbogacane są w koncentratorach spiralnych oraz separatorach grawitacyjnych
Chiny	Wzbogaca się mniej niż 30% węgla
Indie	Wzbogacane są głównie węgle koksowe. Stosowane jest wzbogacanie w cyklonach z cieczą ciężką (węgli grubych) oraz flotacja pianową (węgiel drobny)> Najtańsze jest wzbogacanie w osadzarkach.
RPA	Węgłe charakteryzują się niską zawartością siarki. Dla potrzeb lokalnych węgiel o dużej zawartości popiołu (40%) wzbogaca się w dużych cyklonach z cieczą ciężką. Węgłe drobne wzbogacane są w koncentratorach spiralnych, część węgla poddawana jest procesowi flotacji.
USA	Długa tradycja wzbogacania węgla: stosuje się wzbogacanie magnetyczne, elektrostatyczne oraz chemiczne odsiarczanie. Rezygnuje się z osadzarek i stałych separatorów z cieczą ciężką. Stosuje się systemy cyklonów z cieczą ciężką, a dla drobnych węgla flotację pianową, koncentratory spiralne oraz flotację kolumnową.
Wielka Brytania	Najbardziej oszczędna i efektywna w działalności w zakresie wzbogacania węgla w Europie. Stosuje się częściowe oczyszczanie poprzez usuwanie drobnych frakcji na sitach, frakcje te są następnie dodawane do grubszych już wzbogaconych.
Polska	W Polsce wzbogaca się około 50% węgla. W przypadku węgla energetycznych wzbogacane są przede wszystkim asortymenty grube, w całym zakresie ziarnowym wzbogaca się węgle ortokoksowe i gazowo-koksowe.

Istotnymi czynnikami wpływającymi na możliwość obniżenia zawartości popiołu są:

- charakter zrostów mineralno-węglowych
- rozmieszczenie substancji mineralnej
- całkowita zawartość substancji mineralnej.

FLOTACJA WĘGLA

Termin flotacja obecnie używa się dla określenia flotacji pianowej. Wcześniej rozróżniano również flotację olejową i powierzchniową. Proces flotacji pianowej składa się z kilku operacji, a rozdział następuje w „mętach flotacyjnych”, które są mieszaniną drobno zmielonej kopaliny i wody. Selektowny rozdział zachodzi dzięki wykorzystaniu różnych właściwości fizykochemicznych powierzchni cząstek minerałów, głównie ich różnej zwilżalności.

Podstawowe operacje flotacji pianowej to:

- ✓ Przygotowanie właściwego zagęszczenia rozdrobnionego minerału w wodzie. Stężenie mętów flotacyjnych przyjmuje się w granicach 15-40% części stałych, uziarnienie minerałów rudnych < 2-3 mm, najczęściej poniżej 1 mm.
- ✓ Dodanie do mętów flotacyjnych odpowiednich odczynników i mieszanie.
- ✓ Doprowadzenie do mętów flotacyjnych powietrza.
- ✓ Usunięcie z flotownika piany zawierającej flotujący minerał.
- ✓ Odwodnienie otrzymanych koncentratów.

