



# Nowe kierunki badań oraz rozwoju odczynników do flotacji węgla oraz minerałów niepolarnych

## New directions in the research and development of reagents for flotation of coal and non-polar minerals

Jiří VIDLÁŘ<sup>1)</sup>, Piotr PASIOWIEC<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Prof. Inż., CSc., Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; e-mail: jiri.vidlar@vsb.cz

<sup>2)</sup> Dr Inż. Piotr Pasiowiec, Progress Eco S.A.; e-mail: dibarramojica@gmail.com

RECENZENCI: prof. Ing. Peter FEČKO, dr hab. inż. Barbara TORA

### Streszczenie

Podczas wydobywania oraz przeróbki mechanicznej węgla kamiennego oraz szeregu materiałów naturalnie hydrofobowych (grafit, siarka samorodna, talk, molibden, mika) powstaje i jest podawana przeróbce mechanicznej duża ilość drobnych ziaren surowca użytecznego (tzw. mułów), które posiadają występują w postaci zagęszczonych zawiesin wodnych lub zawiesin rozcieńczonych, traktowanych jako zanieczyszczone wody ściekowe.

Najbardziej skuteczną metodą pozyskiwania użytecznych składników mineralnych z takich zawiesin wodnych (tzw. mułów flotacyjnych) jest flotacja pianowa.

W ostatnich latach flotacja wykorzystywana jest coraz częściej jako metoda oczyszczania ścieków przemysłowych, zanieczyszczonych substancjami nieorganicznymi i organicznymi oraz jako metoda zagęszczania trudno osadzających się mułów.

W laboratoriach badawczych Wydziału Górniczego i geologii Wysockiej Szkoły Górniczej w Ostrawie (HGF VŠB-TUO) przeprowadzono badania rozwojowe, których celem było uzyskanie pełnowartościowych odczynników flotacyjnych zastępując składniki ropopochodne składnikami pochodzenia biologicznego.

Nowym perspektywicznym kierunkiem w zakresie opracowywania receptury odczynników flotacyjnych do flotacji mułów węglowych (uwzględniając skokowy rozwój branży produkcji biopaliw silnikowych-MERO) okazały się być badania oraz wdrożenia odczynników flotacyjnych na bazie komponentów odpadowych i produktów pośrednich tych biotechnologii.

Skład nowo wytwarzanych odczynników flotacyjnych opiera się na doborze dostępnych składników pochodzenia biologicznego, mianowicie składników hydrofobowych i składników spieniających.

Próby przemysłowe potwierdziły żądaną skuteczność technologiczną a zwłaszcza efektywność ekonomiczną zastąpienia stosowanych do tej pory odczynników flotacyjnych petrochemicznych nowo wytworzonymi odczynnikami bio.

### Summary

During mining and mechanical processing of hard coal and some naturally hydrophobic materials (graphite, nugget sulphur, talcum, molybdenum, mica), a great quantity of small molecules of sludge of the extracted usable raw material is created and mechanically processed afterwards. The sludge appear as concentrated water slurry or diluted suspensions defined as polluted drain waters.

The most efficient method to separate usable mineral components from water slurry (so-called "flotation sludge") is froth flotation.

Recently the flotation is still more often used as a method of treatment of industrial waste, polluted with organic and non-organic substances, and as a concentration method for sludge of difficult sedimentation.

In the research laboratories HGF VSB-TUO development researches has been done in order to find components of biological origin that are of full value and can replace currently used petrochemical components of flotation reagents.

The research and implementations of flotation reagents based on waste components and indirect products of these technologies proved to be a new perspective direction in the area of defining flotation reagents for the flotation of coal sludge (taking into consideration an accelerated development of the branch of engine bio fuels production - MERO).

The composition of new flotation reagents is based on the preferences of available components of biological origin, i.e. hydrophobic and frothing ones.

The exploitation tests proved the required technological efficiency and, in particular, the economic benefit obtained by substituting the petrochemical flotation reagents used until now with new created reagents.

