



Flotacja w zasolonych wodach technologiczne ułatwienie czy środowiskowy problem

Klaudia TUPEK-MUROWANY¹⁾, Anna MŁYNARCZYKOWSKA²⁾

¹⁾ AGH University of Science and Technology in Krakow, PhD student, M.Sc.Eng., 30-059; email: ktupek@agh.edu.pl

²⁾ AGH University of Science and Technology in Krakow, Ph.D, Assistant Professor, 30-059; (+48)12 617 45 62, email: mindziu@agh.edu.pl

DOI: 10.29227/LM-2017-02-31

Streszczenie

Stabilność piany we flotacji węgla wraz ze wzrostem zawartości NaCl w wodach technologicznych zwiększa efektywność procesu umożliwiając jednocześnie osiągnięcie wartości uzysku na poziomie 90%. Dodatkowo należy zauważyć, że efektywność procesu flotacji zależy od wielkości ziaren nadawy. Prowadzenie zatem procesu flotacji węgla w zasolonych wodach umożliwia uzyskanie korzyści poprzez świadome sterowanie wzbogacaniem dla zwiększenia jego efektywności, także poprzez zmniejszenie zużycia odczynników, a zatem ograniczania kosztów na tym etapie technologicznym. Co najważniejsze, pozwala to zakładom górniczym na recyrkulację wód przemysłowych.

W publikacji dokonano przeglądu wiedzy względem flotacji solnej i przedstawiono wyniki analizy efektywności procesu flotacji dla węgla jako surowca modelowego. Ocenie podlegały jakościowe parametry produktów wzbogacania w oparciu o testy flotacyjne, które realizowano dla zmiennych warunków zasolenia pulpy. Celem zasadniczym było określenie wpływu jakości wód technologicznych na przebieg i skuteczność procesu flotacji.

Słowa kluczowe: flotacja węgla, zasolone wody kopalniane, flotacja solna, ochrona wód powierzchniowych

Wprowadzenie

Flotacja jest jedną z metod umożliwiającą wzbogacanie najdrobniejszych klas ziarnowych poniżej 1mm i stanowi ona główną technikę wzbogacania rud polimetalicznych. W odniesieniu do przeróbki węgla kamiennego jest elementem nie tylko separującym najdrobniejsze klasy ziarnowe, ale również procesem zamykającym obieg wodno-mułowy. Rozdział skały płonnej od składników użytecznych w oparciu o flotację odbywa się dzięki różnicy we własnościach powierzchniowych wzbogacanego materiału. Separacja ziaren odbywa się w ośrodku wodnym poddawany procesowi napowietrzania, a dzięki właściwej konstrukcji flotownika generowane pęcherzyki powietrza umożliwiają wyniesienie ziaren hydrofobowych do warstwy piany w górnej części urządzenia, tworząc tzw. koncentrat flotacyjny. Ziarna hydrofilne, które ulegają zwilżeniu wodą pozostają na dnie komory flotacyjnej stanowiąc drugi produkt rozdziału, zwany odpadem. Z uwagi na fakt, że nie wszystkie minerały są z natury hydrofobowe, konieczne jest zastosowanie w procesie wzbogacania modyfikatorów powierzchni, takich jak np. kolektory dzięki którym nastąpi zhydrofobizowanie powierzchni ziaren umożliwiając ich adhezję do pęcherzyków powietrza, a następnie ich wyniesienie do koncentratu.

Flotacja jest procesem złożonym, który zależy od wielu różnych czynników, które współwystępują i współzależą od siebie. Podstawowym elementem umożliwiającym jego zajście jest powstawanie trwa-

łych pęcherzyków powietrza w komorze flotacyjnej, dlatego podczas większości procesów stosuje się również modyfikatory zwane spieniaczami. Spieniacze m.in. wspomagają dyspergowanie gazu, przyspieszają proces flotacji, jak również umożliwiają powstawanie trwałej piany flotacyjnej (Drzymała, 2009). Niemniej jednak wiadomo, że obecność stabilnych pian flotacyjnych, jak również przyspieszenie procesu flotacji możliwe jest także dzięki zastosowaniu w procesach przerobczych zasolonych wód. W zakładach przeróbki węgla kamiennego, jak również rud stosuje się wody bogate w nieorganiczne elektrolity, które pochodzą z odwadniania wyrobisk podziemnych. Pomimo to zakłady przerobcze stosują mieszanki odczynników flotacyjnych których składnikiem są spieniacze. Co więcej, zasolone wody we wzbogacaniu flotacyjnym nie tylko wpływają na jakość produkowanych pęcherzyków powietrza, które w istocie rzeczy tak jak już wspomniano są niezbędne do zaistnienia procesu flotacji, ale mają również wpływ na zwilżalność powierzchni cząstek mineralnych i oddziaływanie między pęcherzykiem powietrza a ziarnem (Wang i Peng, 2014).

Ponadto z punktu widzenia ochrony środowiska wykorzystywanie zasolonych wód przez zakłady przerobcze jest pozytywne, gdyż pozwala na ograniczenie ich zrzutu do rzek.

Z drugiej jednak strony, nieorganiczne elektrolity obecne w wodach procesowych mają negatywny wpływ na stan urządzeń przerobczych, które często ulegają korozji w wyniku znacznej zawartości jonów

chlorkowych w wodach podziemnych. Warto jednak wskazać, że zagadnienie świadomego wykorzystywania zasolonych wód w procesach przerobczych jest bardzo istotne zarówno pod względem ekonomicznym jak i środowiskowym.

W poniższym artykule w oparciu o krajowe jak i zagraniczne doniesienia literaturowe autorki postarają się odpowiedzieć na zawarte w temacie artykułu pytanie. Analiza tematu zostanie ograniczona do górnictwa węgla kamiennego, a w przypadku badań własnych do flotacyjnego wzbogacania tego surowca w wodach modelowych, których głównym składnikiem są jony chlorkowe.

Jakość węgla kamiennego jako produktu handlowego

Przetwórstwo węgla kamiennego wiąże się z powstawaniem dużej ilości odpadów jak również emisji do atmosfery pyłów i gazów bogatych w szkodliwe substancje do których zalicza się m.in. dwutlenek węgla traktowany jako gaz cieplarniany, czy też tlenki azotu

i siarki, rtęć, fluor, metale ciężkie oraz chlor. Dlatego też przetwarzanie surowca o niskiej jakości wpływa negatywnie zarówno na pracę kotłów w elektrociepłowniach jak i na otaczające nas środowisko. Spalanie węgla zawierającego dużą ilość popiołu skutkuje powstawaniem podczas procesów spalania znacznych ilości żużla i popiołu lotnego co tym samym jest powodem wzrostu kosztów ponoszonych przez sektory energetyczne. Istotnym staje się więc, hamowanie niekorzystnych skutków związanych z produkcją energii z węgla (Dubiński i inni, 2005).

