

Stanovení optimální hranice zrnitosti při flotaci černého uhlí

Vlastimil Řepka¹

Determination of optimum particle size in black coal flotation

The work deals with the preparation of bituminous coal with focus on fine grains. An increasing share of fine grains arises during mechanized mining which needs to be processed. The most widespread separation technology for processing of fine grains around the world is foam flotation. This physicochemical method of separation is used in the Czech Republic for processing coking coal with a high coalification level. Based on the coalification level, it is possible to determine the floatability of coal grains. Generally it can be said that floatability improves with increasing coalification. In this work we have tested two samples of coking coal with various coalification levels. Two mixtures of floatation agents were also used: commercial Flotakol NX and the second floatation agent - a mixture of dodecane as a collector and cyclohexanol as a frother. Both samples were classified into eight grain size groups and they were floated under the equal conditions

Key words: coal, flotation, grain size, flotation agents.

Úvod

Černé uhlí je důležitou surovinou nejen pro energetiku, ale i pro hutnictví a chemický průmysl a na rozdíl od světových zásob ropy, kde se počítá s vyčerpáním zásob přibližně v horizontu 40 let, jsou zásoby uhlí přibližně na 1500 let při zachování současné spotřeby.

Neznamená to ovšem, že se nemusí vytěžené uhlí efektivně upravovat. Je tomu právě naopak, neboť s mechanizací těžby, hlavně černého uhlí, dochází ke zvyšování množství jemných podílů, které je nutno upravovat. Zvláště důležité je to u koksovatelného uhlí, které je důležitou surovinou pro hutnictví. Tyto jemné podíly je nutno zpracovávat flotací, případně gravitačními metodami na splavech nebo šroubovicích a dále s použitím odstředivé síly v těžkosuspenzních hydrocyklonech. Teoreticky je možno flotovat uhelná zrna až do velikosti 2 – 3 mm, ale v praxi se většinou flotuje zrno pod 1 mm a v našich podmínkách pouze do 0,5 mm. Přesto jsou náklady na flotaci těchto podílů stále vysoké, neboť náklady flotační úpravy asi 4 – 5 x převyšují náklady na gravitační rozduřování. Bohužel, gravitační metody pro jemné zrno nejsou tak účinné jako flotace. Je proto nutné hledat metody, jak omezit množství přívodu na flotaci se zachováním kvality a množství koncentráту.

Jednou z možností je dále omezovat hranici zrnitosti přívodu na flotaci, a to podle obsahu popela a upravitelnosti. Druhou možností je odstranit zrno od nuly po určitou hranici zrnitosti.

Současný stav

Flotace se provádí ve velkoobjemových flotátorech. V současné době jsou používány 3 hlavní typy flotátorů. Jednak mechanické, které mají zajištěno promíchávání a provzdušňování míchadlem a statorem speciální konstrukce se samonasávacím efektem, dále pneumomechanické, kde se vzduch přivádí pod tlakem a promíchávání je zajišťováno míchadly, které se dají regulovat podle potřeby pro každou komoru. Poslední typ jsou pneumatické flotátory bez míchadel, kde je promíchávání a provzdušňování zajišťováno stlačeným vzduchem, který je do rmutu vháněn difuzory, aerolifty nebo různými tryskami. Tyto flotátory můžeme rozdělit na mělké-žlabové, nebo hluboké. Poměrně novým typem pneumatického flotátoru je flotační kolona, jejíž výška může dosáhnout až 10 m. Flotace je prováděna v protiproudu rmutu a vzduchových bublin. V současnosti jsou flotační kolony s úspěchem využívány i pro ultrajemné kaly se zrnitostí pod 150 mikrometrů.

K flotaci uhlí jsou využívány reagentie tvořené sběrací a pěnící složkou, buď ve směsi, nebo jako například na Dole Paskov, zvlášť sběrač a pěnič. Pro flotaci uhlí se používají nepolární sběrače na bázi ropných produktů, které zvyšují hydrofobitu povrchu uhelných zrn. Druhá, pěnící složka snižuje napětí na rozhraní kapalné a plynné fáze a zvyšuje stupeň dispergace vzduchových bublin a tím umožňuje tvorbu stabilní mineralizované pěny. V našich podmínkách se osvědčily těžké odpadní produkty oxosyntézy OXO-HE, jinde vyšší alkoholy a odpadní produkty z jejich výroby, i když tyto alkoholy jsou drahé. Další reagentie není většinou třeba pro flotaci uhlí používat. Pokud je uhlí oxidované, nebo obsahuje pyrit a markazit, je možno použít vápenné mléko nebo sodu.