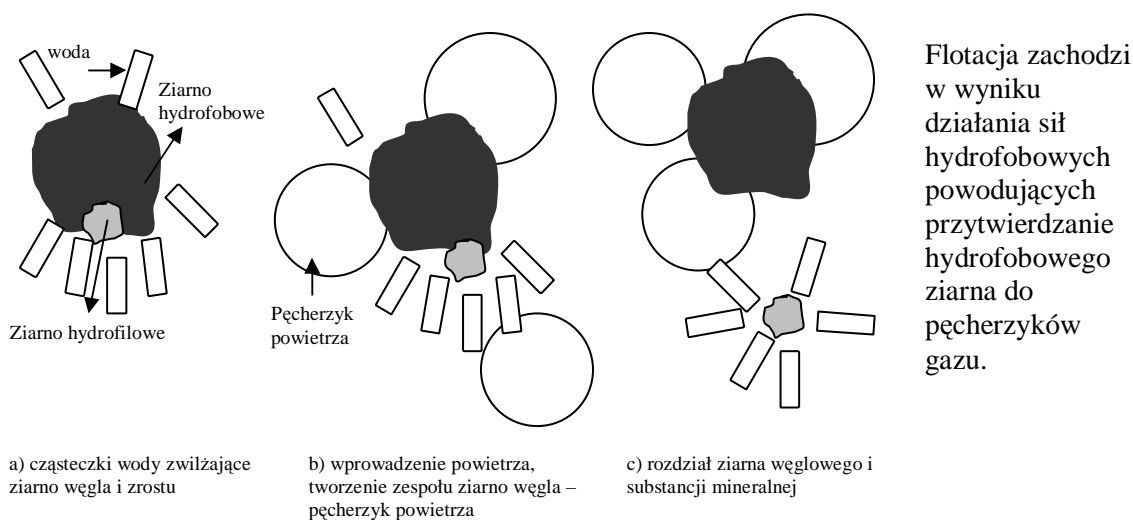
Flotacja węgla jest procesem złożonym i uwarunkowanym licznymi zmiennymi do których zaliczyć można:

- **Charakterystyka powierzchni ziaren:** -stopień metamorfizmu węgla
 - ilość i rodzaj minerałów towarzyszących
 - skład petrograficzny
 - stopień utlenienia powierzchni ziaren węglowych
 - wielkość flotowanych ziaren
- **Rodzaj i ilość dodawanych odczynników flotacyjnych**
- **Intensywność i sposób mieszania**
- **Rodzaj stosowanej komory flotacyjnej**
- **Stopień i sposób napowietrzania**
- **Gęstość mętów flotacyjnych**
- **Temperatura, pH roztworu.**

Optymalne warunki prowadzenia procesu, określające koncentrację cząstek stałych w nadawie, temperaturę i pH mętów flotacyjnych, wielkość flotowanych ziarn, ilość doprowadzanego powietrza, rodzaj i dawkę odczynnika oraz sposób jego wprowadzania do zawiesiny, intensywność mieszania, czas flotacji – powinny być dobierane dla każdego flotowanego węgla.

Mechanizm rozdziału substancji mineralnej i ziarna węgla

Istotą procesu flotacji jest rozdział różniących się od siebie ciał stałych w wyniku różnicy powinowactwa ich powierzchni do pęcherzyków powietrza oraz wody. Na rysunku 4 przedstawiono schemat rozdziału węgla i substancji mineralnej. Zasadniczą rolę przy tworzeniu zespołu ziarno węgla-pęcherzyk powietrza odgrywa obniżenie energii hydratacji powierzchni ziarna znajdujących się w wodzie.