Ważne jest więc prowadzenie głębokiego wzbogacania całości wydobywanego urobku węglowego, co w szczególności dotyczy przeróbki węgla energetycznego, dla którego w całości wzbogaca się tylko klasę o uziarnieniu 200 – (10)20 mm, tymczasem klasa poniżej (10)20 mm wzbogacana jest tylko w części. Inaczej jest w przypadku węgla koksowych, gdzie całość wydobytego surowca podlega głębokiemu wzbogacaniu. Według Dubińskiego i innych (2005) ponad 60% węgla energetycznego nie podlega wzbogacaniu, a powodem tego jest brak chęci kupna przez sektory produkcji energii elektrycznej, węgla lepszego jakościowo, co wiąże się ze stosowaniem starych technik spalania tego surowca. Z powodu coraz bardziej rygorystycznych wymogów wiążących się z bezwzględnym ograniczaniem poziomu zanieczyszczeń wprowadzanych do atmosfery staje się konieczne produkowanie węgla o dobrej jakości, jak również montowanie przez zakłady elektrociepłownicze nowszych instalacji przetwarzających paliwo stałe. Wobec tego, zastosowanie przez zakłady przeróbki głębokiego wzbogacania najdrobniejszych klas ziarnowych umożliwi poprawę jakości sprzedawanego węgla, co bezpośrednio przyczyni się do poprawy jakości powietrza.

Wzbogacanie węgla kamiennego w nieorganicznych elektrolitach

Dokonując szerokiego przeglądu literatury opisującej flotacje węgla kamiennych w zasolonych wodach, zawierających znaczny ładunek jonów nieorganicznych, zarówno kationów metali jak i anionów (pochodzących głównie od kwasów tlenowych) można dokonać usystematyzowania wniosków przedstawianych przez badaczy, które były formułowane zarówno w oparciu o modelowanie fenomenologiczne jak i heurystyczne poparte weryfikacją doświadczalną. Są one następujące:

- obecność soli nieorganicznych w wodzie zmienia zarówno napięcie powierzchniowe wody jak i zwilżalności powierzchni cząstek mineralnych co wpływa na oddziaływanie między ziarnami a pęcherzykami gazu, obniża potencjał dzeta zarówno cząstek jak i pęcherzyków zmniejszając siły odpychania pomiędzy nimi (Wang i Peng, 2014; Wang i inni, 2014; Ozdemir, 2013; Harvey i inni, 2002; Pulson i Pugh, 1996);
- przy niskich stężeniach soli o zajściu procesu flotacji decyduje kąt zwilżania będący miarą hydrofobowości substancji (surowca) oraz obniża się energia powierzchniowa ciała stałego (Li i Somasundaran, 1993; Drzymała i Ratajczak, 2003), jednak z drugiej strony istnieją dowody na to, że wartości kątów zwilżania nie zmieniają się znacząco przy zmianach stężenia rozpuszczonych w wodzie soli (Yoon i Sabey, 1989; Ozdemir i inni, 2009; Hampton i Nguyen, 2009; Wang i inni, 2014);
- przy wysokich stężeniach soli o zajściu flotacji decyduje wartość napięcia powierzchniowego będąca miarą energii międzyfazowej wodny roztwór soli – powietrze (Drzymała i Ratajczak, 2003; Hampton i Nyguen, 2009);
- flotacja solna zależy od rodzaju anionu i kationu stosowanego w roztworze soli oraz od jego stężenia (Ratajczak, 2002);
- obecności rozpuszczonych soli nieorganicznych w wodzie zmniejsza czas adhezji ziarna do pęcherzyka (Zhang i Liu, 2014; Zhang, 2015), a w przedziale czasu rośnie szybkość flotacji (Wang i Peng, 2014; Ratajczak, 2002; Yoon i Sabey, 1989; Yoon, 1982), jednak zbyt duże stężenie soli może odwracać trend i powodować wydłużenie czasu adhezji (Hampton i Nyguen, 2009);
- wzrost stężenia soli powoduje zwiększenie trwałości i objętości piany (stabilności piany), której wadą jest wynoszenie skały płonnej do koncentratu (Laskowski i Iskra, 1964 Muzenda, 2010; Liu i Peng, 2014; Zhang, 2015);
- wzrost stężenia soli powoduje generowanie mniejszych i zaokrąglonych pęcherzyków powietrza o niezmiennym kształcie (Laskowski i Castro, 2015; Liu i Peng, 2014; Kurniawan i inni, 2011; Li i Somasundaran, 1993; Yoon i Sabey, 1989; Yoon, 1982), a tym

samym większą ich ilość (Liu i Peng, 2015) znacząco poprawiając efektywność kolizji cząstek (ziaren) z pęcherzykami gazu (Wang i inni, 2014; Paulson i Pugh, 1996; Yoon, 1982) jednak większa ilość wody wypływająca do fazy piany może powodować, że małe pęcherzyki będą wynosić skałę płoną;

- wzrost stężenia elektrolitu promuje łączenie się pęcherzyków z cząsteczkami węgla poprzez atrakcyjne oddziaływania hydrofobowe (Laskowski i Castro, 2015; Harvey i inni, 2002). Mechanizm ten został wyjaśniony poprzez występowanie na hydrofobowej powierzchni węgla naładowanych nanopęcherzyków, które są stabilizowane przez jony elektrolitu. Wspomagają one zarówno koagulację hydrofobowych cząstek węgla, jak również są odpowiedzialne za mechanizm pęknięcia filmu, który jest niezbędnym etapem kontaktu pęcherzyka z cząsteczką (Harvey i inni, 2002);

- wraz ze wzrostem zasolenia w przypadku flotacji rośnie odzysk zarówno substancji palnej jak i mineralnej, rosnące zasolenie zwiększa agregację drobnych ziarn powodując wzrost zawartości popiołu w koncentracie (Wang i Peng, 2014; Wang i inni, 2014);

- flotacja solna nie wymaga użycia odczynnika flotacyjnego lub pozwala na ich zmniejszenie a ponowne używanie wody z poprzednich procesów umożliwia zmniejszenie zużycia odczynnika prawie o 50% (Laskowski, 1964; Muzenda, 2010; Janicki i inni, 2015; Laskowski i Castro 2015; Kuklińska i Ratajczak, 2016; Pązik i inni, 2016; Skowrońska i Drzymała, 2016);

- sole w procesie wzbogacania flotacyjnego pełnią zarówno rolę kolektora zwiększając hydrofobowość ziarn oraz zwiększając pianotwórczość ośrodka, dzięki czemu zastępują środki powierzchniowo – czynne. Według koncepcji Laskowskiego flotacja jest najefektowniejsza kiedy ziarna łączą się w aglomeraty, co jest możliwe poprzez usuwanie przez elektrolity wodnej otoczki wokół ziarn odsłaniając węglowodorowe człony umożliwiając flokulację ziarn (Laskowski, 1962).