¹ Ing. Vlastimil Řepka, Ph.D., VŠB-TU Ostrava, Institut hornického inženýrství a bezpečnosti
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba
(Recenzované a revidovaná verzia dodaná 26.4.2003)

Požadavky na jakost flotačního koncentrátu se řídí jednak kvalitativními ukazateli odběratelů, což jsou koksárenské závody, ale také ekonomickými ukazateli těžebního nebo úpravárenského podniku. Je proto důležité flotovat tak, aby flotační uhelný koncentrát měl takový obsah popela a vody, aby ve směsi s hrubším uhlím vytvořil optimální prodejní produkt.

Flotovatelnost uhlí je závislá na několika hlavních faktorech. Jsou to obsah uhlíku, stupeň prouhelnění, typ uhlí a další. Uhlí snáze flotuje se zvyšujícím se obsahem uhlíku a stupněm prouhelnění. Neplatí to ovšem pro antracitové uhlí a antracit. Se stupněm prouhelnění rovněž souvisí povrchové vlastnosti uhlí. Se zvyšujícím se prouhelněním se zvyšuje obsah uhlíku, snižuje obsah kyslíku, snižuje se vnitřní povrch a zvyšuje hydrofobita. Dále je flotovatelnost závislá na vlastnostech suroviny, které jsou přirozené a nemůžeme je ovlivnit. Jsou to hlavně mineralogicko-petrografické složení, chemické složení, již dříve zmiňovaný stupeň prouhelnění, charakter prorostlin distribuce pórů, velikost povrchu, hustota a další. Ty faktory, které můžeme ovlivňovat využíváme ke zvýšení účinnosti flotace. Jsou to vstupní zrnitost, zahuštění rmutu, dávka a typ činidel, pH rmutu, provzdušnění, doba flotace a další. Na těchto faktorech je závislá pravděpodobnost úspěšné flotace W_F , která je definována jako součin pravděpodobností jevů probíhajících při flotačním procesu:

$$W_F = W_S \cdot W_E \cdot W_K \cdot W_M,$$

kde: W_S je pravděpodobnost střetu minerálního zrna se vzduchovou bublinou. Je závislá na hustotě a velikosti zrna, na intenzitě a charakteru míchání rmutu ve flotátoru. Pro normální zrno je hodnota W_S tím vyšší, čím je vyšší koncentrace zrn a bublin na jednotku objemu.

W_E je pravděpodobnost vytvoření pevného spojení při střetu minerálu a bubliny (elementární akt flotace). Je závislá na vzájemné rychlosti pohybu zrna a bubliny. Při optimální rychlosti (od 2 do 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) se dosáhne protržení hydratační vrstvy mezi povrchem zrna a bubliny a tím vznikne třífázový kontakt.

W_K je pravděpodobnost zachování pevného spojení zrna a bubliny (kontakt). Závisí na pevnosti kontaktu, kterou podmiňuje stav povrchu minerálního zrna, hmotnost a tvar zrna a charakter pohybu mineralizovaných bublin ve rmutu. Je třeba použít takový sběrač, který dostatečně hydrofobizuje povrch zrna a zvolit takovou konstrukci flotátoru, která by vyloučila turbulentní proudění rmutu v zóně mineralizace.

W_M je pravděpodobnost udržení se minerálního zrna v pěně. Je rovněž funkcí flotačního stroje, charakteru míchání a proudění rmutu. Tuto hodnotu můžeme zvýšit zvýšením stupně mineralizace bublin, provzdušněním rmutu a optimalizací poměru koncentrace sběrače a pěniče ve rmutu.

Čím větší je pravděpodobnost každého jevu, tím vyšší je pravděpodobnost úspěšné flotace. Tuto pravděpodobnost můžeme zvýšit zamezením turbulentního proudění pod vrstvou mineralizované pěny a co nejrychlejším odváděním pěny z hladiny.