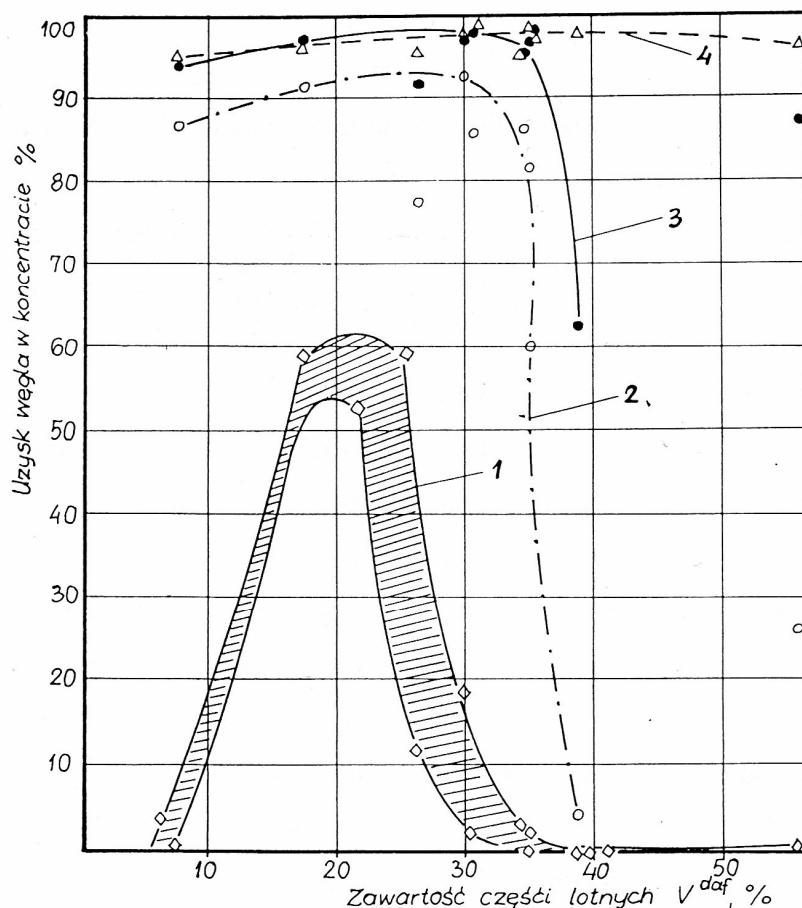


Rys. 4. Schemat rozdziału substancji mineralnej i węgla

Możliwość tworzenia się zespołu ziarno minerału-pęcherzyk powietrza, szybkość przebiegu procesu, wielkość sił wiążących i trwałość istnienia zespołu zależą przede wszystkim od hydratacji powierzchni ziaren minerałów (zwilżalności) oraz natury wzajemnego oddziaływania minerałów z odczynnikiem flotacyjnym. Duży wpływ mają również warunki zetknięcia się ziaren minerału z pęcherzykami powietrza. Natomiast prawdopodobieństwo utrzymywania się ziaren węgla na pęcherzykach jest tym większe, im bardziej hydrofobowa jest powierzchnia ziarna i im mniej intensywnie mieszane są męty, ponieważ powoduje to powstanie sił odrywających.

Wpływ stopnia uwęglania

Badania nad procesem flotacji węgla w całej skali uwęglania wykazały występowanie charakterystycznej zależności flotowalności węgla od ich stopnia uwęglania. Najwyższą **hydrofobowość** naturalną, a tym samym największą zdolność flotacyjną posiadają węgle zajmujące **środkową pozycję w szeregu uwęglania-węgle koksujące**. Węgla nisko i wysoko uwęglone flotują gorzej (rys.5).



Stopień zwilżalności powierzchni ziaren minerałów można zmienić przez dodanie odpowiednio dobranych czynników. Można zwiększyć hydrofobowość ziarna węglowego w celu łatwiejszego tworzenia kompleksu ziarno węgla-pęcherzyk powietrza lub zwiększyć zwilżalność ziarna substancji mineralnej - łatwiejsza hydratacja wody. Dzięki właściwemu doborowi odczynników i warunków zanikają różnice flotowalności różnych węgla

Rys. 5. Flotowalność węgla o różnym stopniu uwęglania bez odczynników (1) i z dodatkiem odczynników: (2) – nafty oświetleniowej, (3) - nafty oświetleniowej łącznie z alkoholem dwuacetonowym, (4) – nafty oświetleniowej łącznie z odczynnikami terpenowymi.

Słaba naturalna flotowalność węgla nisko uwęglonych wynika z **dużej zwilżalności** (niska hydrofobowość) powierzchni ziaren węglowych. Na narożach skondensowanych układów aromatycznych węgla nisko uwęglonych znajduje się duża ilość peryferyjnych grup zawierających hydrofilne grupy tlenowe. Cząsteczki wody są łatwo przyciągane do ziarna węglowego tworząc warstwę hydratacyjną utrudniając utworzenie kompleksu ziarno węglowe-pęcherzyk powietrza. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglania zwiększa się

uporządkowanie elementów budujących organiczną substancję węglową, wzrasta zawartość skondensowanych układów aromatycznych, maleje zawartość reaktywnych grup funkcyjnych tlenu, siarki, azotu, połączeń mostkowych, układów alifatycznych i alicyklicznych. Powoduje to wzrost hydrofobowości, przy czym największą hydrofobowością odznaczają się węgle średnio uwęglone.