Wpływ jakości wód kopalnianych na środowisko

Obszar Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW), który od wielu dekad jest objęty intensywną działalnością górnictwem i bezpośrednio związaną z nią industrializacją oraz urbanizacją terenu, znacząco wpływa na stan środowiska lub wręcz go kształtuje.

Polska jest zobowiązana do wdrożenia zapisów ramowej Dyrektywy Wodnej UE (Dyrektywa 2000/60/WE). W tym celu realizowany jest stały państwowy monitoring stanu sanitarnego i fizykochemicznego wód, ze szczególnym uwzględnieniem obszarów uprzemysłowionych. Badania obejmują tereny objęte bieżącą eksploatacją górnictwem jak również tereny pogórnictwa czy zlewnie odcieków ze składowisk odpadów wy-

dobywczych (powęglowych). Dokonując oceny jakościowej i ilościowej stanu wód powierzchniowych na wymienionych obszarach, a szczególnie odnosząc się do oceny wpływu zasolenia wód na ekosystemy rzek w GZW, należy także wziąć pod uwagę równoczesne oddziaływanie czynników środowiskowych oraz prowadzonej gospodarki ściekami komunalnymi. Należy również pamiętać, że wiele rzek stanowi źródło poboru wody, która po oczyszczeniu i uzdatnieniu jest kierowana do spożycia.

Jak wykazują Korczak i Bzowski (2009) na przykładzie zlewni rzeki Bierawki, której wody zanieczyszczone są przez ośrodki miejsko-przemysłowe Orzesza, Knuruwa, Czerwonki-Leszczyn, wody nieczynnych ale odwadnianych KWK „Dębieńsko” oraz czynnych zakładów górniczych, stan jakości wód tej rzeki jest od lat 2000-cznych katastrofalny i nie ulega zmianom. Stały poziom zasolenia wód, głównie w postaci soli chlorkowych, jak wskazują badacze, nie przeszkadza w rozwoju siedlisk ryb słodkowodnych (karp, leszcz, płoć, karaś itp.) oraz nie wpływa na procesy samooczyszczania się wód rzecznych (Dokumentacja, 2008 za Korczak i Bzowski, 2009). Nie może to jednak stanowić znaczącego argumentu w dyskursie naukowym, bowiem działalność człowieka w postaci systematycznie rosnącej urbanizacji terenu, składowania odpadów górniczych i komunalnych, zrzutu ścieków przemysłowych w sposób trwały zmienia stan ekosystemów. Z tego też względu koniczna jest jakościowa i ilościowa identyfikacja ścieków doprowadzanych do zlewni rzek GZW.

Z wielu opracowań naukowych wynika, że to działalność górnictwa, a szczególnie konieczność odprowadzania zasolonych wód kopalnianych, jest główną przyczyną zmiany jakości wód powierzchniowych i degradacji ekosystemów. Aby Ramowa Dyrektywa UE miała szansę realnego wdrożenia konieczne jest przeprowadzenie działań systemowych w obszarze realizacji monitoringu diagnostycznego i operacyjnego wód zlewni rzek GZW. Zatrzymanie niszczenia ekosystemów rzek i ich odbudowa w długiej niestety perspektywie czasu, zależy od wielu czynników, z pośród których najistotniejszymi wydają się być: (Korczak i Bzowski, 2009)

- odcięcie dopływu nieczyszczonych ścieków,
- wyeliminowanie okresowych zrzutów zasolonych wód dołowych,
- wprowadzenie systemów retencjonowania i podczyszczania wód opadowych,
- rekultywacja obszarów pogórnictwa, w tym regulacja gospodarki odciekami ze składowisk odpadów komunalnych i wydobywczych,
- proekologiczna zabudowa koryt rzecznych,
- oczyszczanie i zagospodarowanie zasolonych wód kopalnianych w miejscu wydobywania.

Ten ostatni czynnik wydaje się być najprostszy do kontrolowania, ponieważ jak wskazują liczne prace Pluty (Pluta, 2005) wszystko zależy od jakości naturalnych wód kopalnianych, które ściśle związane są z budową ekologiczną obszaru eksploatacji. Zdaniem autorki ochrona wód powierzchniowych powinna polegać na profilaktyce w postaci eliminowania lub możliwie maksymalnego ograniczania zanieczyszczeń wprowadzanych do obiegu wodnego wraz z wodami dołowymi. Substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska (m.in. azot amonowy, sód, potas, żelazo, chlorki, siarczany) zostały określone dla wód pochodzących z odwadniania z zakładów górniczych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 08 lipca 2004 (Dz. U. 2004, nr 168. poz. 1763) podstawowym działaniem więc jest oczyszczanie wód dołowych z wykorzystaniem naturalnych procesów fizycznych, chemicznych lub biologicznych inicjujących samooczyszczanie się wód „in situ” lub wymagające większej kontroli i nakładu finansowego (infrastruktura rurociągów, zbiorniki retencyjne, osadniki) oczyszczanie wód na powierzchni. Ponadto w celu usunięcia substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska naturalnego (tj. bar, azot amonowy, żelazo, bor) z naturalnych wód kopalnianych wykorzystuje się technologie górnicze jak np. szczelinowanie zrobów, wykonywanie pasów podsadzkowych, tam izolacyjnych, czy zabezpieczeń przeciwpożarowych, które stanowią swoiste filtry dla wód kopalnianych (Pluta, 2001).

Zagospodarowanie wód słonych i solanek kopalnianych od lat 50-tych XX wieku realizowane jest poprzez odsalanie, otrzymując wody do celów przemysłowych i do spożycia oraz produkty handlowe (chlorek sodu, techniczny chlorek magnezu i potasu, spoiwa anhydrytowe, nawóz fosforowo-magnezowo-amonowy) Niewątpliwą wadą tej metody są jej wysokie koszty. Należy zaznaczyć że równocześnie rozpoczęto realizację systemu ochrony wód górnej Wisły i Odry metodą hydrotechniczną poprzez budowę sieci rurociągów i zbiorników retencyjno-dozujących które mają ukierunkować odprowadzanie wód z poszczególnych kopalń tak aby ulegały samooczyszczaniu i przed zrzutem do rzek uzyskały parametry określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska (Pluta, 2005; Branny i Swolkień, 2010).