Słowa kluczowe: Flotacja mułów węglowych, flotacja pianowa, odczynniki flotacyjne, odczynniki flotacyjne pochodzenia biologicznego

Keywords: flotation of coal sludge, froth flotation, flotation reagent, flotation reagent of biological origin

### Wprowadzenie

Podczas wydobywania oraz przeróbki mechanicznej węgla kamiennego oraz szeregu materiałów naturalnie hydrofobowych (grafit, siarka samorodna, talk, molibden, mika) powstaje i jest podawana przeróbce mechanicznej duża ilość drobnych ziaren surowca użytecznego (tzw. mułów), które posiadają występują w postaci zagęszczonych zawiesin wodnych lub

### Introduction

During mechanical mining and further processing of hard coal and some naturally hydrophobic materials (graphite, nugget sulphur, talcum, molybdenum, mica), a great quantity of small molecules of sludge of the extracted usable raw material is created and technologically processed afterwards. The sludge looks like concentrated water slurry or

zawiesin rozcieńczonych, traktowanych jako zanieczyszczone wody ściekowe. Przykładowo przy wydobyciu i przeróbce węgla kamiennego w Republice Czeskiej zwykle udział masowy mułów węglowych wynosi ponad 25% ogólnego wydobycia węgla.

Najbardziej skuteczną metodą pozyskiwania użytecznych składników mineralnych z takich zawiesin wodnych (tzw. mułów flotacyjnych) jest flotacja pianowa.

Flotacja to powszechnie znany proces fizyczno-chemiczny rozdzielenia pożądanych składników mineralnych z zawiesin, który w naszych warunkach jest szeroko wykorzystywany w przeróbce surowców już od lat 60-tych minionego wieku. W ostatnich latach flotacja wykorzystywana jest coraz częściej jako metoda oczyszczania ścieków przemysłowych, zanieczyszczonych substancjami nieorganicznymi i organicznymi oraz jako metoda zagęszczania trudno sedymentujących mułów.

We wszystkich wymienionych aplikacjach flotacji pianowej jednym z decydujących parametrów, który wpływa na selektywność i skuteczność tego procesu fizyczno-chemicznego, jest odpowiedni reżim stosowania reagentów tj. rodzaj i dawka odczynników flotacyjnych.

Podstawa chemiczna flotacji związana jest, jak wiadomo, z zabezpieczeniem dostatecznego stopnia hydrofobizacji stałych cząsteczek składników użytecznych wraz z wytwarzaniem dostatecznie stabilnej piany flotacyjnej, w której koncentrują się cząstki stałe (Rys. 1).

Hydrofobizację zapewnia odczynnik flotacyjny (odczynnik zbierający), przez wytwarzanie czasowo stabilnej piany flotacyjnej, oraz odczynnik flotacyjny, który obniża napięcie międzyfazowe na granicy woda-powietrze (speniacz flotacyjny) (Rys. 2).

Do flotacji mułu węglowego oraz innych wzbogacanych surowców mineralnych niepolarnych używano do tej pory wyłącznie odczynników na bazie produktów petrochemii tj. olejów mineralnych i innych węglowodorów (mieszanki alkanów ciekłych

diluted suspensions defined as polluted drain waters. For instance, during hard coal's mining in RC the participation of the mass of raw coal sludge usually amounts to 25% of the total coal output.

The most efficient method to separate usable mineral components from water slurry which is naturally formed or prepared (so-called "flotation sludge") is froth flotation.

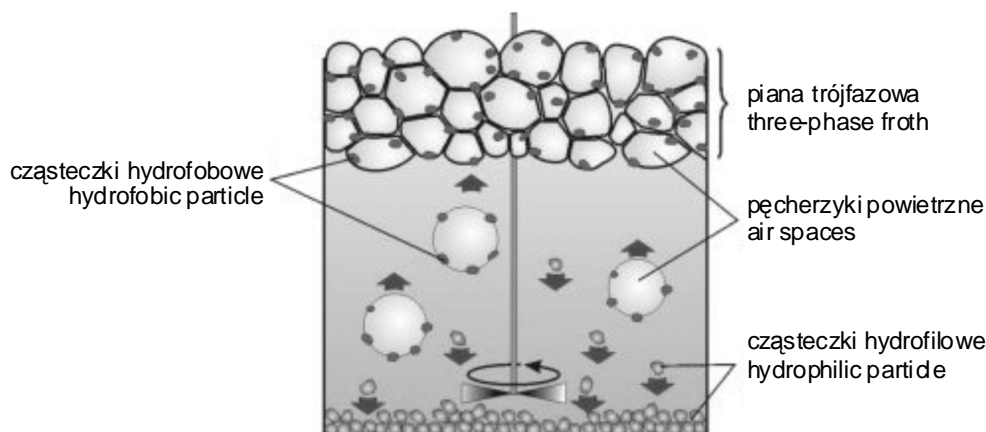
It is commonly known physical – chemical process of separation of proper mineral components from their suspensions, which has been frequently used during exploitation in our conditions since the 60-ties of the last century. Recently the flotation is still more often used as a method of treatment of industrial waste, polluted with organic and non – organic substances, and as a concentration method for sludge of difficult sedimentation.