W węglach wysoko uwęglonych hydrofobowość ponownie obniża się z powodu bardzo szybko postępującej kondensacji układów aromatycznych, która prowadzi do przekształcenia pierścieni **węglowodorowych** w skondensowane pierścienie **węglowe**, a jak pokazały badania największą hydrofobowością odznaczają się układy węglowodorowe.

Również **powierzchnia właściwa**, która zmienia się charakterystycznie w procesie uwęglania, wpływa na podatność do flotacji. Przy większej powierzchni właściwej większa jest sorpcja cząsteczek wody, a tym samym większa hydratacja. Ponadto, przy jednakowym zużyciu odczynników flotacyjnym węgle nisko i wysoko uwęglone, ze względu na większą powierzchnię właściwą, pochłoną większą ich ilość, co prowadzi do obniżenia flotowalności węgla.

Wpływ rodzaju substancji mineralnej

Na niejednorodność powierzchni węgla w dużym stopniu wpływają domieszki mineralne różniące się składem, stopniem rozproszenia i właściwościami fizycznymi. Od składu domieszek i ich rozproszenia zależą w dużym stopniu warunki i efektywność flotacyjnego wzbogacania węgla.

Substancję mineralną występującą w węglu dzieli się na: **wewnętrzną** – stanowiącą integralną część węgla, dostarczoną wraz z materiałem roślinnym do substancji węglowej i **zewnętrzną**, która dostała się do pokładu węgla już po zestaleniu się substancji organicznej, naniesiona przez wodę, wiatr lub w inny sposób. Stosując wzbogacanie fizyczne można usunąć tylko zewnętrzną substancję mineralną.

Dla procesu flotacji szczególne znaczenie mają: ilość i charakterystyka minerałów ilastych i siarczkowych, a także obecność w skale płonnej związków rozpuszczalnych w wodzie.

Minerały ilaste (ilołupki, glinokrzemiany, kaolin) łatwo rozmakają w wodzie tworząc dużą ilość mułów bardzo pogarszających flotację. Często występują w postaci bardzo zdyspergowanej.

Siarka występuje w węglu w postaci siarczku żelaza (piryt, markazyt), siarczaniu wapnia i siarki organicznej. Ze względu na ochronę środowiska bardzo ważnym

zagadnieniem jest odsiarczanie węgla w procesie flotacji. Flotacja jest mało efektywna w usuwaniu pirytu z miałow węglowych, co wynika ze zbyt zmiennych właściwości powierzchniowych pirytu, oraz fakt, że flotuje dobrze w tych samych warunkach co węgiel i występuje w dość dużym rozproszeniu.

Wpływ utlenienia węgla

Węgle są podatne na wietrzenie w trakcie składowania, co prowadzi do zmian właściwości fizycznych i chemicznych powierzchni ziaren. Podczas utleniania tlen jest wiązany przez centra aktywne na powierzchni węgla, tworząc kompleksy węglowo-tlenowe, które następnie przechodzą w związki nadtlenkowe i wodorotlenkowe, które z kolei rozpadając się tworzą tlenowe grupy funkcyjne. Najtrudniej utleniają się węglowodory aromatyczne nie posiadające bocznych podstawników. Najbardziej podatne na utlenianie są grupy funkcyjne zawierające tlen, azot i siarkę. **Tworzące się hydrofilne grupy tlenowe zmniejszają hydrofobowość powierzchni węgla**, pogarszając tym samym jego flotowalność. Po usunięciu z powierzchni węgla warstwy utlenionej flotacja ponownie się poprawia.

Wpływ wielkości ziarna

Wraz ze wzrostem wymiaru ziaren węgla wzrasta prawdopodobieństwo zderzenia się ich z pęcherzykami powietrza i utworzenie kompleksu ale prawdopodobieństwo trwałego połączenia maleje. Ziarna drobne mogą nie zetknąć się z pęcherzykiem powietrza w strumieniu cieczy. Przy mniejszym wymiarze ziaren istnieje również większe prawdopodobieństwo odsłonięcia zrostu minerału i jego usunięcie.

