

Ewa MAŁYSA

Zakład Przeróbki Kopalni, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

WPLYW RODZAJU GRUPY FUNKCYJNEJ ODCZYNNIKA NA WYNIKI FLOTACJI WĘGLI

Streszczenie. W pracy zbadano wpływ rodzaju grupy funkcyjnej odczyownika na wyniki flotacji mułów węglowych z kopalń: "Halemba", "Rydułtowy" i "Pokój". W tym celu porównano działanie n-butanolu ($C_3H_7CH_2OH$) z działaniem kwasu masłowego (C_3H_7COOH); n-pentanolu ($C_4H_9CH_2OH$) z działaniem kwasu walerianowego (C_4H_9COOH); n-heksanolu ($C_5H_{11}CH_2OH$) z działaniem kwasu heksylowego ($C_5H_{11}COOH$) dla węgla z tych trzech kopalń. Tak zgrupowane pary odczyowników różnią się funkcyjnymi grupami: $-CH_2OH$, $-COOH$. Wykazano wpływ grupy funkcyjnej na wyniki flotacji badanych węgla. Istnieje pewien obszar stężeń roztworów odczyowników, w którym działanie flotacyjne dwóch odczyowników o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce i o różnych grupach funkcyjnych ($-COOH$, $-CH_2OH$) są zbliżone. Poniżej tego stężenia lepsze wyniki flotacji uzyskuje się przy użyciu danego alkoholu, a powyżej przy zastosowaniu kwasu karboksylowego.

INFLUENCE OF TYPE OF THE REAGENT FUNCTIONAL GROUP ON RESULTS OF THE COAL FLOTATION

Summary. The paper presents results of investigations on the influence of type of the reagent functional group on flotation of coal slimes from the Mines "Halemba", "Rydułtowy" and "Pokój". Flotation of these coal slimes in a presence of n-butanol ($C_3H_7CH_2OH$) was compared with the results obtained in a presence of n-pentanoic acid (C_3H_7COOH); n-pentanol ($C_4H_9CH_2OH$) results were compared with that of n-pentanoic acid (C_4H_9COOH), and n-hexanol ($C_5H_{11}CH_2OH$) with that of n-hexanoic acid ($C_5H_{11}COOH$). Different functional group ($-CH_2OH$ or $-COOH$) is the only difference in every pair of these reagents. It was found that type of the functional group affects flotation of the coals studied. There exists a concentration range within which the flotation action of two reagents with identical number of carbon atoms and different polar groups ($-COOH$, $-CH_2OH$) were very similar. Below this concentration range better flotation results were obtained using a given alcohol, while above the better flotation results were obtained with the carboxylic acid.

Wprowadzenie

W praktyce flotacyjnej węgla stosuje się odczynniki będące produktami destylacji ropy naftowej (zbieracze), a także uboczne produkty różnych syntez chemicznych (spieniacze) [1,2]. Odczynniki są mieszaniną różnych związków chemicznych. Produkty destylacji ropy naftowej stosowane do flotacji - to oleje napędowe i nafta. W skład ich wchodzi węglowodory nasycone, nienasycone, naftenowe i aromatyczne [3]. Wzajemny ilościowy stosunek tych węglowodorów jest różny w zależności od zagłębia ropy, a także od poziomu w danym zagłębiu. Odczynniki pianotwórcze (Alifal, Flotanol, Oktanol, AC i Floton) są mieszaniną alkoholi alifatycznych, estrów, aldehydów i eterów[4-7]. Skład chemiczny odczynników zarówno zbierających, jak i pianotwórczych jest zmienny i zależy od zagłębia ropy naftowej oraz od rodzaju syntez chemicznych. Zmienny i często nieznan skład odczynnika utrudnia prowadzenie procesu flotacji węgla i tłumaczenie otrzymanych efektów. W pracy przedstawiono, jak rodzaj grupy funkcyjnej odczynnika wpływa na wyniki flotacji węgla. W tym celu wykonano flotację węgla w roztworach alkoholi alifatycznych i w roztworach kwasów karboksylowych. Odczynniki te spełniają tu rolę zarówno odczynnika zbierającego, jak i pianotwórczego[8-12]. Następnie porównano wyniki flotacji dla roztworów odczynników posiadających ten sam rodnik alkilowy, a różniących się grupą funkcyjną.