Na świecie najczęściej do utylizacji wód dołowych stosuje się ich głębokie zatłaczanie do górotworu lub recyrkulację warstw wodonośnych bądź wtłaczanie wprost w wyrobiska górnicze do przepuszczalnych warstw porowatych (Pluta, 2005). W świetle tematu niniejszego opracowania warto rozważyć świadome wykorzystanie wód kopalnianych do kształtowania efektywności procesu przeróbki węgla uwzględniającej zagospodarowanie najdrobniejszych klas ziarnowych, tak aby uzyskać korzyść dla środowiska i zysk finansowy dla zakładu górniczego.

Wybrane badania własne

Z racji wykorzystywania w zakładach przerobczych zmineralizowanych wód dołowych zawierających znaczne zawartości jonów chlorkowych, które w pewnej mierze mają wpływ na zawartość chloru w produktach handlowych (Aleksa i inni, 2007), ważne jest określenie wpływu zasolonych wód na zawartość chloru w węglu, ale w pierwszej kolejności dokonanie oceny efektywności procesu flotacji w wodach o znacznej zawartości jonów chlorkowych. W dalszej części opracowania przedstawiono analizę wyników eksperymentalnych.

Material

Nadawę do testów flotacyjnych stanowiły dwa typy węgla kamiennego pochodzące z polskich kopalń, a mianowicie typ 33 oraz 32.2. W przypadku węgla typu 33 był to materiał rozdrobniony do uziarnienia poniżej 0,5 mm, natomiast nadawę węgla typu 32.2 stanowiła pobrana z kopalni próbkę zawiesiny węglowej o uziarnieniu poniżej 1 mm, będącą nadawę kierowaną do obiegu wodno – mułowego, a tym samym do procesu flotacji.

Doświadczenie flotacyjne

Testy flotacyjne przeprowadzono w maszynie laboratoryjnej pneumo-mechanicznej typu Denver o pojemności komory roboczej 1dm³. Zagęszczenie mętów flotacyjnych w zależności od typu węgla było zmienne, dla niższego typu wynosiło 80 g/l natomiast dla typu 33 – 70 g/l. Identyczna dla wszystkich procesów była ilość obrotów wirnika wynosząca 1850 obr/min, która była niezmienna dzięki czemu umożliwiały powstawanie stałej wielkości pęcherzyków powietrza oraz ich ilości (Młynarczykowska i inni, 2013).

Poszczególne testy flotacyjne wykonywano w wodzie kopalnianej w której flotowano węgiel typu 32.2 i solance modelowej przygotowanej poprzez dodanie do wody destylowanej NaCl, w której flotacji poddano węgiel typu 33. Zawartość jonów chlorkowych (Cl⁻) w woda słonych wynosiła odpowiednio w wodzie modelowej 117 mg/dm³ i 13,22 g/dm³ w wodzie kopalnianej. Zmiennym parametrem w przypadku węgla typu 33 był też rodzaj odczynnika flotacyjnego. Podczas testów flotacyjnych użyto alkoholi alifatycznych, a mianowicie n-butanolu oraz n-heksanolu pełniących zarówno rolę zbieracza jak i spieniacza. Ilość dodatku każdego z odczynników odpowiadała ich stałej koncentracji objętościowej (2*10⁻³M) różnicując warunki fizykochemiczne określane wartością napięcia powierzchniowego. Natomiast w przypadku flotacji węgla typu 32.2 użyto mieszaninę odczynników zbierającego i spieniającego z grupy RF w ilości 1016,21 g/Mg suchej nadawy dla pierwszego testu (analogicznie jak w warunkach przemysłowych), a następnie zmniejsz-

szając jego ilość o 25% i kończąc na flotacji bez jego dodatku.

Wyznaczanie kinetyki procesu flotacji

Każdorazowo nadawę przed przystąpieniem do testów flotacyjnych kondycjonowano w odpowiednich wodach przez okres 10 minut dla węgla typu 33 i 5 minut dla węgla typu 32.2. W przypadku testów flotacyjnych na węglu typu 33 po upływie czasu kondycjonowania dodawano jeden z odczynników flotacyjnych (n-heksanol lub n-butanol), po czym uruchomiono maszynę flotacyjną i mieszano zawiesinę bez dostępu powietrza przez 3 minuty. Następnie doprowadzano do komory flotacyjnej powietrze i przeprowadzono flotację frakcjonowaną, której całkowity czas wynosił 6 minut. Natomiast w przypadku węgla typu 32.2 po zadanym czasie kondycjonowania uruchamiano maszynę i mieszano materiał bez dostępu powietrza przez okres 1 minuty po czym dodawano odpowiednią dawkę odczynnika RF i całość mieszano kolejne 3 minuty. W dalszej kolejności poddawano napowietrzeniu pulpę flotacyjną i przeprowadzano flotację frakcjonowaną. Całkowity czas odbierania produktów wynosił 6 minut, jedynie w przypadku braku dodatku odczynnika wydłużono proces do 11 minut. Otrzymane produkty ze wszystkich testów flotacyjnych suszono w temperaturze nie przekraczającej 60°C, po czym poddano analizie na ilość popiołu zgodnie z normą PN-ISO 1171: 2002. Wybrane graficzne zestawienia otrzymanych rezultatów przedstawiono na rysunkach 1–6.

Omówienie wyników

Analizując zestaw krzywych na rys. 1, a tym samym wyniki osiągnięte dla węgla kamiennego typu 33 o uziarnieniu <0,5mm można zauważyć, że lepszym odczynnikiem flotacyjnym dla tych warunków procesu flotacji jest n-heksanol. Flotacja w obecności tego odczynnika pozwala na otrzymanie uzysków rzędu prawie 97%, podczas gdy w obecności n-butanolu maksymalny uzysk wynosi nieco powyżej 70%. Krzywe charakteryzują się podobnym przebiegiem w pierwszych 15 sekundach procesu, po czym następuje ich rozdzielenie i znaczne oddalenie się od siebie co może świadczyć o zmianie stopnia hydrofobizacji ziaren węgla oraz odmienny stopniu adsorpcji odczynników na granicach faz pozostających w kontakcie. Oba te czynniki mają istotny wpływ na trwałość powstających agregatów flotacyjnych i prawdopodobieństwo wyflotowania ziaren węglowych. Lepsze efekty procesu wzbogacania osiąga się przy większej hydrofobizacji ziaren węglowych, a takie wyniki gwarantuje w badanym układzie użycie n-heksanolu, który ma dłuższy łańcuch węglowy. Również dla flotacji wobec tego odczynnika możliwe jest osiągnięcie mniejszej zawartości średniej zawartości popiołu

w koncentracji na poziomie 4,6% i większej w odpadzie, wynoszącej ponad 16% (rys. 3). Jednakże rozpatrując obraz krzywych wzbogacania Fuerstenau na rysunku 5 większy wskaźnik selektywności rozdziału osiągnięto dla testu flotacyjnego z dodatkiem n-butanolu, którego wartość wynosi 62/62 co jest równoznaczne ze słabym stopniem separacji. Natomiast w przypadku wzbogacania wobec n-heksanolu wskaźnik selektywności wynosi 55/55, co oznacza niski stopień rozdziału.