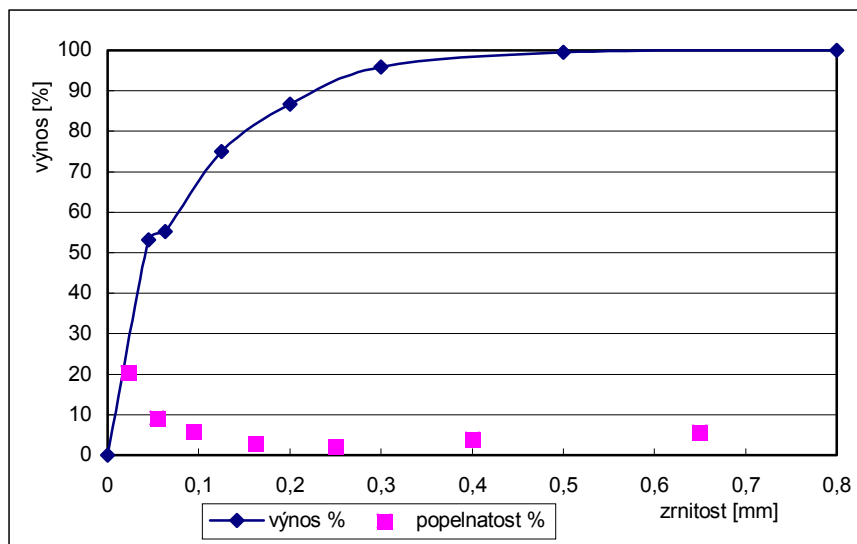
Experimentální část

Ve své práci jsem se zaměřil na závislost mezi zrnitostním složením přívodu a flotovatelností uhlí, s důrazem na velikost jeho povrchu. Cílem bylo snížení hranice zrnitosti tak, aby se omezilo množství kalů, které by přicházely na flotaci.

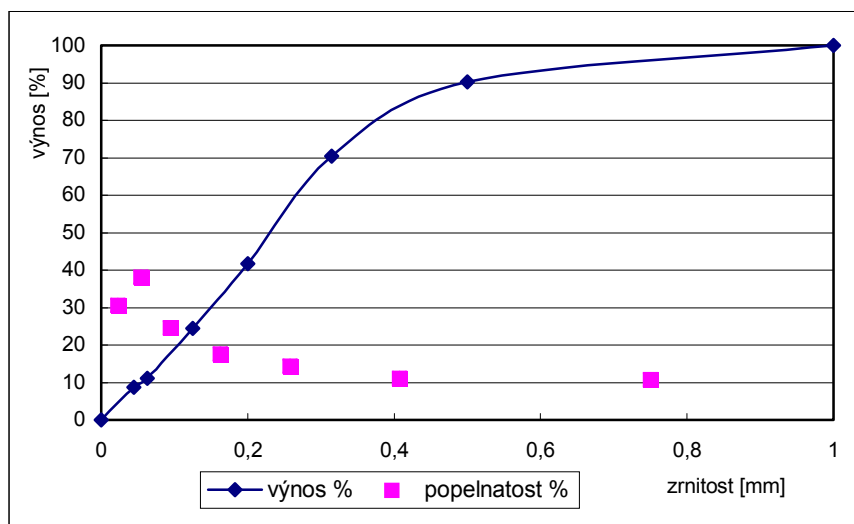
Na našich úpravkách se většinou flotuje zrno do 0,5 mm. Nejjemnější částice, převážně tvořené hlušínovými minerály, zvyšují popelnatost produktů i spotřebu flotačních činidel. Částice nad 0,5 mm mají obvykle nižší popelnatost, ale větší částice se vlivem své hmotnosti a turbulentního proudění neudrží v mineralizované pěně a snižují popelnatost hlušín. Tím dochází ke ztrátám hořlaviny. Se vzrůstající velikostí zrna se sice zvyšuje pravděpodobnost srážky zrna se vzduchovou bublinou, ale snižuje se pravděpodobnost pevného spojení bubliny se zrnem. Pravděpodobnost udržení se zrna v mineralizované pěně se nejprve s jeho zvyšující velikostí stoupá a následně klesá. Optimální flotovatelnost je pouze v úzké zrnitostní třídě a závisí rovněž na dalších faktorech, jako je hustota nebo hydrofobita uhlí.

Uhlí pro experimentální práce bylo odebíráno na dvou závodech OKD, a.s. Jednak z lokality ve východní části revíru z Dolu Darkov a pak ze západní části z Dolu Paskov. Oba vzorky byly zhomogenizovány a podrobeny granulometrické analýze, prvkové analýze, analýze koksovacích vlastností, byl rovněž stanoven povrch zrn, velikost a objem pórů a byl proveden petrografický rozbor.

Zrnitostní složení vzorků z obou lokalit je vidět na grafech zrnitosti 1 a 2, na kterých je kromě zrnitostní křivky podsítného vyznačen obsah popela v jednotlivých zrnitostních třídách. Jak je vidět v případě uhlí z Dolu Darkov vsázka o průměrné popelnatosti necelých 13% obsahovala více než 55% zrna pod 0,063 mm, s průměrnou popelnatostí kolem 20%, kdežto u vsázky z Dolu Paskov s průměrnou popelnatostí přes 17% je zrna pod 0,063 mm pouze 11%, s průměrnou popelnatostí přes 32%.



Obr.1. Zrnitostní rozbor vsázky na flotaci Darkov.
Fig.1. Particle-size analysis of the floatation feed – Darkov.



Obr.2. Zrnitostní rozbor přívodu na flotaci Paskov.
Fig.2. Particle-size analysis of the floatation feed – Paskov.