Przedmiot i metodyka badań

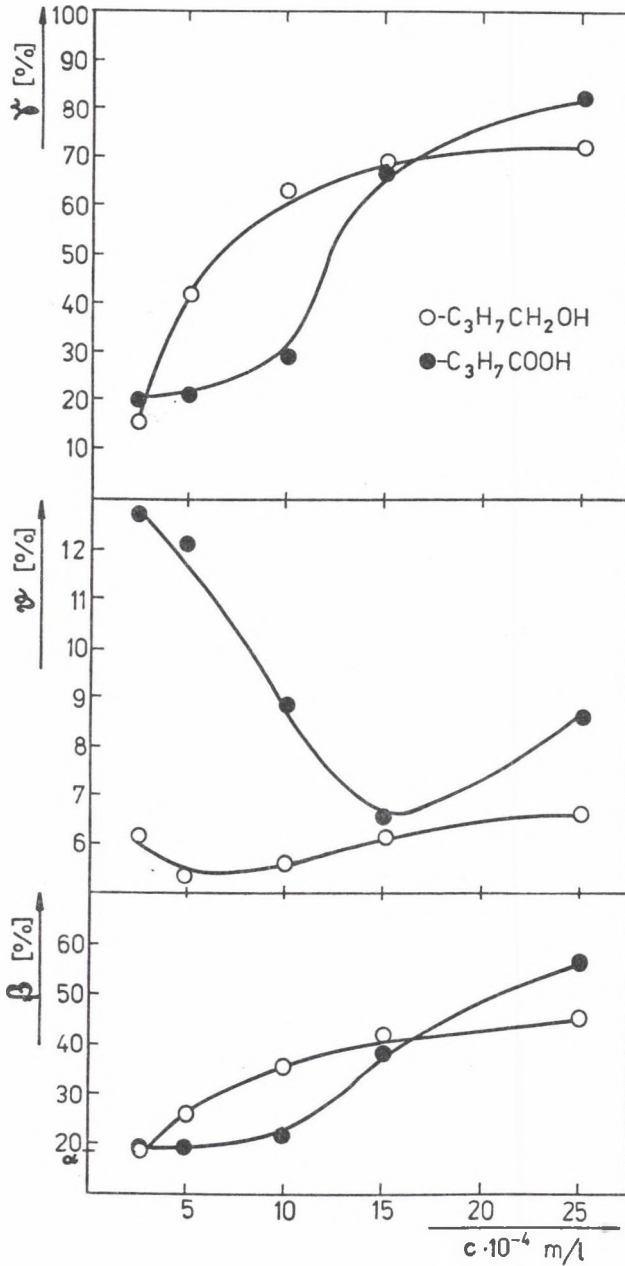
Przedmiotem badań były surowe muły węglowe pochodzące z kopalń "Halemba" (typ 34), "Rydułtowy" (typ 34) i "Pokój" (typ 33). Badane muły węglowe zostały pobrane z nadawy na osadniki. Muły te różnią się między sobą zawartością popiołu, siarki i składem ziarnowym. Skład ziarnowy badanych mułów oraz zawartości popiołu i siarki w poszczególnych klasach ziarnowych podaje tabela 1.

Tabela 1

Analiza sitowa i chemiczna badanych mułów węglowych

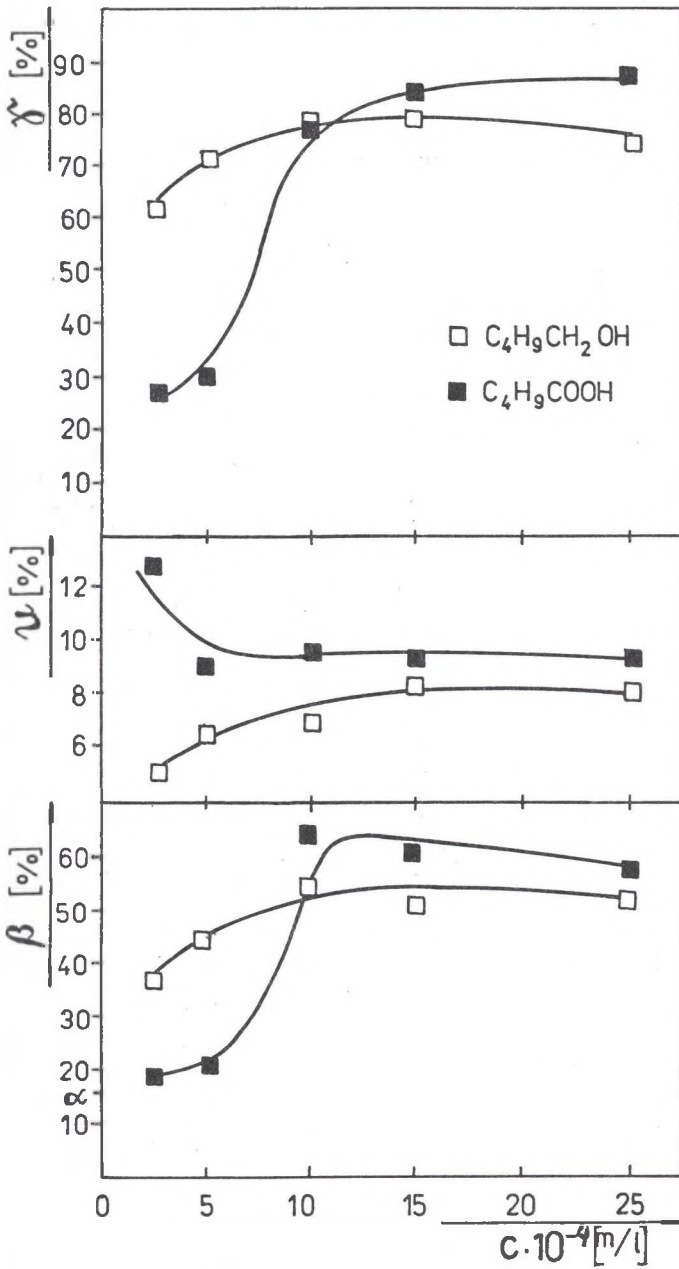
klasa ziarnowa [mm]	Halemba			Rydułtowy			Pokój	
	g [%]	A ^a [%]	S _t ^a [%]	g [%]	A ^a [%]	S _t ^a [%]	g [%]	A ^a [%]
+ 0,5	12,9	6,27	0,55	8,5	24,76	1,07	-	-
0,5-0,315	11,9	5,46	0,58	8,3	19,89	1,10	38,1	35,73
0,315-0,2	12,4	6,50	0,60	9,9	16,54	1,13	17,1	31,00
0,2-0,1	14,0	11,73	0,59	12,4	19,31	1,30	10,6	32,89
0,1-0,063	8,5	16,67	0,97	11,0	17,07	1,20	8,3	28,32
0,063-0,04	4,7	19,27	0,81	6,0	18,48	1,14	3,5	34,71
- 0,04	35,6	30,49	0,62	43,9	36,90	0,71	22,4	46,45
NADAWA	100,0	17,08	0,64	100,0	26,97	0,97	100,0	36,37