Biorąc pod uwagę testy flotacyjne w wodzie kopalnianej dla węgla typu 32.2 o szerszej klasie ziarnowej, a mianowicie <1mm i analizując krzywe kinetyki (rys. 2) można zauważyć, że uzyski rosną wraz ze wzrostem dawki odczynnika flotacyjnego i w przypadku jego dodatku w końcowym etapie dla wszystkich testów flotacyjnych wynoszą ponad 90%. Flotacja bezkolektorowa pozwala na osiągnięcie w 6 minucie procesu uzysk o wartości jedynie 52%, tym samym osiągając wartość o prawie 40% mniejszą w porównaniu do innych wykonywanych eksperymentów. Można zauważyć, że krzywa kinetyki nie osiąga wartości równowagowej uzysku, co może świadczyć o możliwości kontynuacji procesu. Po ocenie fenomenologicznej stopnia zmineralizowania piany wydłużono eksperyment jednakże uzysk wzrósł tylko do wartości 60%. W przypadku tej flotacji osiągnięto również niską zawartość popiołu w odpadzie wynoszącą ok. 34% oraz znaczną zawartość popiołu w koncentracji wynoszącą 22,5% (rys. 4). W przypadku pozostałych testów flotacyjnych, których wyniki przedstawia rys. 4 (węgla typu 32.2) wykonanych w wodzie kopalnianej można zauważyć tendencję do wzrostu maksymalnego uzysku w koncentracji oraz popiołu w odpadach wraz ze wzrostem dawki odczynnika flotacyjnego, co jest jak najbardziej zasadne. Niemniej jednak następuje również wzrost popiołu w koncentracji, a to zjawisko jest niepożądane. Chcąc jednak wskazać najlepszą dawkę odczynnika flotacyjnego z grupy RF dla wzbogacania w wodzie kopalnianej jest to ilość wynosząca 743,57 g/Mg, przy której osiągnięto uzysk prawie 95%, zawartość popiołu w koncentracji nieco na poziomie powyżej 15%, a w odpadzie ponad 74%. Osiągnięcie najlepszego wyniku dla tej dawki odczynnika potwierdza także wyliczona wartość wskaźnika selektywności rozdziału wynosząca 71/71 (rys. 6) co jest równoznaczne ze średnim stopniem rozdziału. Podobny wskaźnik selektywności osiągnięto też dla flotacji z dawką RF wynoszącą 508,12 g/Mg, natomiast w przypadku pozostałych testów wskaźniki selektywności mieszczą się w zakresie 69/69 – 70/70. Brak odczynnika flotacyjnego w procesie wzbogacania powoduje spadek wartości współczynnika selektywności do poziomu 55/55 co oznacza niski stopień rozdziału.

Podsumowanie

Zjawisko wykorzystania wód technologicznych w procesie wzbogacania węgla jest znane i było już w latach 80-tych XXw. realizowane w zakładach przeróbki. Jednak głównym przyczynkiem do jego badania było włączenie do przerobu drobnych ziaren węgla oraz uregulowanie gospodarki wodno-mułowej zakładów w odniesieniu do zawartości części stałych we wzbogacalnikach i jakości uzyskiwanych koncentratów. Stosując wody technologiczne (zasolone) możliwe było obniżenie zawartości popiołu w koncentracie do 6% natomiast w odpadach do 70%. Oczywiście zakłady wzbogacania stosujące proces flotacji dla mułów węglowych nadal wykorzystują wody kopalniane w procesach technologicznych. Jakość wód, a szczególnie ilość i rodzaj soli zawartych w tych wodach wpływa zasadniczo na właściwości powierzchniowe faz pozostających w kontakcie podczas tego procesu co zostało omówione wcześniej. Jak wiadomo od właściwości faz: stałej, ciekłej i gazowej pozostających w kontakcie w komorze roboczej flotownika, oraz ich wzajemnego oddziaływania zależy prawdopodobieństwo zaistnienia elementarnych aktów flotacji (Brożek i Młynarczykowska, 2005, 2008): zderzenia, adhezji i oderwania, a ostatecznie efektywność procesu wzbogacania wyrażone parametrami technologicznymi (Młynarczykowska i inni, 2013)

W świetle doniesień literaturowych dotyczących flotacyjnego procesu wzbogacania w obecności związków nieorganicznych, głównie soli, wydaje się celowe rozpatrywanie i analizowanie flotacji solnej równolegle w ujęciu kinetycznym (stosowanym powszechnie) oraz termodynamicznym, zgodnie z propozycjami Ratajczaka (2002). Dowodził on „że na przykład wolniejsza flotacja minerału w wodnych roztworach soli wcale nie oznacza, że flotuje on w nich gorzej w dłuższym horyzoncie czasowym (...) a zastosowanie podejścia termodynamicznego pozwala na powiązanie flotacji solnej z podstawowymi parametrami układu, tj. z napięciem powierzchniowym roztworu oraz kątem zwilżania powierzchni mineralnej” (Ratajczak i Drzymała, 2003). Sól obecna w środowisku flotacji wywiera znaczny wpływ na mechanizm działania odczynników flotacyjnych, a tym samym na osiągnięte efekty wzbogacania. Jest to uwidocznione poprzez wartości wyznaczonego wskaźnika selektywności. Ocenie nie podlegał mechanizm flotacji solnej, jednak z obrazu krzywych kinetyki wynika, że węgle szybko flotowały więc determinan-tem uzyskanych wyników nie jest aspekt termodynamiczny, a proces ma czysto kinetyczny charakter.

Podsumowując wyniki osiągnięte dla wzbogacania węgla kamiennego typu 33, do flotacji którego wykorzystano jako odczynniki dwa różne alkohole alifatyczne można zauważyć, że lepiej działającym jest n-heksanol posiadający dłuższy łańcuch węglowy

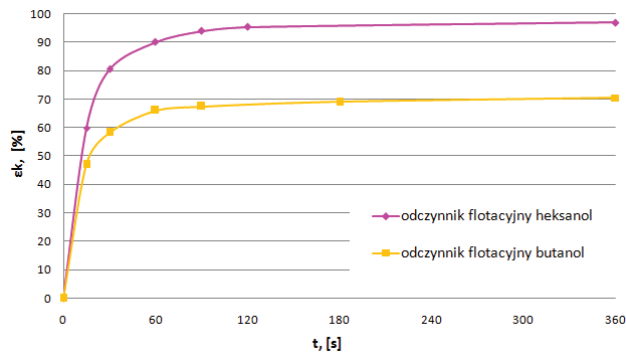
aniżeli n-butanol. n-heksanol zwiększa hydrofobizację ziaren węglowych oraz adsorbując się na powierzchni pęcherzyków powietrza umożliwia tworzenie trwałych agregatów ziarno – pęcherzyk gazowy, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo wyflotowania wzbogacanego surowca.