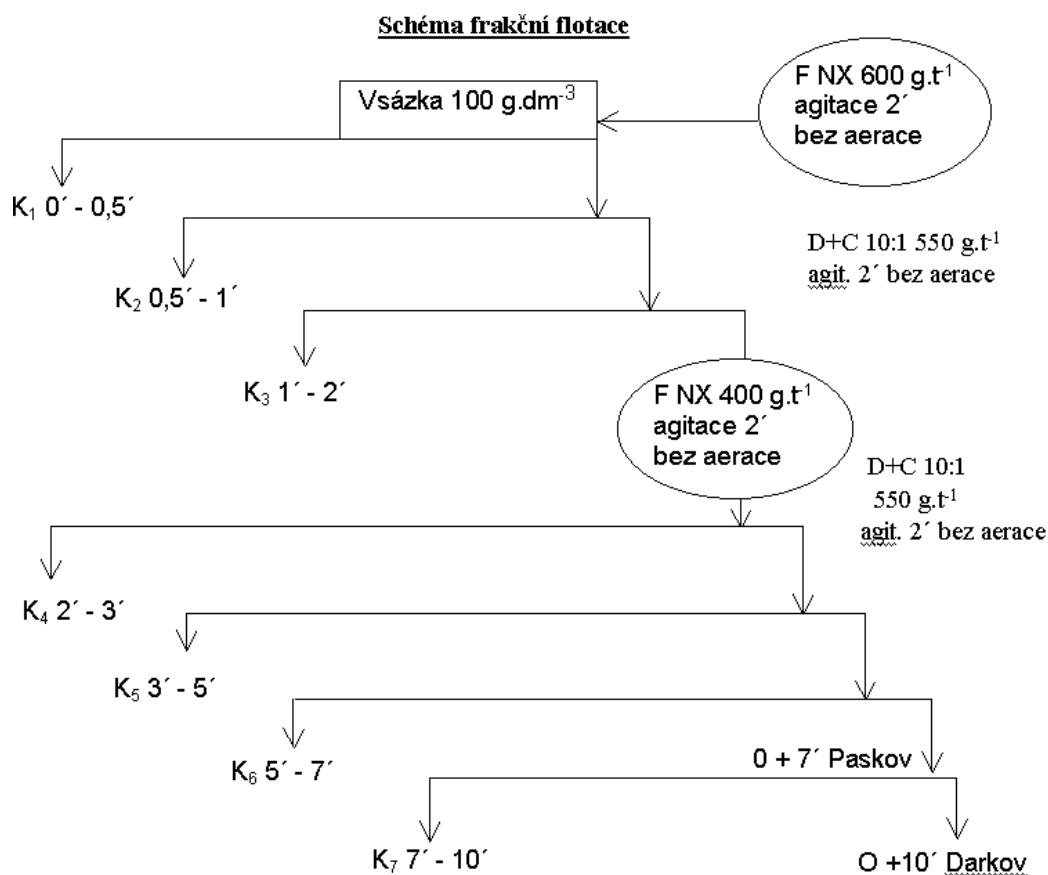
Z tabulky 1 naměřených hodnot vnitřního povrchu je rovněž vidět, že jak pro méně prouhelněné uhlí z Dolu Darkov s větším vnitřním povrchem, také pro uhlí z Dolu Paskov, ze zvětšujícím se zrnem klesá velikost vnitřního povrchu.

Tab.1. Naměřené hodnoty vnitřního povrchu vzorků.
Tab.1. Measured value of inner surface of samples.

Třída	Zrnitost [mm]	Darkov S^{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Paskov S^{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]
1	– 0,063	3,5	2,90
2	– 0,125	3,1	1,70
3	– 0,200	2,7	1,55
4	– 0,315	2,4	1,10
5	– 0,500	1,5	1,00
6	0,063 – 0,200	1,2	0,90
7	0,063 – 0,315	1,1	0,65
8	0,063 – 0,500	1,1	0,50

Střední relativní chyba stanovení hodnoty povrchu $\pm 5 \%$

Po analýzách fyzikálních a chemických vlastností vzorků byly tyto rozříděny na osm zrnitostních tříd, které byly flotovány na laboratorním měsidlovém flotátoru s vlastním nasáváním vzduchu VRF - 2, vyrobeném v RD Příbram. Vlastní flotační testy byly provedeny podle předchozích zkušeností z flotačních pokusů a podle podnikové normy PN-FČ-1-97. Všechny laboratorní flotace byly provedeny se zahuštěním rmutu 100 g.dm^{-3} . Jednotlivé vzorky zrnitostních skupin byly připraveny den předem a bezprostředně před testy byly mícháány po dobu 3 minut. S každým vzorkem byly provedeny dvě laboratorní flotace, za stejných podmínek, jak ukazuje schéma flotací na obr. 3.