Doświadczenia flotacyjne wykonywano w mechanicznej maszynie laboratoryjnej o pojemności komory 1,0 dm³. Prowadzono flotację frakcjonowaną w roztworach normalnych alkoholi alifatycznych: butanolu (C₄H₉OH), pentanolu (C₅H₁₁OH), heksanolu (C₆H₁₃OH) i kwasów karboksylowych: masłowego (C₃H₇COOH), walerianowego (C₄H₉COOH) i heksylowego (C₅H₁₁COOH). Zagęszczenie zawiesiny we flotacji wynosiło 80 kg/m³. Wyniki zilustrowano graficznie na rysunkach 1 - 9. Przedstawiają one zależności wychodu koncentratów (g), zawartości popiołu w koncentraty (a) i odpadach (b) od stężenia roztworu badanych odczynników (c).

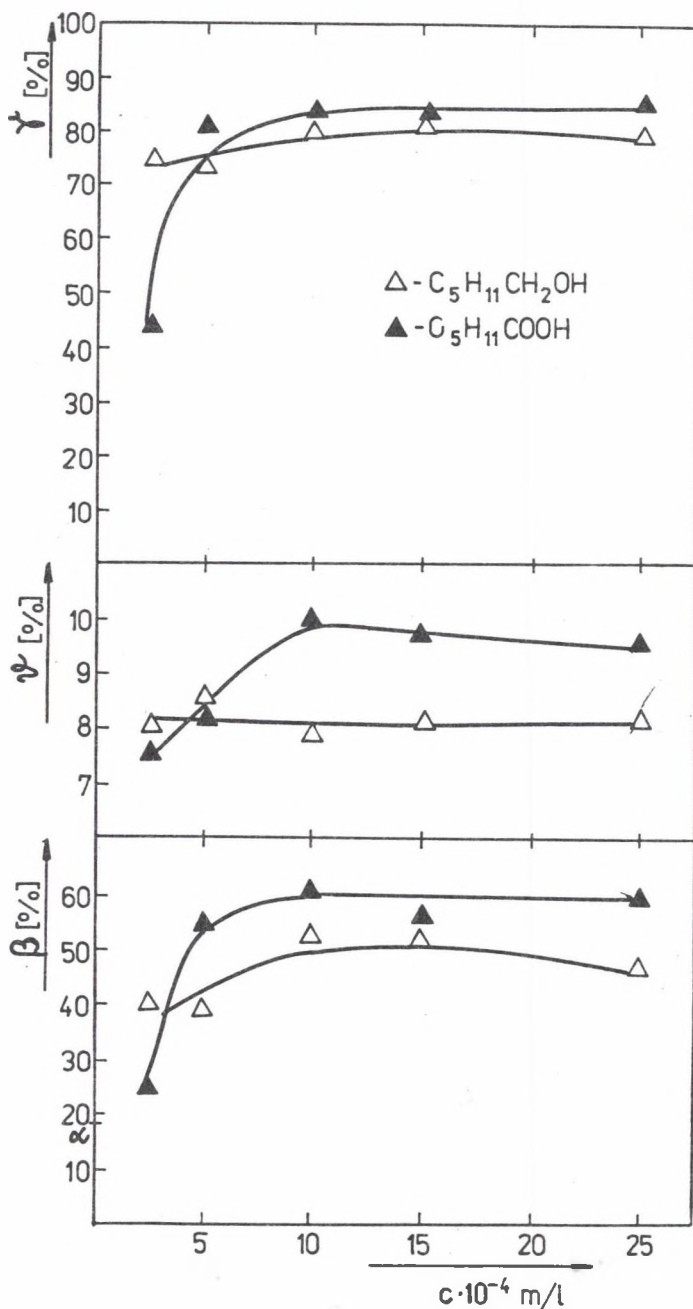


Rys.1. Wpływ stężenia alkoholu butylowego i kwasu masłowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Halemba" po 1 minucie trwania procesu