In all above-mentioned applications of froth flotation, one of decisive parameters which influences the selectivity and efficiency of this physical – chemical process is the adequate reagent process, i.e. a type and a necessary dose of flotation reagents.

As we all know, the chemical base of flotation is related to ensuring a sufficient grade of hydrophobisation of usable solid molecules, and to producing sufficiently stable flotation froth, in which proper solid molecules concentrate (Fig 1).

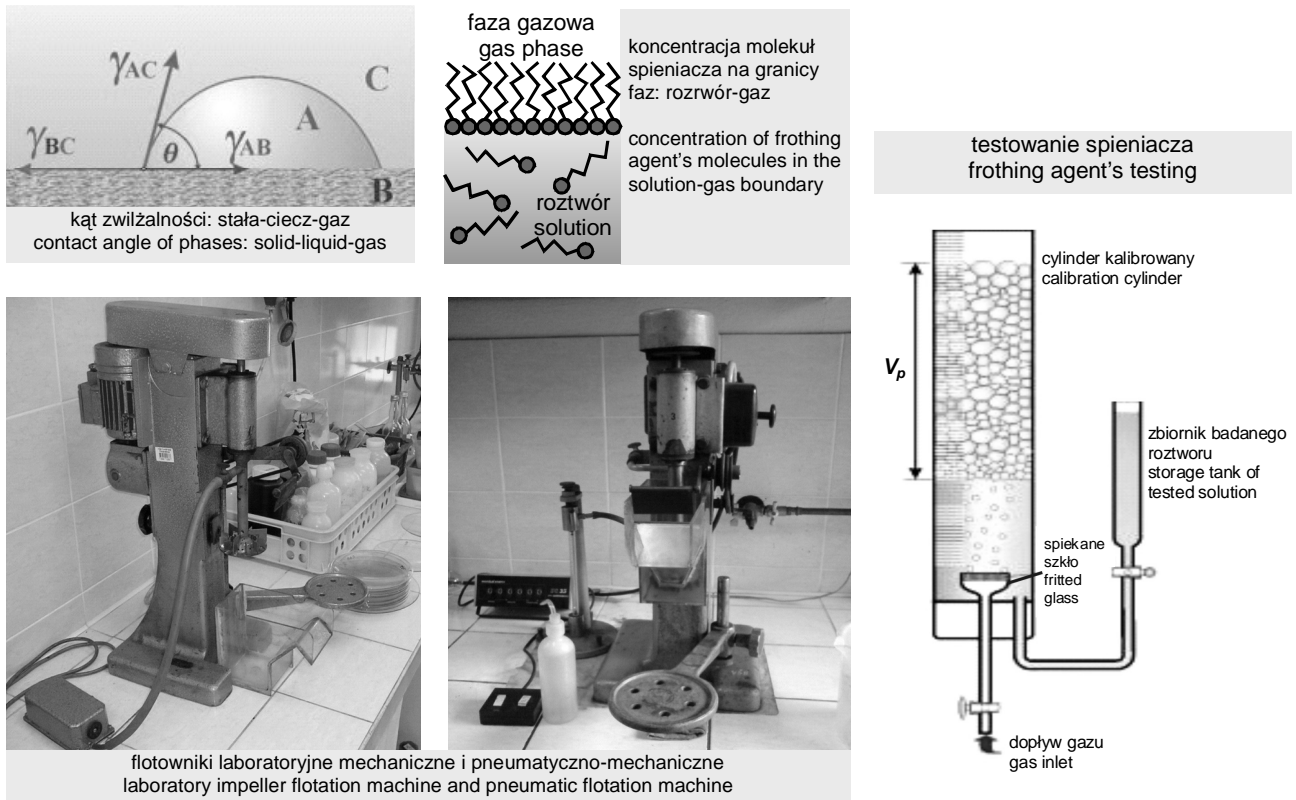
The hydrophobisation is ensured by a flotation reagent (collecting reagent) which produces temporarily stable flotation froth, and afterwards by a flotation reagent which reduces the interfacial tension in the water – air boundary (flotation frothing agent) (Fig. 2).