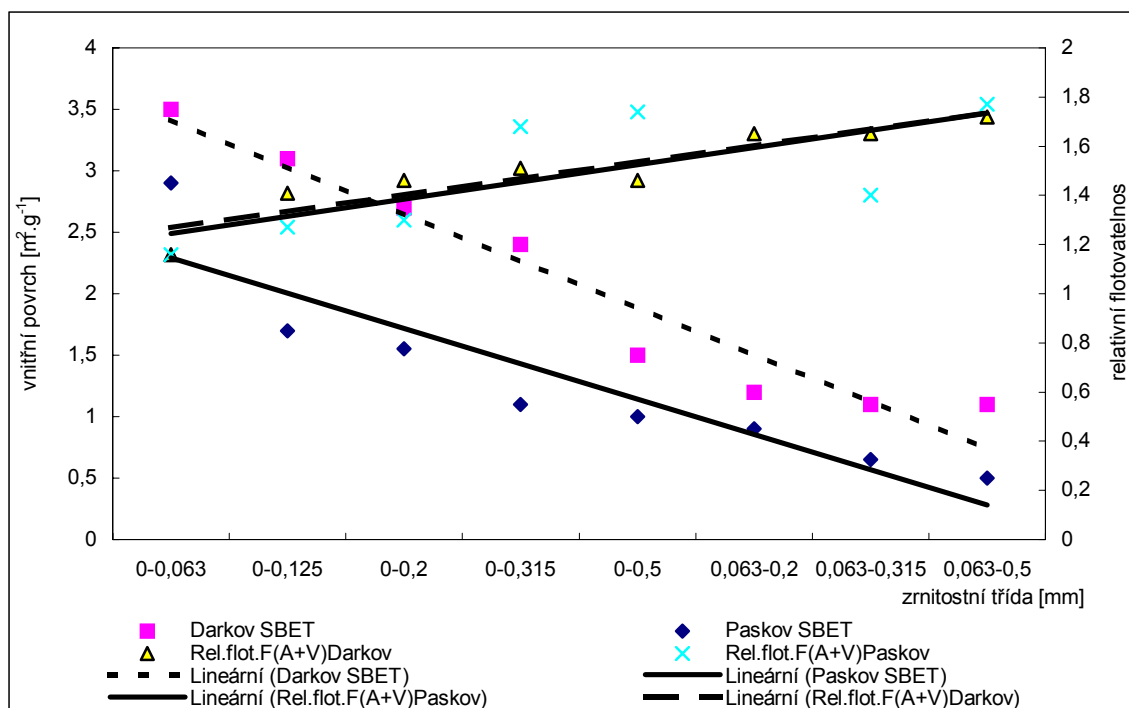
Obr.3. Schéma laboratorních frakčních flotací.
Fig.3. Chart of laboratory fractional flotation.

Uhlí z Dolu Darkov bylo flotováno 10 minut. Jelikož uhlí z Dolu Paskov flotovalo rychleji, byly frakční flotace ukončeny již po 7 minutách. Činidla byla použita jednak podle dříve zmíněné normy, dodekan jako sběrač a cyklohexanol jako pěnič (D+C 10:1), ve směsi v dávce 1 kg dodekanu a 0,1 kg cyklohexanolu na tunu sušiny. Další činidlo bylo průmyslově vyráběné, a to Flotakol NX (F NX), v dávce 1 kg na tunu sušiny. Obě činidla byla dávkována ve dvou dávkách na začátku flotace s dvouminutovou agitací a druhá polovina dávky po dvou minutách flotace opět s agitací bez přísávaného vzduchu 2 minuty.

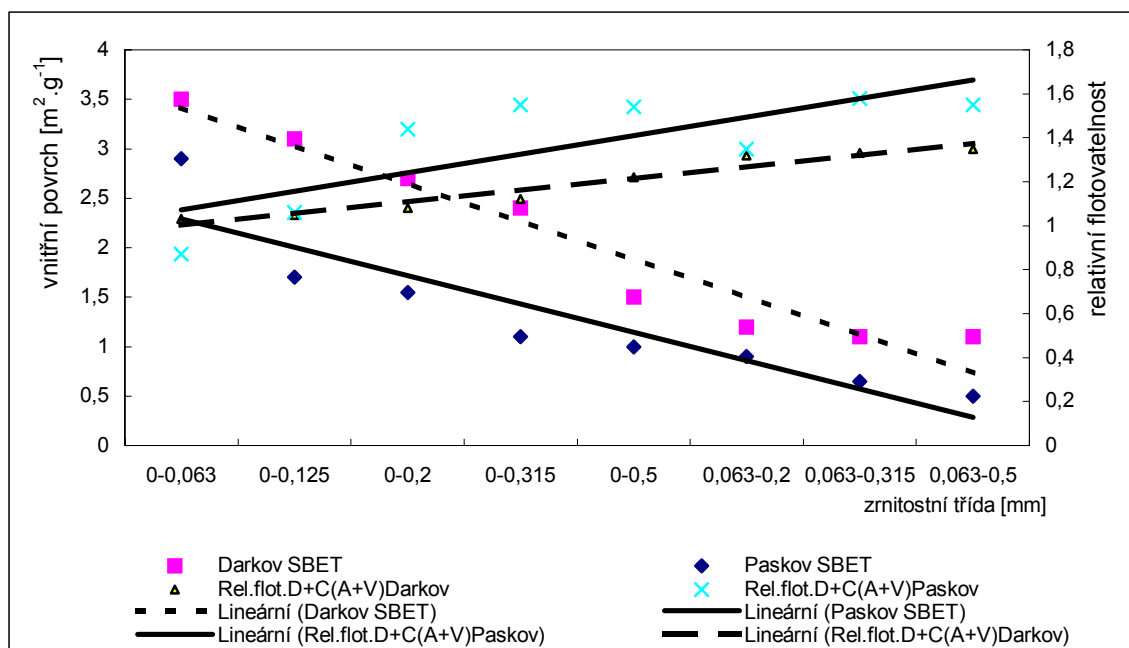
Vzorky, které byly flotovány byly připraveny v zrnitostních třídách jak je uvedeno v tab. 1.