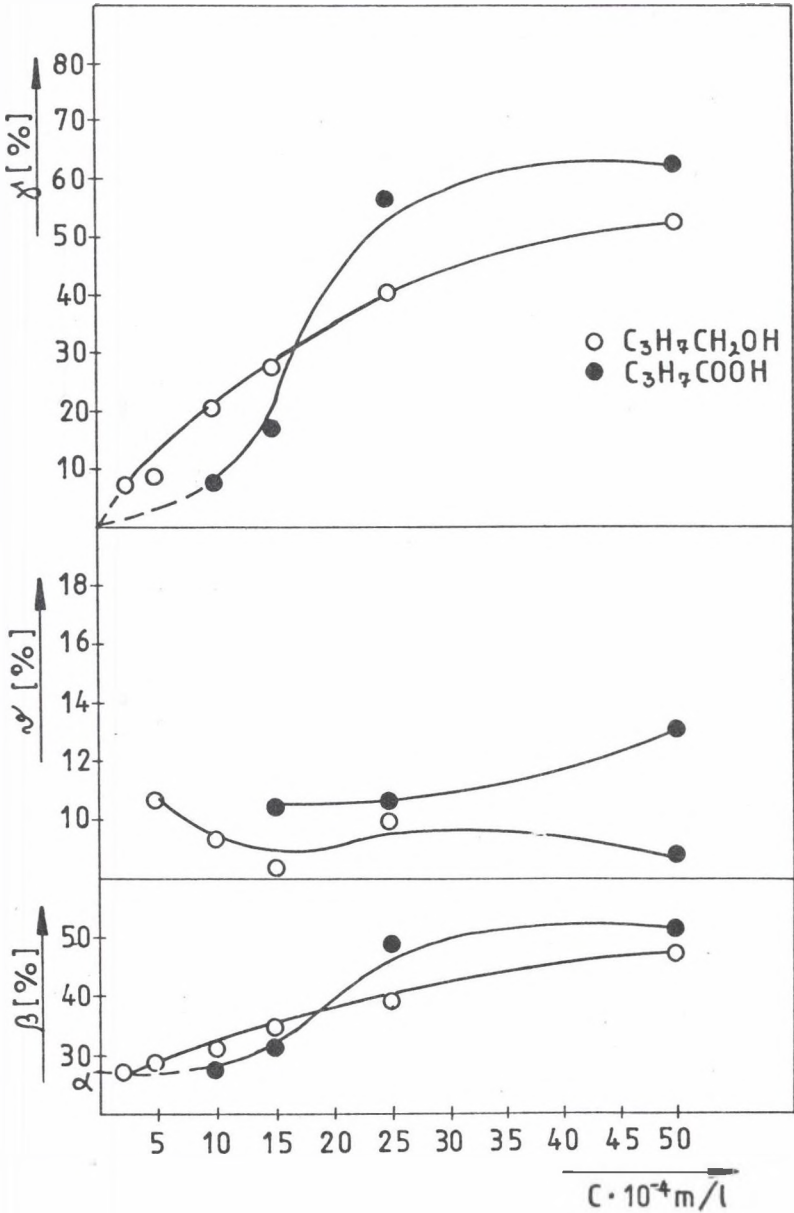
Fig. 1. The influence of butyl alcohol and butyric acid on the results of flotation of the coal from „Halemba” mine after 1 minute



Rys.2. Wpływ stężenia alkoholu amyłowego i kwasu walerianowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Halemba" po 1 minucie trwania procesu
 Fig.2. The influence of n-pentanol and valeric acid on the results of flotation of the coal from „Halemba” mine after 1 minute

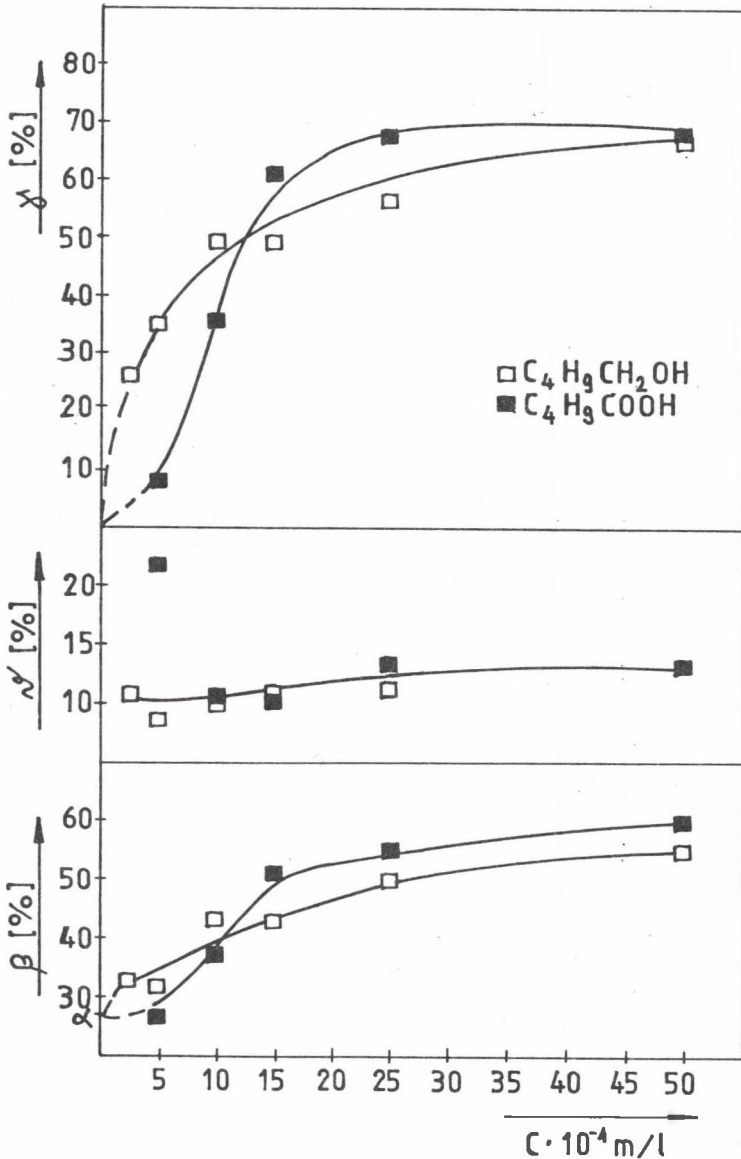


Rys.3. Wpływ stężenia alkoholu heksylowego i kwasu heksylowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK „Halemba” po 1 minucie trwania procesu
 Fig.3. The influence of n-hexanol and hexanoic acid on the results of flotation of the coal from „Halemba” mine after 1 minute