Until now, only reagents based on petrochemical products, i.e. mineral oils and other hydrocarbon products of petroleum distillation (mixtures of liquid alkanes and alkenens, higher alcohols) or, in special cases, products of coal tar distillation, have been



Rys. 1  
Zasada flotacji pianowej

Fig. 1  
Principle of froth flotation



Rys. 2  
Flotacja pianowa

Fig. 2  
Froth flotation

oraz alkenów, alkohole wyższe), czasem również produktów destylacji smoły powęglowej.

Zazwyczaj składnikami hydrofobizującymi w stosowanych odczynnikach flotacyjnych są mieszanki węglowodorów ciekłych, wrzące w granicach temperatur 150 do 370°C, składnikami spieniającymi są najczęściej mieszanki wyższych alkoholi alifatycznych albo aromatycznych (butyl do oktyloalkoholi).

Składniki zbierające i spieniające są dla efektywnego zastosowania w zakładach przeróbki węgla wstępnie mieszane w różnym stosunku, odpowiednio do zmiennych właściwości mułu węglowego (tj. zmiennej flotowalności) i uzupełniane ewentualnie innymi domieszkami (aktywatorami, depresorami, stabilizatorami itp.) w taki sposób, by uzyskane roztwory były jednofazowe i sumarycznie odpowiadały wymaganiom jakościowym, a przede wszystkim zapewniały skuteczność procesu oraz selektywność rozdziału tj. wymaganą jakość koncentratów handlowych oraz odpadów (skał płonnych). Stosowanie odczynników flotacyjnych na bazie składników petrochemicznych w bliskiej przyszłości jest zagrożone ich rosnącą ceną, w odleglejszej perspektywie ich całkowitym brakiem z powodu wyczerpania zasobów. W zastosowaniach technologicznych rezydualne zawartości tych składników mogą wywołać podwyższone wymagania dotyczące oczyszczania produktów flotacji z reszkowych zawartości trudno rozkładal-

used for the flotation of coal sludge and other extracted non – polar mineral raw materials.

Normal hydrofobisation components of these flotation reagents are mixtures of liquid hydrocarbons, boiling in temperatures from 150 to 370°C. Frothing components usually are mixtures of higher aliphatic or aromatic alcohols (butyl to octyl alcohols).

For their final use in coal preparation plants, the collecting and frothing components are initially mixed in different proportions, adequate to changing properties of coal sludge (i.e. changing flotability) and then sometimes complemented with other minor admixtures (additives, stabilizers, etc.) in order to create real solutions without phase division which meet the quality requirements not only for their manipulation during the exploitation but also, what is more important, to ensure the efficiency of the process and the selectivity of division into commercial concentrates of required quality and flotation gangue. A relative disadvantage of flotation reagents based on petrochemical components is their growing price in the near future and their total unavailability due to the exhaustion of resources in a further perspective. As for technology, residual contents of these components can currently lead to increased requirements for decontamination of residual contents of petroleum components which do not decom-

nych składników ropopochodnych, niepolarnych albo heteropolarnych, w procesie mechaniczno-biologicznego czyszczenia ścieków oraz zawiesin.

W laboratoriach badawczych Wydziału Górnictwa i geologii Vysokiej Szkoły Banskiej w Ostrawie (HGF VŠB-TUO) przeprowadzono badania rozwojowe, których celem było uzyskanie pełnowartościowych odczynników flotacyjnych zastępując składniki ropopochodne składnikami pochodzenia biologicznego [1].

Badania i rozwój technologii produkcji nowych odczynników flotacyjnych stanowił krok w rozwoju w pozyskiwaniu odczynników spełniających aktualne oczekiwania zakładów przeróbki węgla OKD, a.s. (Ostrawsko-Karwinské Doly S.A.), które wymagają odczynników skutecznych, przyjaznych dla środowiska a równocześnie porównywalnych ze względu na koszty ich zakupu (ilość zużycia oraz ceny nowych odczynników jest stała albo mniejsza). Do znalezionych receptur odczynników flotacyjnych, których skład odpowiada prezentowanemu typoszeregowi Bioflot, przyznano Wzór użytkowy CZ nr 19186/2008 „Odczynnik do flotacji mułu powęglowego na bazie kombinacji składników petrochemicznych i biologicznych” [3].

#### **Charakterystyka flotacji w układach technologicznych przeróbki węgla kamiennego w OKD a.s. Ostrava**

Flotacja mułu węglowego jest powszechnie stosowaną technologią przeróbki wydobywanego w zakładach OKD węgla, flotacji poddaje się znaczącą część wydobycia. Flotacja jest aktualnie prowadzona w zakładach przerobczych Kopalni Darkov, Kopalni ČSM Stonava, Kopalni Karvina ČSA oraz Kopalni Paskov. Typową technologią przeróbki wydobytego węgla surowego w OKR można przedstawić następującym schematem – rys 3.