Ze všech frakčních flotací byly sestrojeny H-R křivky flotovatelnosti, na kterých byl odečten výnos koncentráту při popelnatosti 9% a zároveň popelnatost hlušín vztažená k tomuto řezu. Hodnotu popelnatosti koncentráту jsem zvolil na základě dřívějších zvyklostí, kdy platily normy pro flotační koncentrát a také podle hodnocení flotovatelnosti podle profesora Vidláře z normy PN-FČ-1-97. V případě flotací bez zrnitosti 0,063 mm měl přívod na flotaci nižší popelnatost než 9%, proto byla pro další hodnocení brána hodnota výnosu koncentráту 100%

Při hodnocení závislosti vnitřního povrchu a relativní flotovatelnosti na zrnitostní třídě byla relativní flotovatelnost definována jako součet hodnot výnosu koncentráту při popelnatosti 9% a popelnatosti hlušín stejného vzorku při popelnatosti koncentráту 9% dělený 100, pro snazší grafické vyjádření. Tam, kde byly flotovány vzorky s nižší vstupní popelnatostí než 9%, byly použity hodnoty průměrné popelnatosti odpadu. Závislosti vnitřního povrchu a relativní flotovatelnosti na zrnitostní třídě jsou patrné z obr. 4 pro flotakol a obr. 5 pro dodekan s cyklohexanolem. Z grafů je vidět, že pro flotace s flotakolem i se směsí dodekanu s cyklohexanolem má relativní flotovatelnost vzrůstající tendenci a velikost vnitřního povrchu klesající tendenci se zvyšováním zrnitosti pro oba vzorky uhlí.

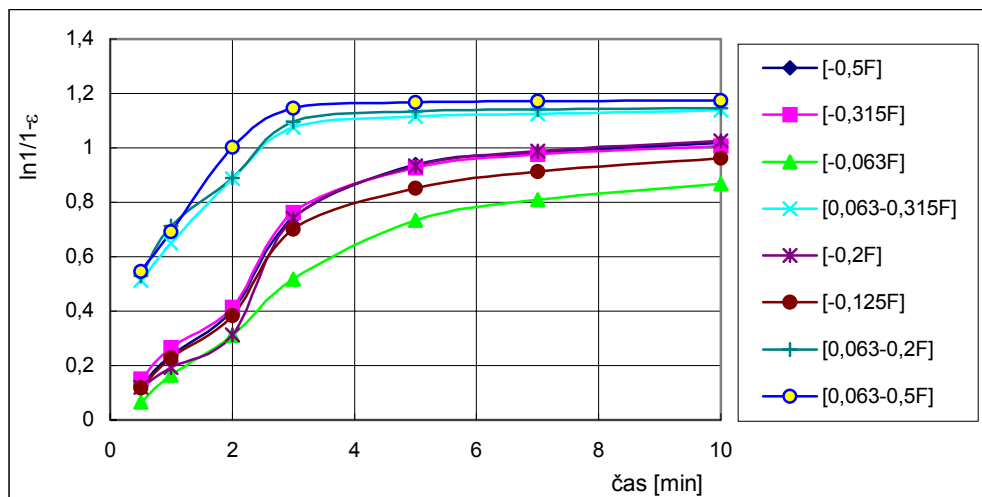


Obr.4. Závislosti vnitřního povrchu a relativní flotovatelnosti na zrnitostní třídě pro činidlo flotakol.
Fig.4. Dependence of inner surface and relative floatability on grain-size, for reagent flotakol.