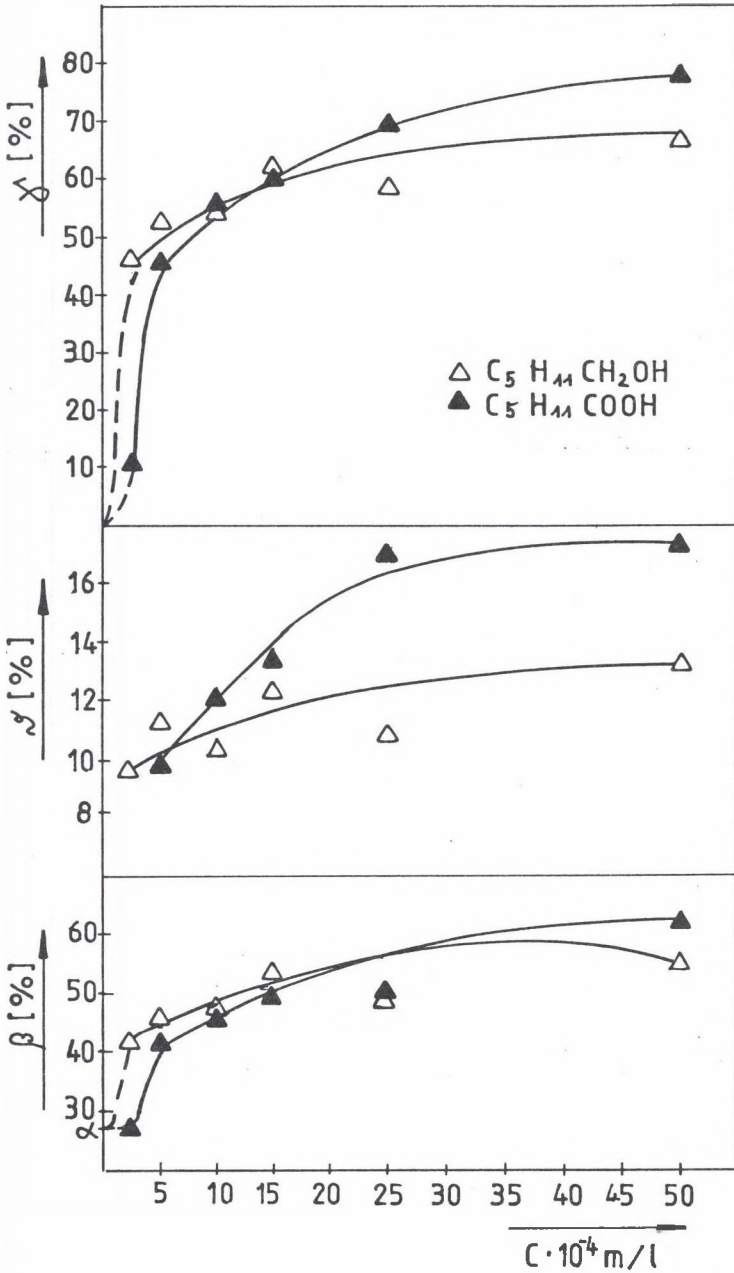
Rys.4. Wpływ stężenia alkoholu butylowego i kwasu masłowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Rydułtowy" po 1 minucie trwania procesu

Fig.4. The influence of butyl alcohol and butyric acid on the results of flotation of the coal from „Rydułtowy” mine after 1 minute

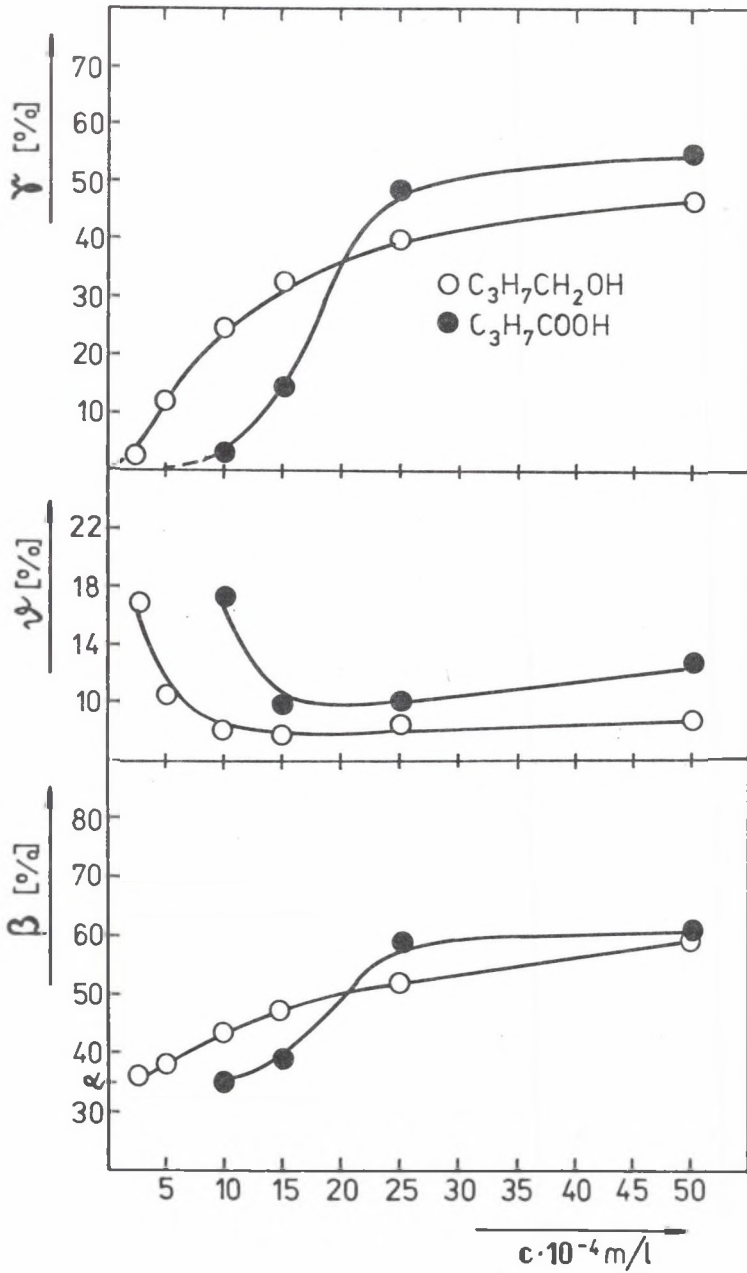


Rys.5. Wpływ stężenia alkoholu amylowego i kwasu walerianowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Rydułtowy" po 1 minucie trwania procesu