Należy zaznaczyć, że w przypadku wzbogacania węgla energetycznego typu 32.2. gdzie zmiennym parametrem przy stałym zasoleniu mętów flotacyjnych była ilość użytej dawki odczynnika flotacyjnego z grupy RF, autorki chciały określić czy istnieje możliwość obniżenia dawki odczynnika w zasolonej wodzie uzyskując zadawalające wyniki wzbogacania. We wszystkich testach flotacyjnych w wodzie kopalnianej z dodatkiem RF możliwe było osiągnięcie wysokich wartości uzysków rzędu ponad 90% niezależnie od jego dawki, jednak zmienna okazywała się zawartość popiołu w produktach wzbogacania, co jest istotnym parametrem technologicznym. Wraz ze zmniejszaniem dawki odczynnika flotacyjnego malała zawartość popiołu w obu produktach wzbogacania. Niemniej jednak aby wyniki osiągały zadawalające wartości wskaźników wzbogacania dla węgla energetycznych, zawartość popiołu w koncentracie nie powinna przekraczać pułapu 15%, a ilość popiołu w opadzie winna być jak największa co tym samym minimalizuje stratę części palnych i lotnych w odpadach (Tupek i Oleksik, 2016). Tak więc w wykonanych testach flotacyjnych najlepsza okazała się dawka odczynnika flotacyjnego na poziomie 743,57 g na tonę suchej nadawy. Świadomość, że istnieje możliwość ograniczania ilości dodatku związków powierzchniowo – czynnych w procesie wzbogacania jest sprawą istotną z perspektywy ekonomicznej.

Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych pokazują więc wyraźnie, potwierdzając doniesienia literaturowe, że sól wywiera znaczny wpływ na proces działania odczynników flotacyjnych w zasolonej pulpie flotacyjnej. Przykładowo, realizując flotację wobec n-butanolu możliwe jest osiągnięcie lepszych wyników wzbogacania w wodzie zdeminieralizowanej, co wykazały wcześniejsze analizy (Tupek, 2014), natomiast zastosowanie go do procesów flotacji w wodzie z dodatkiem NaCl powoduje spadek jego efektywności.

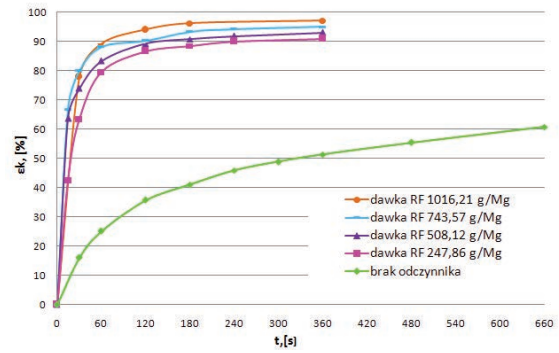
Ponadto należy zauważyć, że:

- duża zawartość soli w wodzie procesowej powoduje sztywność piany flotacyjnej i trudności z jej gaszeniem oraz przedostawanie się znaczącej ilości rozpuszczonej soli do produktów wzbogacania zwiększając jej wychody przy jednoczesnym obniżeniu parametrów jakościowych koncentratu;
- zastosowanie n-heksanolu daje lepsze rezultaty wzbogacania z uwagi na dłuższy łańcuch węglowodorowy tego związku, a tym samym po jego adsorpcji na granicach faz znaczną hydrofobizację ziaren węglowych;



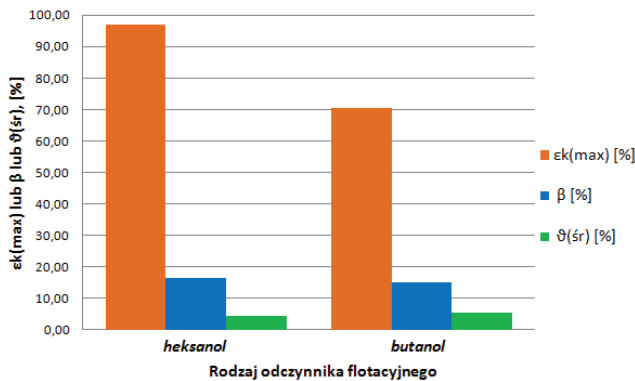
Rys. 1 Krzywe kinetyki flotacji węgla energetycznego typu 33 w wodzie modelowej o zawartości NaCl 117 mg/dm³ dla n-heksanolu i n-butanolu (testy F-I).

Fig. 1. Flotation kinetics type of coal 33 in model water with a NaCl content of 117 mg /dm³ for n-hexanol and n-butanol (F-I tests).



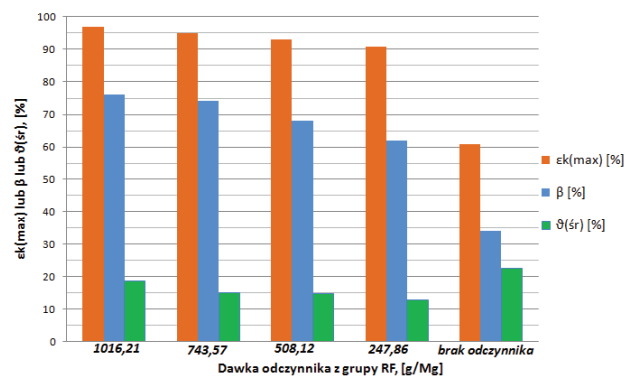
Rys. 2 Krzywe kinetyki flotacji węgla energetycznego typu 32.2. w wodzie kopalnianej o zawartości NaCl 13,22 g/dm³, przy zmiennej dawce odczynnika flotacyjnego z grupy RF (testy F-II).

Fig. 2. Flotation kinetics type of coal 32.2. in the mine water with a NaCl content of 13.22 g/dm³, with a variable dose of RF flotation reagent (F-II tests).