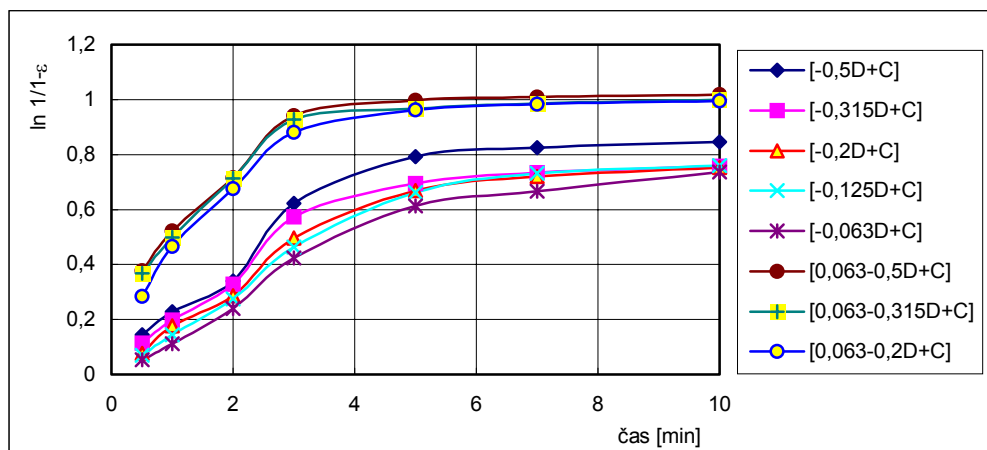


Obr.5. Závislosti vnitřního povrchu a relativní flotovatelnosti na zrnitostní třídě pro činidlo dodekan a cyklohexanol.
Fig.5. Dependence of inner surface and relative floatability on grain-size, for reagent dodecane and cyclohexane.

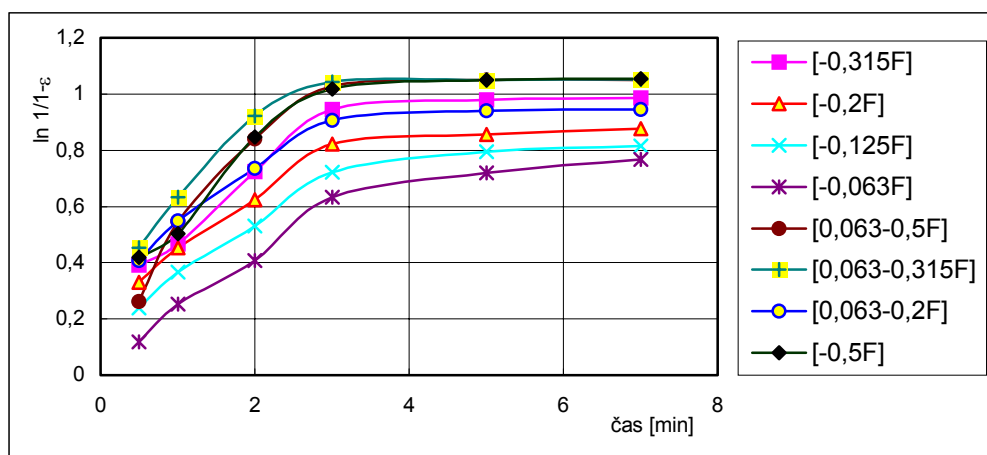
Při hodnocení podle součinitele specifické rychlosti flotace jsem vycházel ze zjednodušené Běloglazovovy rovnice, která má tvar $\ln \frac{1}{1-\varepsilon} = K_B t$, kde K_B je Běloglazovova konstanta kinetiky flotace. Hodnoty levé strany této rovnice, tedy součinitel specifické rychlosti flotace, jsem v grafech vynášel na osu y a na osu x byla vynášena doba flotace. Grafy jsou vypracovány pro uhlí Darkov a flotakol na obr. 6, pro Darkov a směs dodekanu s cyklohexanolem na obr. 7, pro Paskov a flotakol na obr. 8 a pro Paskov a dodekan s cyklohexanolem na obr. 9.