Fig. 5. The influence of n-pentanol and valeric acid on the results of flotation of the coal from „Rydułtowy” mine after 1 minute

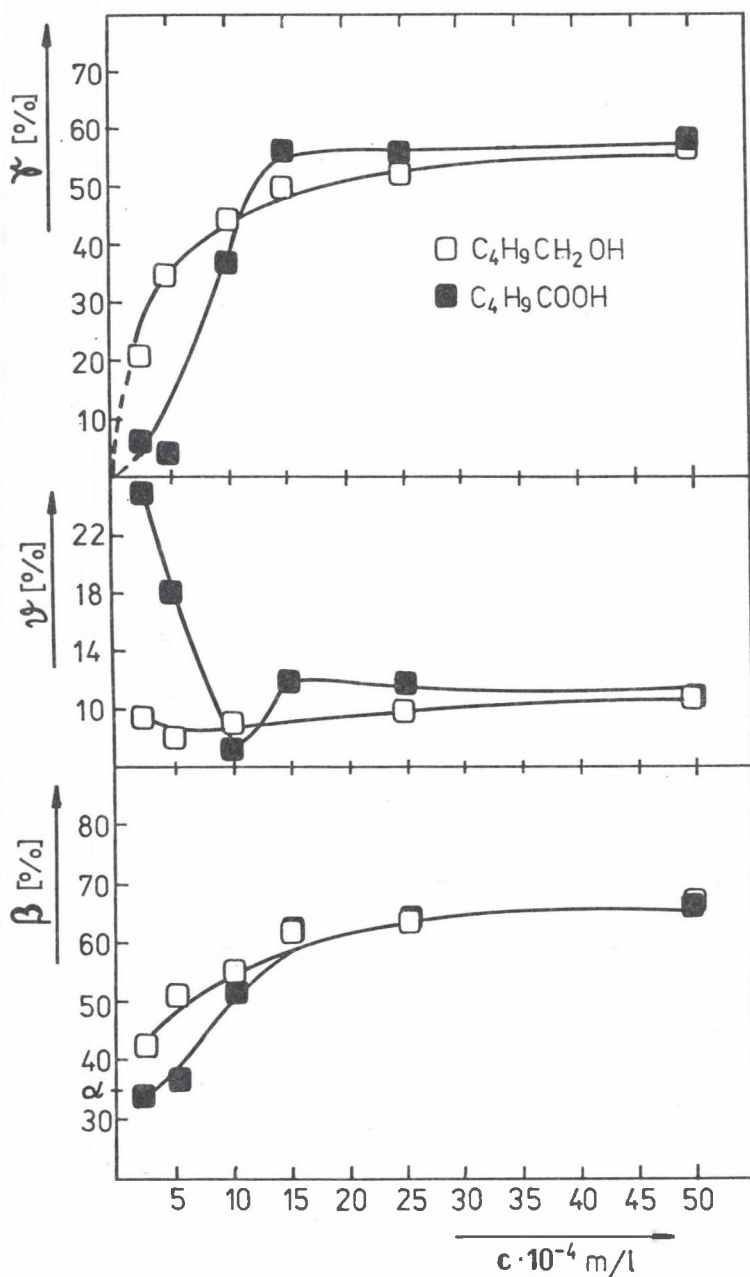


Rys. 6. Wpływ stężenia alkoholu heksylowego i kwasu heksylowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Rydułtowy" po 1 minucie trwania procesu
 Fig. 6. The influence of n-hexanol and hexylic acid on the results of flotation of the coal from „Rydułtowy” mine after 1 minute