Do flotacji (mechanicznej, ewentualnie pneumatyczno-mechanicznej w maszynach flotacyjnych Denver, Wemco-Mežica, Vítkovice-VF-8,5) doprowadzany jest muł surowy o zawartości popiołu 12–25%  $A^d$ , zagęszczeniu 100–150 g/litr i uziarnieniu 0–0,5mm.

Ostatnio zmienia się uziarnienie nadawy doprowadzanej do flotacji na 0–0,25 mm co możliwe jest dzięki uzupełnieniu wstępnych węzłów flotacyjnych o linię separatorów spiralnych typ Humphrey (zakład przeróbki Kopalni ČSM Stonava, zakład przerobczy Kopalni Darkov). Ziarno 1–10 mm rozdziela się na hydrocyklonach z cieczą ciężką.

Zawartość popiołu w koncentratkach flotacyjnych zmienia się w granicach 6–9%  $A^d$  przy zawartości popiołu w nadawie powyżej 70%  $A^d$ , zawartość wody w koncentracie flotacyjnym po odwodnieniu wynosi 18–22% (filtracja hiperbaryczna i próżniowa).

Laboratorium badawcze HGF VŠB-TUO Ostrava zajmuje się od kilkadziesiąt lat badaniami oraz wdrażaniem do praktyki odczynników flotacyjnych dla flotacji mułów węglowych oraz surowców grafitowych. Metodą tych badań jest flotacja frakcyjno-

pose easily, as well as other, non – polar or heteropolar, during the mechanical biological process of treatment of liquid wastes and suspensions.

In the research centre HGF VSB-TUO a current development task has been solved in order to find components of biological origin that are of full value and can replace currently used petrochemical components of flotation reagents [1].

The research and development of both above – mentioned modifications of new flotation reagents have been considered, among others, as a development step to meet current requirements of OKD a.s. coal preparation plants, that expect only such reagents that are effective, ecologically and technologically friendly and also of comparable buying cost (the product of new reagents' consumption and their price is constant or lower). The utility pattern CZ No. 19186/2008 “Reagent for coal sludge flotation based on a combination of petrochemical and biological components” [3] was assigned to the obtained recipes of flotation reagents, whose composition corresponds to the presented Bioflot series of types.

#### **Characteristics of flotation in coal preparation technology in OKD a.s. Ostrava**

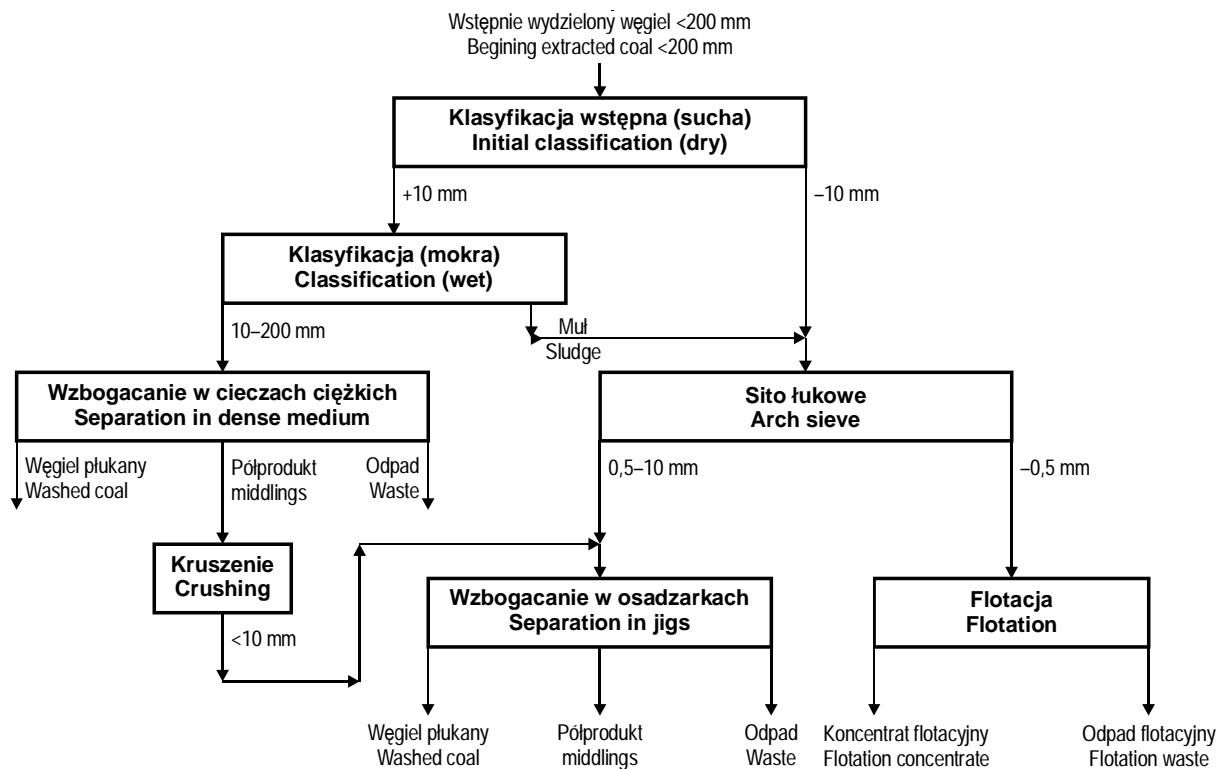
A flotation of coal sludge is a technology impossible to replace within the preparation of extracted coal as a whole because it is used while processing the significant part of the total OKD output. It is currently used in coal preparation plants of Darkov Mine, CSM Stonava Mine, Karvina CSA Mine and Paskov Mine. A typical technology of preparation of raw coal extracted in OKR can be described by the following diagram – fig. 3.