Odczynniki flotacyjne

Odczynniki odgrywają ważną rolę w procesie flotacji. Decydują o selektywności i szybkości wzbogacania. Klasyfikację odczynników flotacyjnych można oprzeć na sposobie ich działania lub na ich budowie chemicznej. W tabeli 3 przedstawiono rodzaje odczynników i funkcje jakie pełnią. Podział odczynników według kryterium zastosowania jest umowny, gdyż odczynniki niejednokrotnie wykazują działanie wielostronne, np.: kolektory mogą być związkami pianotwórczymi.

W zależności od budowy chemicznej odczynniki flotacyjne dzieli się na :

- odczynniki polarne,
- odczynniki powierzchniowo-czynne,
- odczynniki nieorganiczne,

- koloidy organiczne.

Przykładowy podział kolektorów ze względu na budowę:

- apolarne : węglowodory i pochodne (R-H)
- kationowe: aminy (R-NH₂)
- anionowe: kwasy tłuszczowe i mydła (R-COO⁻), siarczany (R-OSO₃⁻) i sulfoniany alkilowe (R-SO₃⁻), ksantogeniany (R-O-CSS⁻).

Tabela 3. Odczynniki flotacyjne

Odczynnik flotacyjny	Pełnione zadanie	Stosowane związki
Kolektory (odczynniki zbierając)	Dodawane w celu zwiększenia zdolności przyczepiania się ziarn węglowych do pęcherzyków powietrza	Odczynniki olejowe, pochodne ropy naftowej (olej napędowy, nafta) i węgla (oleje smołowe)
Spieniacze (odczynniki pianotwórcze)	Związki powierzchniowo czynne powodujące tworzenie piany, wpływają korzystnie na emulgowanie odczynników polarnych i ich współdziałanie z węglem	Alkohole alifatyczne szczególnie o rozgałęzionych łańcuchach węglowodorowych (alkohol dwuacetonowy , izo-amyłowy) alkohole aromatyczne (krezole), oleje z destylacji drewna i ropy, poliglikole,
Depresory	Stosowane dla uniemożliwienia adsorpcji kolektora na powierzchni tych składników materiału wzbogacanego, których nie chcemy flotować	
Aktywatory	Dodawane w celu podwyższenia (lub przywrócenia) zdolności adsorbowania kolektora na powierzchni minerałów	
Regulatory	Odczynniki dodawane w celu stworzenia najkorzystniejszych warunków procesu np.: regulatory pH	Regulatory pH np.: Ca(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄

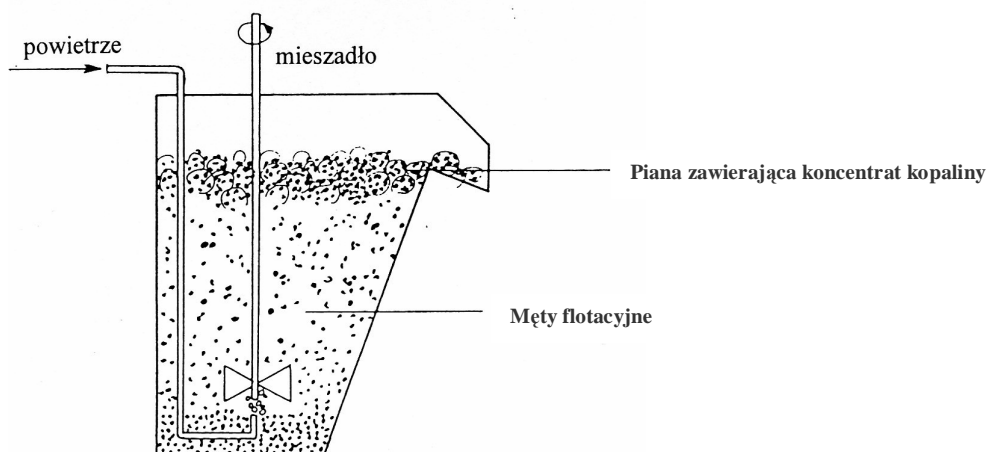
Ocena flotowalności węgla

Ocenę podatności węgla na wzbogacanie flotacyjne można przeprowadzić na podstawie badań laboratoryjnych, pozwalających określić wychód koncentratu flotacyjnego i zawartość popiołu (lub części palnych) w koncentracie, zawartość popiołu w odpadach flotacyjnych, a także szybkość (efektywność) przebiegu procesu.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest ocena naturalnej flotowalności węgla i przy użyciu odczynników. Rodzaj i ilość odczynników podaje prowadzący.