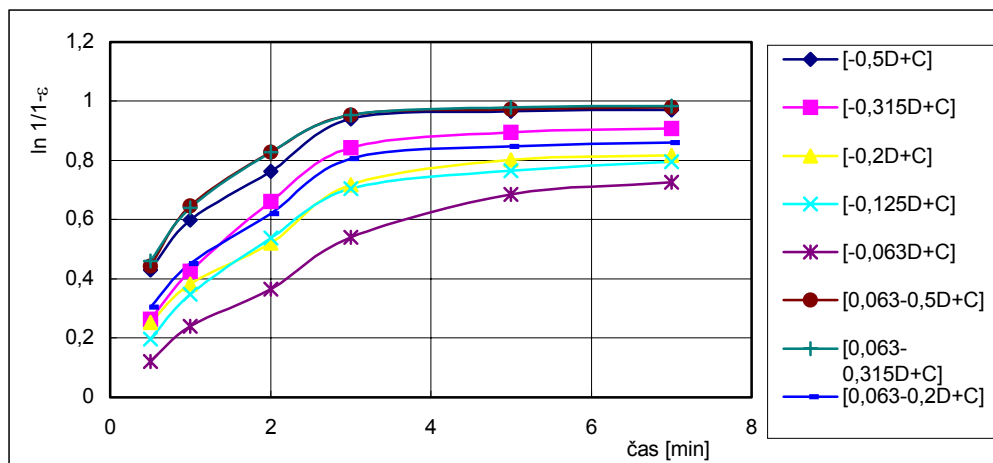
Obr. 6. Graf rychlosti flotace pro uhlí Darkov s činidlem flotakol.
Fig. 6. Diagram of flotation velocity for Darkov mine's coal with reagent flotakol.



Obr. 7. Graf rychlosti flotace pro uhlí Darkov s činidlem dodekane a cyklohexanol.
Fig. 7. Diagram of flotation velocity for Darkov mine's coal with reagent dodekane and cyclohexane



Obr. 8. Graf rychlosti flotace pro uhlí Paskov s činidlem flotakol.
Fig. 8. Diagram of flotation velocity for Paskov mine's coal with reagent flotakol.



Obr.9. Graf rychlosti flotace pro uhlí Paskov s činidlem dodekan a cyklohexanol.

Fig.9. Diagram of flotation velocity for Paskov mine's coal with reagent dodecane and cyclohexane.

Pro uhlí z Dolu Darkov a obě činidla je z grafů patrné, že změna součinitele specifické rychlosti pro zrnitostní třídy bez zrna pod 0,063 mm má podobný průběh. Rychlost flotace a také její nárůst u těchto tříd je vyšší než u ostatních zrnitostních tříd. Nejnižší rychlost vykazovala zrnitostní třída pod 0,063 mm u obou uhlí a činidel. Vyšší rychlost byla zjištěna u všech vzorků flotovaných činidlem flotakol než s dodekanem a cyklohexanolem.

Závěr a doporučení

Z provedených analýz a flotačních pokusů je zřejmé, že lépe flotují zrnitostní třídy s vyloučením jemného zrna pod 0,063 mm, které u vzorku z Dolu Darkov tvořilo asi 55% a u paskovského uhlí asi 11%. Přesto bych doporučil v případě darkovského uhlí flotovat právě tuto zrnitostní třídu, která by se oddělila pomocí třídících hydrocyklónů. Tato třída, i když je hůře flotovatelná, by mohla být flotována při nižším zahuštění s provozně osvědčeným flotačním činidlem Flotalex MRS, který má větší selektivitu. Při laboratorních flotacích se zahuštěním 100 g.dm^{-3} a s použitím flotakolu NX byla průměrná popelnatost koncentráту 6,5%. Třída nad 0,063 mm o popelnatosti 4,12% by mohla být přidávána bez další úpravy přímo k jemnému flotačnímu koncentráту. Tímto krokem bychom získali přibližně 81% koncentráту s popelnatostí asi 5,2%, ze vstupu o původní zrnitosti 0- 0,5 mm. Po smíchání obou tříd bychom dostali vhodnou zrnitostní skladbu nutnou pro odvodňování na vakuových diskových filtrech, které jsou na Darkově nasazeny. Tímto opatřením by mohl být ušetřen částečně flokulant, který by jinak na jemné zrna pod 0,063 mm musel být použit. Vyloučením hrubšího zrna z flotace, i když flotuje výborně, by se ušetřily kapacity flotátorů a flotačního činidla. Tyto by mohly být využity při reflotaci kalů z odkaliště Pilňok, a tím by se urychlila možnost rekultivace tohoto odkaliště.

Dodané uhlí z Dolu Paskov neobsahovalo takové množství jemného zrna jako darkovské a také průměrná popelnatost byla vyšší. Paskovské uhlí bylo podle analýz více prouhelněné, vykazovalo vyšší hydrofobitu a menší povrch. Toto uhlí velmi dobře flotovalo a i když by bylo oddělenou flotací jemné třídy pod 0,063 mm a třídy 0,063 – 0,5 mm dosaženo nepatrně lepších výsledků, tak by investiční a provozní náklady byly vyšší než efekt dosažený tímto technologickým zásahem. Ukázalo se, že pro Důl Paskov je stávající technologické schéma vyhovující.

Literatura

KMEŤ, S.: Flotácia. Alfa Bratislava, 1992.

ŘEPKA, V.: Určení optimální hranice zrnitosti při flotaci černého uhlí. Doktorská dizertační práce VŠB – TU Ostrava, 2001.

Podniková norma OKD, a.s., PN - FČ - 1 - 97 Flotační činidla