

WZBOGACALNOŚĆ WĘGLA KAMIENNEGO NA PODSTAWIE ROZDZIAŁU W CIECZACH CIĘŻKICH JEDNORODNYCH

opracowanie dr inż. Andrzej Łuszczkiewicz

1. Wstęp

Od zarania dziejów naszej cywilizacji, przy poszukiwaniu i wykorzystywaniu różnych metalonośnych surowców mineralnych, zauważono wyraźną korelację pomiędzy gęstością (ciężarem właściwym) kruszcu a zawartością w nim metalu. Im wyższa jest jego gęstość tym wyższa jest zawartość w skale (w rudzie) metalu. Na ogół, im wyższa jest gęstość metalu tym wyższe są gęstości większości jego związków chemicznych a zatem i jego minerałów. Zjawisko to wykorzystywane było przez człowieka przy pozyskiwaniu metali z kruszców od czasów najdawniejszych a w dzisiejszej nauce i technice przeróbki kopalin posługujemy się w tym zakresie pojęciem rozdziału grawitacyjnego (separacji grawitacyjnej).

Powszechnie występujące w skorupie ziemskiej minerały skałotwórcze są głównie związkami chemicznymi pierwiastków lekkich (O, Si, Al, Mg, Ca, Na, K stanowią 93% masy skorupy ziemskiej [1]). Pomimo tego, że w rozumieniu chemii pojęcie pierwiastka (metal) lekkiego czy ciężkiego wiąże się z wartością masy atomowej pierwiastka to związki pierwiastków lekkich charakteryzują się na ogół niższymi gęstościami niż związki np. metali ciężkich. Związane to jednak jest głównie ze strukturą krystaliczną związków chemicznych (minerałów). Faktem jest, że główne minerały skałotwórcze, stanowiące w rudach skałę płonną posiadają gęstości w zakresie 2600-2800 kg/m³, podczas gdy większość minerałów kruszczowych charakteryzuje się gęstością powyżej 5000 kg/m³.

Różnice gęstości różnych minerałów wykorzystywane są przy ich rozdzielaniu metodą nazwaną wzbogacaniem grawitacyjnym lub ogólniej separacją grawitacyjną. Najprościej i najdokładniej można dokonać rozdziału w cieczach, których gęstości zapewniają tonięcie minerałów posiadających gęstość większą od cieczy i wypływanie na powierzchnię drugich o gęstości mniejszej od cieczy. Ciecze takie nazywamy cieczami ciężkimi i definiuje się je jako ciecze, których gęstość jest większa od gęstości wody. Rozdział w cieczach ciężkich pod wieloma względami można uznać za jeden z najdoskonalszych sposobów rozdzielania ziarn mineralnych.

Ciecze ciężkie dzielą się na jednorodne i niejednorodne (zawiesinowe). Ciecze jednorodne to głównie ciecze organiczne (bromoform, czterobromoetan, jodek metylenu, itp.), roztwory wodne soli nieorganicznych najczęściej metali ciężkich, oraz stopy niektórych soli. Ciecze jednorodne stosowane są głównie do badań wzbogacalności kopalin oraz w badaniach mineralogicznych. W warunkach przemysłowych stosuje się ciecze zawiesinowe stanowiące zawiesinę wodną drobno zmielonego ciała stałego zwanego obciążnikiem. Najczęściej stosowanymi obciążnikami są magnetyt i żelazokrzem. Więcej informacji o cieczach ciężkich można znaleźć w podręcznikach zalecanych do przedmiotu "Przeróbka Kopalin" i "Podstawy Mineralurgii".

Rozdziału grawitacyjnego można również dokonywać w wodzie wykorzystując różne prędkości opadania ziarn o różnych gęstościach. Wartość prędkości opadania (lub wznoszenia, wypływania) ziaren decyduje w dużym stopniu o skuteczności rozdziału zarówno w wodzie jak i w cieczy ciężkiej. Prędkość ruchu ziarn w cieczy zależy od masy i rozmiaru ziarna oraz od gęstości i lepkości cieczy. Ten ostatni parametr w dużym

stopniu decyduje o dolnej granicy wielkości rozdzielanych grawitacyjnie ziaren, poniżej której rozdział staje się nieskuteczny. Tonące ziarna o gęstości większej od gęstości cieczy Δ opadają z różną prędkością zależną od ich gęstości δ , wskutek czego w naczyniu tworzą się warstwy - najcięższych ziaren na jego dnie, lżejszych ziaren wyżej. Rozwarstwienie to przebiega na zasadzie różnicy prędkości opadania v poszczególnych ziaren, określonej wzorem Newtona-Rittingera:

$$v = K * (d * (\delta - \Delta))^{1/2}, \text{ m/s}$$

gdzie

- d - średnica ziarna, m;
- δ - gęstość ziarna;
- Δ - gęstość ośrodka;
- K - współczynnik zależny od kształtu ziarna, według badań eksperymentalnych wartość współczynnika K dla ziaren kulistych wynosi 2,73, dla ziaren podłużnych - 2,97, a dla ziaren płaskich 1,97.