A raw sludge of 12–25%  $A^d$  ash content, 100–150 g/litre concentration and 0–0,5 mm graining is delivered to flotation (mechanical froth flotation or pneumatic mechanical one in Denver, Wemco-Mežica and Vitkovice-VF-8,5 flotation machines).

Nowadays the graining of the material delivered to flotation is sometimes changed, i.e. to obtain the graining of 0–0,25 mm which is possible due to the complementation of initial flotation nodes with a line of helical separators (Humphrey type) which change the grain of 0,25–1 mm (coal preparation plants of CSM Stonava Mine and Darkov Mine). The grain of 1–10 mm is separated in hydrocyclones s TT.

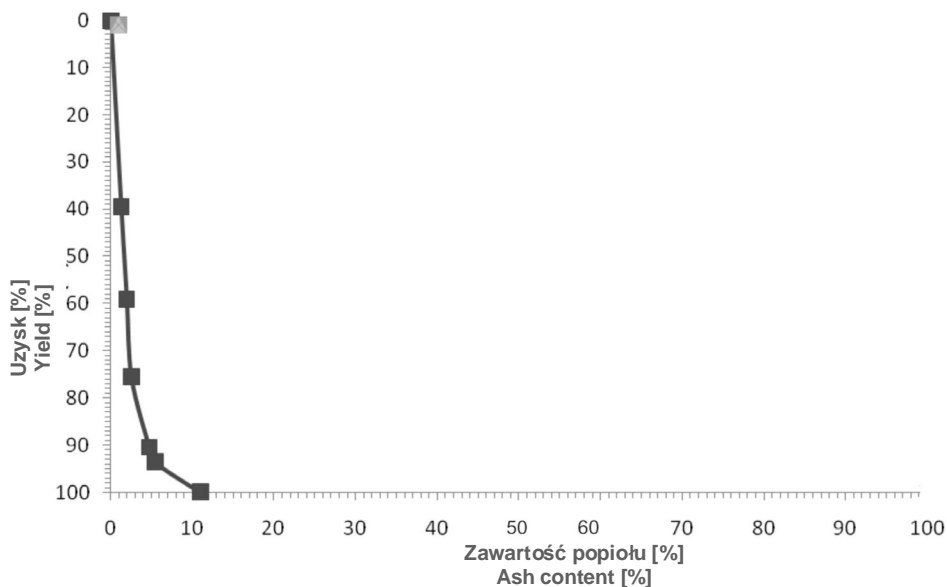
The ash content in flotation concentrates is about 6–9%  $A^d$  with the ash content of flotation waste gangue above 70%  $A^d$ . The water content in flotation concentrates is usually of 18–22% (hyperbaric and vacuum filtration).