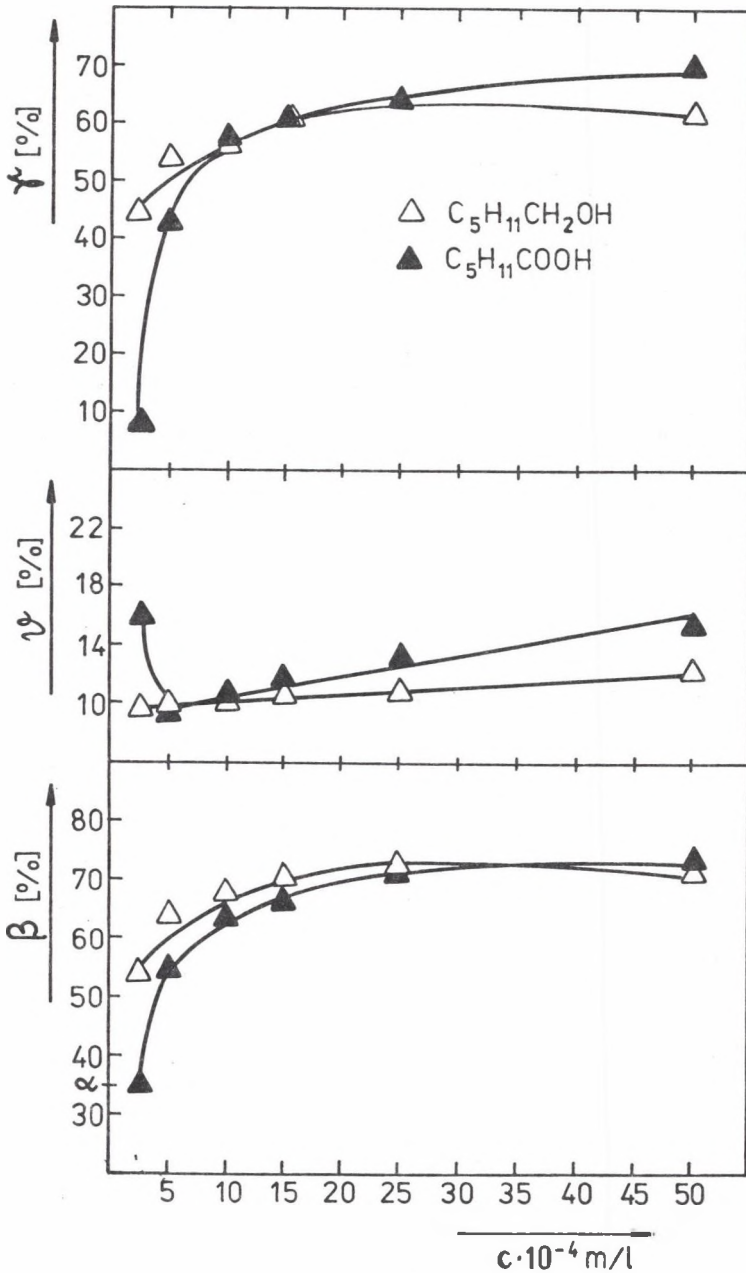
Rys.7. Wpływ stężenia alkoholu butylowego i kwasu masłowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Pokój" po 1 minucie trwania procesu

Fig. 7. The influence of butyl alcohol and butyric acid on the results of flotation of the coal from „Pokój” mine after 1 minute



Rys.8. Wpływ stężenia alkoholu amyłowego i kwasu walerianowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Pokój" po 1 minucie trwania procesu

Fig.8. The influence of n-pentanol and valeric acid on the results of flotation of the coal from „Pokój” mine after 1 minute



Rys.9. Wpływ stężenia alkoholu heksylowego i kwasu heksylowego na wyniki flotacji węgla kamiennego z KWK "Pokój" po 1 minucie trwania procesu

Fig.9. The influence of n-hexanol and hexylic acid on the results of flotation of the coal from „Pokój” mine after 1 minute

Omówienie wyników badań

Aby określić wpływ grupy funkcyjnej odczynnika na flotację węgla, zestawiono wyniki flotacji odpowiedniego alkoholu i kwasu. Działanie n-butanolu $C_3H_7CH_2OH$ porównano z działaniem kwasu masłowego C_3H_7COOH , n-pentanolu $C_4H_9CH_2OH$ z kwasem walerianowym C_4H_9COOH i n-heksanolu $C_5H_{11}CH_2OH$ z kwasem heksylowym $C_5H_{11}COOH$. Po szczególne alkohole ($-CH_2OH$) i kwasy karboksylowe ($-COOH$) w odpowiednich parach różnią się grupą funkcyjną. Zestawienia tych wyników wykonano dla węgla z trzech kopalń: "Halemba", "Rydułtowy" i "Pokoj" (rys. 1 - 9). Analizując wyniki przedstawione na rys. 1 - 3 można ocenić wpływ grupy funkcyjnej odczynnika na wyniki flotacji węgla z kopalni "Halemba". Porównując działanie alkoholu butylowego z kwasem masłowym stwierdzono, że dla roztworów o stężeniach mniejszych od $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ lepsze wyniki flotacji uzyskano dla n-butanolu. Dla stężenia $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ wyniki flotacji w przypadku obu odczynników są porównywalne. Powyżej tego stężenia uzyskuje się wyższe wychody i zawartości popiołu w odpadach przy użyciu kwasu karboksylowego. Podobne zachowanie zaobserwowano dla n-pentanolu i kwasu walerianowego, przy czym w przypadku tych odczynników stężenie roztworu, dla którego wyniki flotacji są porównywalne, wynosi $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Powyżej tego stężenia lepsze wyniki uzyskano dla kwasu walerianowego. W przypadku pary odczynników posiadających w cząsteczce 6 atomów węgla, czyli w przypadku n-heksanolu i kwasu n-heksylowego to charakterystyczne stężenie, powyżej którego wyniki flotacji są lepsze przy użyciu kwasu, wynosi $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. A zatem obserwujemy tutaj prawidłowość, że im dłuższy jest łańcuch hydrofobowy w cząsteczce kwasu i alkoholu, tym niższe jest to charakterystyczne stężenie, przy którym następuje inwersja zdolności flotacyjnych alkoholu i kwasu karboksylowego, czyli tym niższe jest stężenie, powyżej którego lepsze wyniki flotacji są uzyskiwane przy użyciu kwasu karboksylowego.