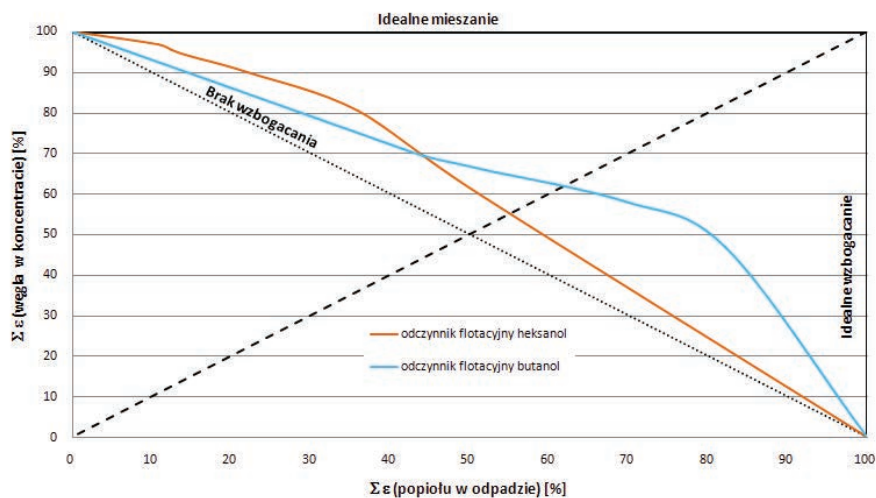
Rys. 3 Krzywe przedstawiające maksymalny uzysk części palnych i lotnych, średnią zawartość popiołu w koncentraty i zawartość popiołu w odpadzie dla n-heksanolu i n-butanolu (testy F-I).

Fig. 3. Curves showing maximum content of combustible and volatile, mean ash content in concentrates and ash content in waste for n-hexanol and n-butanol (F-I tests).



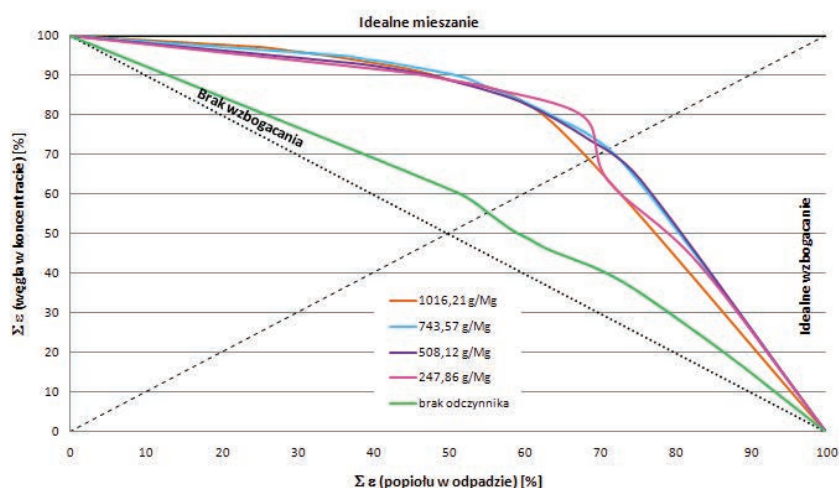
Rys. 4. Krzywe przedstawiające maksymalny uzysk części palnych i lotnych, średnią zawartość popiołu w koncentraty i zawartość popiołu w odpadzie dla zmiennej dawki odczynnika flotacyjnego z grupy RF (testy F-II).

Fig. 4. Curves showing maximum content of combustible and volatile, mean ash content in concentrates and ash content in waste for variable dose of flotation reagent from the RF group (F-II tests).



Rys. 5. Krzywe Fierstenaui'a dla testów flotacyjnych F-I

Fig. 5. Fierstenaui curves for F-I flotation tests.



Rys. 6. Krzywe Fuerstenau'a dla testów flotacyjnych F-II.

Fig. 6. Fuerstenau curves for F-II flotation tests.

- wzrost dawki odczynnika flotacyjnego przy stałym, zasoleniu wód technologicznych skutkuje zwiększeniem się maksymalnej wartości uzysku w krótkim czasie co dowodzi kinetycznego charakteru procesu realizowanego w ustalonych warunkach;
- zastosowanie zasolonych wód dołowych w procesach wzbogacania, a szczególnie w sposób świadomy do flotacji pianowej, czy to jako sub-etapu w obiegu wodno-mułowym, czy też jako samodzielnego etapu przeróbki, realnie może zmniejszyć kosz-

ty prowadzenia procesów technologicznych poprzez ograniczanie doprowadzania świeżej wody oraz ograniczanie zrzutu ścieków kopalnianych do rzek, tym samym znacząco może przyczynić się do ochrony środowiska.

Potwierdzenie

Artykuł został zrealizowany w ramach grantu dziekańskiego nr 15.11.100.086 i pracy statutowej 11.11.100.276.

Literatura – References

1. Aleksa H., Dyduch F., Wierzchowski K. (2007). Chlor i rtęć w węglu i możliwości ich obniżenia metodami przeróbki mechanicznej. *Górnictwo i Geoinżynieria*, R. 31, z. 3/1, s. 35-48.
2. Branny M., Swolkień J. (2010) Sedymentacja siarczanu baru w osadniku jako metoda ograniczania ilości osadów stałych w rurociągu odpływowym KWK "Jankowice". *Rocznik Ochrony Środowiska* t.12, s. 927- 946.
3. Brożek M., Młynarczykowska A. (2005). Distribution of adhesion rate constant in the coal sample. *Acta Metallurgica Slovaca* 1 s. 127-135
4. Brożek M., Młynarczykowska A. (2008). The relation between the dispersive model of the particle and the distribution of permanent adhesion rate constant in the coal flotation process. *Mineral Resources Management*. t. 24 z. 4/1 s. 63-82.
5. Drzymała J., Ratajczak T. (2003). Flotacja solna. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
6. Drzymała J. (2009). Podstawy mineralurgii. Wyd. 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
7. Dubiński J., Turek M., Aleksa H. (2005). Węgiel kamienny dla energetyki zawodowej w aspekcie wymogów ekologicznych. *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko / Główny Instytut Górnictwa*, nr 2, s. 5-21.
8. Hampton M.A., Nguyen A.V. (2009). Accumulation of dissolved gases at hydrophobic surfaces in water and sodium chloride solutions: Implications for coal flotation. *Minerals Engineering*, 22, pp. 786-792.
9. Harvey, P.A., Nguyen, A.V., Evans, G.M. (2002). Influence of electrical double-layer interaction on coal flotation. *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2), 337-343.
10. Janicki M., Bartkowicz Ł., Zakręcki B., Kowalczyk P.B. (2015). Bezkolektorowa flotacja węgla kamiennego w obecności spieniaczy. III Polski Kongres Górniczy, Mineralurgia i wykorzystanie surowców mineralnych, 14-16 września 2015, Wrocław, s. 52-60.
11. Korczak K., Bzowski Z. (2009). Wpływ aktualnej i dokonanej eksploatacji górniczej na wody zlewni rzeki Bierawki, w aspekcie wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej UE. *Warsztaty 2009 z cyklu: Zagrożenia naturalne w górnictwie. Mat.Symp.* s.104-115.
12. Kuklińska M. Ratajczak T. (2016). Flotacja łupka miedzionośnego w wodnych roztworach soli. Łupek miedzionośny II, WGGG PW, Wrocław, s. 184-187.
13. Kurniawan A.U., Ozdemir O., Nguyen A.V., Ofori P., Firth B. (2011). Flotation of coal particles in MgCl₂, NaCl and NaClO₃ solutions in the absence and presence of Dowfroth 250. *International Journal of Mineral Processing* 98, 137-144.
14. Laskowski J. (1962). Badania stabilności wodnych zawiesin węglowych wobec roztworów soli nieorganicznych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo* z. 5, s. 31-57.
15. Laskowski J. (1964). Teoretyczne aspekty flotowania minerałów hydrofobowych i hydrofilnych w roztworach soli nieorganicznych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo*, zeszyt 11, nr 121, s. 103-126.
16. Laskowski J., Castro S. (2015). Flotation in concentrated electrolyte solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 144, pp. 50-55.
17. Laskowski J., Iskra J. (1964). Wpływ soli nieorganicznych na pianotwórczość związków powierzchniowo-czynnych. *Badania pianotwórczych własności terpineolu. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo* z. 11, s. 73- 91.
18. Li. C., Somasundaran P. (1993). Role of Electrical Double-Layer Forces and Hydrophobicity in