The research centre HGF VSB-TUO Ostrava has been conducting long-term and continuous research and development of flotation reagents for the flotation of coal sludge and graphite raw materials. The methodology of this research is fractioned flotation



Rys. 3  
Schemat wzbogacania węgla w Zagłębiu OKD

Fig. 3  
Coal preparation in OKD, a.s., Ostrava



Rys. 4  
Krzywa flotowalności, Kopalnia ČSM

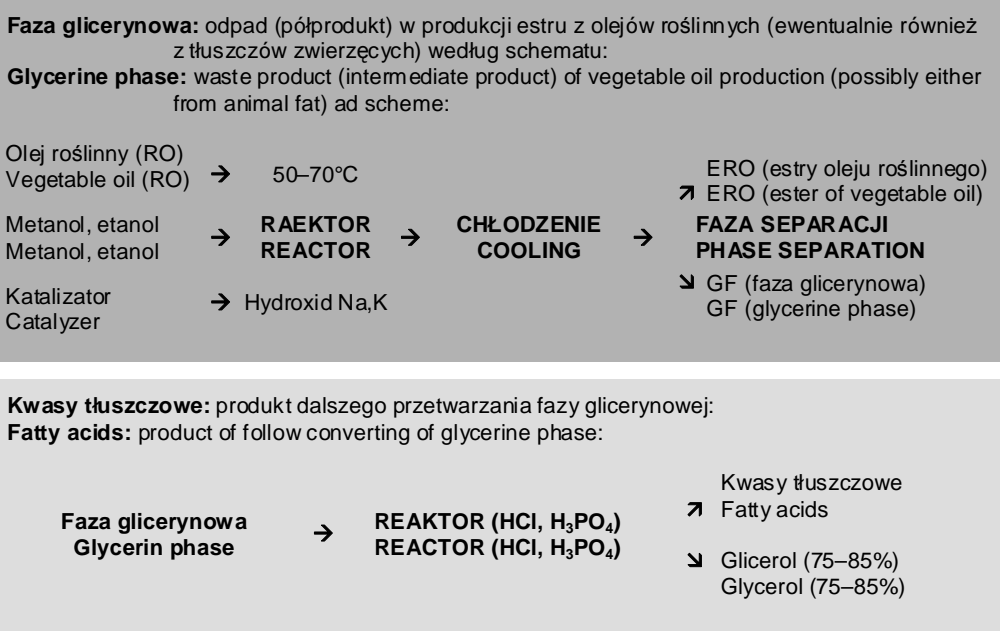
Fig. 4  
The curve of flotability according to Mayer, Coal mine ČSM

wana, wyniki są opisywane krzywymi wektorowymi Mayera (Rys. 4).

Nowym perspektywnym kierunkiem w zakresie opracowywania receptury odczynników flotacyjnych do flotacji mułów węglowych (uwzględniając skokowy rozwój branży produkcji biopaliw silnikowych –

with an introduction of vector curves according to Mayer (Fig. 4).

The research and development of flotation reagents based on waste components and indirect products of these technologies proved to be a new perspective direction in the area of defining flotation



Rys. 5  
Faza glicerynowa. Kwasy tłuszczowe

Fig. 5  
Glycerine pfase, Fatty Acids

MEŹO) okazały się być badania oraz wdrożenia odczynników flotacyjnych na bazie komponentów odpadowych i produktów pośrednich tych biotechnologii – rys. 5.

#### *Hydroliza tłuszczu (oleju roślinnego)*

$3\text{H}_2\text{O} + \text{olej roślinny} \rightarrow \text{kwasy tłuszczowe, gliceryna}$

#### *Estryfikacja kwasów tłuszczowych*

$\text{Kwasy tłuszczowe} + 3\text{MeOH} \rightarrow \text{biodiesel} + \text{H}_2\text{O}$

*Faza glicerynowa jest półproduktem w produkcji estru z olejów roślinnych.*

Testy badawcze potwierdziły zasadność szerszego badania w danym zakresie i umożliwiły ochronę autorską receptury *Wzoru użytkowego CZ nr 15823/2005* „Odczynnik pochodzenia biologicznego do flotacji mułu węglowego oraz zawiesin minerałów niepolarnych” [2].