Podobne zależności uzyskano dla węgla z kopalń: "Rydułtowy" i "Pokoj" (rys. 4- 9). Porównując zachowanie się flotacyjne tych węgla w obecności odpowiedniego alkoholu i kwasu, stwierdzono istnienie charakterystycznego stężenia, dla którego otrzymano jednakowe wyniki wzbogacania. Powyżej tego stężenia lepiej wzbogaca się węgiel przy zastosowaniu kwasu, natomiast poniżej tego stężenia przy użyciu alkoholu. Dla mułu węglowego z kopalni "Rydułtowy" charakterystyczne stężenia wynoszą: $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i 10^{-3} mol/dm^3 przy długościach łańcucha alifatycznego w obrębie cząsteczki odpowiednio C_3H_7- , C_4H_9- , $C_5H_{11}-$. Wychody koncentratów i zawartości popiołu w odpadach dla tych

wymienionych stężeń roztworów odpowiednich par odczynników są zbliżone (rys. 4 - 6). Dla butanolu i kwasu masłowego wychody koncentratów wynoszą 31%, dla pentanolu i kwasu walerianowego $g = 50\%$, a dla heksanolu i kwasu heksylowego $g = 56\%$. W przypadku flotacji węgla z kopalni "Pokój" wartości stężeń charakterystycznych wynoszą: $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i 10^{-3} mol/dm^3 . Natomiast wychody koncentratów są odpowiednio: 36 %, 45 %, 60 % dla rodników alkilowych $C_3 H_7 -$, $C_4 H_9 -$, $C_5 H_{11} -$ w obrębie cząsteczki alkoholu i kwasu (rys. 7 - 9).

Stwierdza się, że dla wszystkich badanych węgli im dłuższy łańcuch węglowodorowy w obrębie cząsteczki alkoholu i kwasu, tym stężenie charakterystyczne przyjmuje niższe wartości.

Podsumowanie

Zbadano wpływ rodzaju grupy funkcyjnej odczynnika na wyniki flotacji mułów węglowych z kopalń: "Halemba", "Rydułtowy" i "Pokój". W tym celu porównano działanie n-butanolu ($C_3 H_7 CH_2 COOH$) z działaniem kwasu masłowego ($C_3 H_7 COOH$); n-pentanolu ($C_4 H_9 CH_2 OH$) z działaniem kwasu walerianowego ($C_4 H_9 COOH$); n-heksanolu ($C_5 H_{11} CH_2 OH$) z działaniem kwasu heksylowego ($C_5 H_{11} COOH$) dla węgla z tych trzech kopalń. Tak zgrupowane pary odczynników różnią się funkcyjnymi grupami: $-CH_2 OH$, $-COOH$. Stwierdzono, że grupa funkcyjna cząsteczki odczynnika ma istotny wpływ na wyniki flotacji. Istnieje pewien obszar stężeń roztworów alkoholi i kwasów, różniących się tylko grupą funkcyjną ($-COOH$ lub $-CH_2OH$), w którym działanie flotacyjne jest zbliżone. Poniżej tego stężenia lepsze wyniki flotacji uzyskuje się przy użyciu alkoholu, a powyżej przy zastosowaniu kwasu karboksylowego. Ponadto widać prawidłowość, że im dłuższy jest łańcuch węglowodorowy w cząsteczce porównywanego alkoholu i kwasu, tym niższa jest wartość tego charakterystycznego stężenia i tym mniejsze różnice we flotowalności przy użyciu kwasu i odpowiedniego alkoholu.

LITERATURA

1. Klassen W. J.: Flotacja węgla. wyd. Śląsk, Katowice 1976.
2. Laskowski J.: Flotacja węgla. Poradnik Górnika t.5. wyd. Śląsk, Katowice 1976.

3. Bobranski B.: Chemia organiczna. wyd. nauk. PWN, Warszawa 1992.
4. Małysa E., Ociepa Z., Oruba E., Sanak-Rydlewska S.: Ćwiczenia laboratoryjne z flotacji. Skrypt AGH, Kraków 1984.
5. Sablik J., Romańczyk E., Wierzchowski K.: Floton - odczynnik pianotwórczy do flotacji węgla. XI Naukowo-Przemysłowe Seminarium nt. "Flotacja węgla", Katowice-Rydułtowy 1992.
6. Sablik J.: Pięćdziesiąt lat flotacji węgla w Polsce. Przegląd Górniczy, 45 [1] 1989, 10-15.
7. Olszówka J., Wierzchowski K., Sablik J.: Wyniki badań przemysłowych nowych odczynników do badania węgla. Przegląd Górniczy, 50 [7-8] 1994, 31-33.
8. Małysa E.: Flotation of coals using aliphatic alcohols. International Conference: Novč Trendy v Úpravnictvi, VŠB-TU, Ostrwa-Poruba 1995 123-131.
9. Małysa E.: Flotation of coals using carboxylic acids, Proceeding of Intern. Scientific Conference, Frydek Místek September 1995, 107-115.
10. Małysa E., Małysa K., Czarnecki J.: A method of comparison of the frothing and collecting properties of frothers. Colloids and Surfaces, [23] 1987, 29-39.
11. Małysa E., Małysa K., Nicol S.K.: Surface Science as a Basis of Coal Flotation. New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipment: Proceedings of the 12th Intern. Coal Preparation Congress, Cracow, Poland, May 23-27, 1994. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam 1996, pp. 563-569.
12. Kotowski Cz., Małysa E., Bednarek A.: Własności zbierające względem pirytu odczynników pianotwórczych, stosowanych we flotacji węgla. Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo, Kraków 1978, 153-163.

Praca częściowo finansowana i wykonana w ramach: Prace Własne No 10100188

Recenzent: Doc.dr inż. Jerzy Iskra

Wpłynęło do Redakcji 30.09.1996 r.

Abstract

The influence of the functional groups (hydroxylic and carboxylic) in reagents molecules on the flotation of coal slimes from „Halemba” and „Rydultowy” mines has been investigated. Basing on the results obtained one can state that the reagents tested have both collecting and frothing properties.