Coal Flotation in NaCl Solutions. *Energy and Fuels*, vol. 7 iss. 2, pp. 244-248

19. Liu Di, Peng Y. (2014). Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and saline water. *Powder Technology* 253, pp. 216-222.
20. Liu Di, Peng Y. (2015). Understanding different roles of lignosulfonate in dispersing clay minerals in coal flotation using deionised water and saline water. *Fuel*, 142, pp. 235-242.
21. Młynarczykowska A., Grabiec A., Krawczykowska A., Saramak, D. (2013). Ocena parametrów jakościowych surowców wzbogacanych flotacyjnie w zasolonych wodach. Konferencja naukowo – szkoleniowa: Zakopane 21 – 22 maja 2013r, s. 33-46.
22. Muzenda E. (2010). An Investigation into the Effect of Water Quality on Flotation Performance. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 4, Nov 9. pp. 562-566.
23. Ozdemir O., Taran E., Hampton M.A., Karakashev S.I, Nguyen A.V. (2009). Surface chemistry aspects of coal flotation in bore water. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 92, iss. 3-4, pp. 177-183.
24. Ozdemir O. (2013). Specific ion effect of chloride salts on collectorless flotation of coal. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, Vol. 49. iss. 2, 511-524.
25. Paulson O., Pugh R.J. (1996). Flotation of Inherently Hydrophobic Particles in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes. *Langmuir*, 12 (20), pp. 4808-4813.
26. Pązik P.M., Drzymała J., Kowalczyk P.B. (2016). Flotacja łupka miedzionośnego w zależności od pH w wodzie technologicznej. *Łupek miedzionośny II*, WGGG PWr, Wrocław, s. 118-122.
27. Pluta I. (2001). Barium and radium discharged from coal mine in the Upper Silesia Poland. *Environmental Geology* vol.40, no3, pp. 345-348.
28. Pluta I. (2005). Wody Kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego-geneza, zanieczyszczeni i metody oczyszczania. *Prace Naukowe GIG*. Katowice 2005.
29. Ratajczak T. (2002). Mechanizm flotowalności ziaren mineralnych w roztworach soli nieorganicznych. Praca doktorska. Politechnika Wrocławska, Wrocław.
30. Skowrońska A., Drzymała J. (2016). Flotacja łupka miedzionośnego w obecności elektrolitów podwyższających i obniżających napięcie powierzchniowe wody. *Łupek miedzionośny II*, WGGG PWr, Wrocław, s. 180-183.
31. Tupek K. (2014). Ocena wyników flotacji węgla w zasolonych wodach w oparciu o wybrane wskaźniki wzbogacania. Praca inżynierska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków.
32. Tupek K., Oleksik O. (2017). Wpływ dodatku odczynnika flotacyjnego na efektywność wzbogacania wybranego typu węgla kamiennego. *Mateusz Weiland Network Solutions, Poszerzamy horyzonty T. 5*, s. 244-255.
33. Wang B., Peng Y. (2014). The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Minerals Engineering*, Vol. 66-68, pp. 13-24.
34. Wang B., Peng Y., Vink S. (2014). Effect of saline water on the flotation of fine and coarse coal particles in the presence of clay minerals. *Minerals Engineering*, Vol. 66-68, pp. 145-151.
35. Yoon R.H. (1982). Flotation of coal using micro-bubbles and inorganic salts. *Mining Congress Journal* 68, pp.76–80.
36. Yoon R.H., Sabey J.B. (1989). Coal flotation in inorganic salt solution. In: Botsaris, G.D., Glazman, Y.M. (Eds.), *Interfacial Phenomena in Coal Technology*. Marcel Dekker, New York, pp. 87-114.

37. Zhang H. (2015). Effect of electrolyte addition on flotation response of coal. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(1), pp. 257-267.
38. Zhang Z., Liu J. (2014). Effect of calcium ions on induction time between a coal particle and air bubble. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 35:1, pp. 31-38
39. PN-ISO 1171 (2002) Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu. Polski Komitet Normalizacyjny.
40. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. Dz. U. 2004, nr 168. poz. 1763
41. Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23.10.2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. Dz.U.WE L327/1.

The Flotation of Saline Waters in Technological Facilities or Environmental Problems

The stability of the foam in flotation with the increase of NaCl in technological waters increases the efficiency of the process while achieving a yield of 90%. Additionally, it should be noted that effectiveness of the flotation process depends on the size of the feed particle. Conducting the coal of flotation process in saline water can benefit from conscious enrichment control to increase its efficiency, also by reducing reagent consumption and thus reducing costs at this technological stage. Most importantly, it enables the mining industries to recycle the industrial waters.

In publications, there is a review of the knowledge related to salt flotation and it presents the results of the analysis of the efficiency of the flotation process for coal as a raw material. The qualitative parameters of the enrichment products were evaluated based on flotation tests that were carried out for variable pulp salinity conditions. The main aim was to determine the impact of technological water quality on the course and effectiveness of the flotation process.

Keywords: coal flotation, salted mine water, flotation in saline waters, protection of surface waters