#### ***Wnioski końcowe oraz informacje naukowe o wynikach i rozwoju nowej generacji odczynników flotacyjnych.***

Skład nowo wytwarzanych odczynników flotacyjnych opiera się na doborze dostępnych składników pochodzenia biologicznego, mianowicie składników hydrofobowych i składników spieniających. *Odczynnikami flotacyjnymi referencyjnymi* dla laboratoryjnych testów flotacyjnych mułów węglowych były importowane odczynniki *Montanol 551, Montanol 508* (firmy Clariant, Szwajcaria) ewentualnie *Ekofol 440* (firma Ekofol, RFN), które dla flotacji węgla uważane są za standard europejski.

reagents for the flotation of coal sludge (taking into consideration an accelerated development of the branch of engine biofuels production – MERO) – fig. 5.

#### *Hydrolysis of fat (vegetable oil)*

$3\text{H}_2\text{O} + \text{vegetable oil} \rightarrow \text{fatty acids, glycerine}$

#### *Estryfikacja kwasów tłuszczowych*

$\text{Fatty acids} + 3\text{MeOH} \rightarrow \text{biodiesel} + \text{H}_2\text{O}$

*Glycerine phase: waste product (intermediate product of vegetable oil ester production).*

Scientific tests confirmed the necessity of further research in this area and enabled the protection of proprietor's rights for the recipe of the *utility pattern CZ No. 15823/2005* “Reagent for the flotation of coal sludge and suspensions of non-polar minerals of biological origin” [2].

#### ***Final conclusions and scientific information concerning the results of development of new generation flotation reagents***

The composition of new flotation reagents is based on the preferences of available components of biological origin, i.e. hydrophobic and frothing ones.

The imported reagents: *Montanol 551, Montanol 508* (produced by Clariant, Switzerland) or sometimes *Ekofol 440* (produced by Ekofol, Germany) were reference flotation reagents during the laboratory flotation tests of coal sludge, conducted with new reagents. For this purpose the imported reagents were considered a “European standard”.

Na podstawie obszernych wyników badań laboratoryjnych wybrano do dalszych prac dwa typy receptur nowej generacji odczynników flotacyjnych z akcentem na maksymalną zawartość składników biologicznych, oznaczonych wspólną nazwą „Bioflot”, wariant „Biflot-Totalbio” (100% komponentów biologicznych) oraz „Bioflot-Semibio” (ponad 50% komponentów biologicznych)[3].

Najlepsze pod względem technologicznym i ekonomicznym warianty nowo opracowywanych odczynników flotacyjnych były próbowane dalej, w ramach szeregu eksperymentów przemysłowych dobowych i tygodniowych w zakładach przerobczych węgla OKD, a.s.: Ostrava –Paskov, ČSM Stonava i Darkov.

Próby przemysłowe potwierdziły żadaną skuteczność technologiczną a zwłaszcza efektywność ekonomiczną zastąpienia stosowanych do tej pory odczynników flotacyjnych petrochemicznych nowo wytworzonymi odczynnikami bio.

Flotowane koncentraty węglowe spełniały przede wszystkim wymagania jakościowe (6–9% A<sup>d</sup>) przy zawartości popiołu w odpadach flotacyjnych ponad 70% A<sup>d</sup>.

After extensive laboratory research two series of types of recipes for new generation of flotation reagents were chosen and specified afterwards, with a special emphasis placed on the maximum content of biological components, defined under a common name of “Bioflot”, a “Bioflot-Totalbio” modification (100% biological components) and a “Bioflot-Semibio” modification (more than 50% biological components) [3]

From the technological and economic point of view, the most acceptable modifications of new defined flotation reagents were the ones tested afterwards during a series of particular exploitation tests conducted daily or weekly (or in a reference exploitation) in coal preparation plants OKD, a.s. Ostrava: Paskov, ČSM Stonava and Darkov.

The exploitation tests proved the required technological efficiency and, in particular, the economic benefit obtained by substituting the petrochemical flotation reagents used until now with new created reagents.

Flotated coal concentrates usually had the required quality (6–9% A<sup>d</sup>) with the ash content of flotation waste gangue above 70% A<sup>d</sup>.

#### Literatura – References

1. Vidlár, J.: *Výzkum složení a vlastností činidel pro flotaci černouhelných kalů a suspenzí nepolárních nerostů a látek na bázi biologických komponent, závěrečná zpráva projektu MPO ČR, evid.č.2A-ITP1/099, HGF, VŠB-TU Ostrava, 2008 (60s.)*
2. *Patent-Užitný vzor CZ č.15823/2005 „Činidlo pro flotaci černouhelných kalů a suspenzí nepolárních nerostů biologického původu“.*
3. *Patent-Užitný vzor CZ č.19186/2008 „Činidlo pro flotaci černouhelných kalů na bázi kombinace složek petrochemických a biologických“.*