Proces flotacji prowadzony jest w laboratoryjnym flotowniku (rys.6) o pojemności komory flotacyjnej 1 dm³.



Rys. 6. Schemat flotownika laboratoryjnego

Flotacja naturalna

Przygotować 100 g węgla i 1000 cm³ wody destylowanej. W dużej zlewce przygotować mieszaninę wody i węgla wykorzystując do tego celu około 500 cm³, węgiel musi być bardzo dobrze zwilżony. Wykorzystując pozostałą część wody mieszaninę ilościowo przenieść do komory flotacyjnej. Włączyć mieszanie zawiesiny, prędkość obrotowa mieszadła 1200 obr/min. Po 5 minutowych kondycjonowaniu włączyć napowietrzanie komory. Od tego momentu rozpoczyna się właściwy proces flotacji. Czas prowadzenia flotacji podaje prowadzący. Odbierany jest tylko jeden koncentrat. Koncentrat i osad odsączyć pod próżnią przy użyciu kolby ssawkowej i lejku Büchnera. Po wysuszeniu do stałej masy zważyć koncentrat i osad na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g.

Flotacja z odczynnikami

Przygotować 100 g węgla i 1000 cm³ wody destylowanej. W dużej zlewce przygotować mieszaninę wody i węgla wykorzystując do tego celu około 500 cm³, węgiel musi być bardzo dobrze zwilżony. Wykorzystując pozostałą część wody mieszaninę ilościowo przenieść do komory flotacyjnej. Włączyć mieszanie (prędkość obrotowa mieszadła

1200 obr/min), w odstępach około 2 minutowych dodać kolektora i/lub środek spieniający (ilość i rodzaj związku dodawanego podaje prowadzący). Tak przygotowaną mieszaninę poddajemy 5 minutowemu kondycjonowaniu, a następnie włączamy napowietrzanie komory. Od tego momentu rozpoczyna się właściwy proces flotacji. Czas prowadzenia flotacji podaje prowadzący. Odbierany jest tylko jeden koncentrat. Koncentrat i osad odsączyć pod próżnią przy użyciu kolby ssawkowej i lejku Büchnera. Po wysuszeniu do stałej masy zważyć koncentrat i osad na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g.

Oznaczenie zawartości substancji mineralnej

Z każdej wysuszonej i zważonej frakcji po dokładnym wymieszaniu pobrać reprezentatywną próbkę w ilości 3-4 g i rozdrobnić ją do ziarna < 0,2 mm. Oznaczyć zawartość popiołu metodą szybkiego spoielania w węglu wyjściowym, koncentraty i odpadzie.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

W tabeli zestawić wyniki flotacji: czas flotacji, wydajność (wychód) koncentratów, zawartość popiołu w poszczególnych koncentraty, uzysk substancji palnej (węgla) w koncentracie flotacyjnym. Porównać ze sobą efektywność procesu bez i z dodatkiem odczynników. Uzysk obliczyć z zależności :

$$\mathcal{E} = \gamma(100-A_k)/(100-A_w),$$

gdzie: \mathcal{E} - uzysk substancji palnej, γ – wydajność koncentratu [% mas.], A_K – zawartość popiołu w koncentracie [% mas.], A_w - zawartość popiołu w węglu wyjściowym [% mas.],.

Prowadzący: dr inż. Ewa Lorenc-Grabowska (F3-227)

Literatura

- [1] M.C. Fuerstenau, G.Jameson, R.H. Yoon, Froth flotation: a century of innovation, Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, 2007
- [2] Ż. Konopacka, Flotacja mechaniczna, Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław, 2005
- [3] A.Lutyński, M.Osoba, Problemy mechanicznej przeróbki węgla kamiennego w perspektywie roku 2020, Nowy Przemysł, 2009
- [4] J.Trubshaw, Advanced coal cleaning technology, IEA Coal Research, UK, 1991