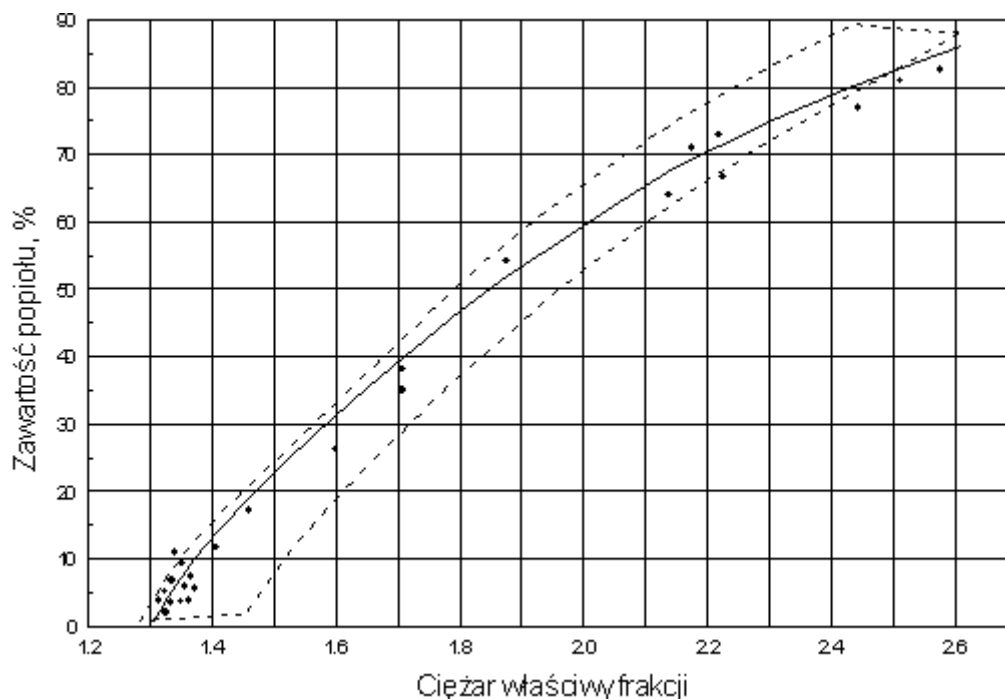
Urządzenia, w których przeprowadza się rozdział grawitacyjny, w zależności od zasady działania, stosowanego medium, budowy itp., pogrupowano na różne sposoby. Klasyfikacje takie można znaleźć w zalecanych podręcznikach.

2. Podstawy wzbogacania grawitacyjnego węgla kamiennego i określanie jego wzbogacalności w cieczach ciężkich jednorodnych.

W przypadku kopalin pochodzenia organicznego (węgle, ropa naftowa) spotykamy się z substancjami opisywanymi przez chemię organiczną. Większość związków organicznych posiada gęstość niewiele odbiegającą od 1000 kg/m^3 . Węgiel kamienny charakteryzuje się gęstością w granicach $1200\text{-}1400 \text{ kg/m}^3$ natomiast towarzyszące mu zanieczyszczenia mineralne są najczęściej związane z glinokrzemianami i węglanami zatem posiadają gęstość $2600\text{-}2800 \text{ kg/m}^3$. Ważnym zanieczyszczeniem węgla są związki siarki, której głównym nośnikiem jest piryt FeS_2 ($5000\text{-}5200 \text{ kg/m}^3$). Płonne domieszki (zanieczyszczenia) w węglach mogą występować w postaci zrostów, oddzielnych ziarn możliwych do uwolnienia i wydzielenia jak i w postaci bardzo drobnodziarnistej substancji mineralnej, równomiernie rozproszonej w masie węglowej. Wówczas mówimy o tzw. łupkach węglowych. Im więcej substancji mineralnej zawiera frakcja węgla tym większa jest jej gęstość. Ze względu na właściwości petrograficzne i "mineralogiczne" węgla kamiennych wzbogacanie grawitacyjne jest najważniejszą metodą oczyszczania tego surowca.

Ogólną zawartość zanieczyszczeń mineralnych w węglach kamiennych (i brunatnych) określa się pośrednio przez oznaczenie ilości popiołu pozostającego po ich spalaniu w temperaturze 800°C .

W wyniku badań ustalono zależność zawartości popiołu od gęstości (ciężaru właściwego) której przykład pokazano na [rys. 1 \[2\]](#). Wiadomo z licznych badań, że gęstość węgla (o minimalnej zawartości popiołu) wynosi $\delta = 1170$ do 1350 kg/m^3 . Węgle wyżej uwęglone posiadają gęstość wyższą, np. dla antracytu $\delta = 1500 \text{ kg/m}^3$. Gęstość składników towarzyszących, a więc łupków palnych, substancji mineralnych tworzących skałę płonną oraz pirytu wynosi $\delta = 1800$ do 5200 kg/m^3 . Wskutek tego wzrost ich zawartości w węglu powoduje zwiększenie jego gęstości. Zależność ta nie jest jednakowa dla różnych typów węgla. Fakty te stanowią podstawy technologii wzbogacania grawitacyjnego węgla kamiennych, która jest obecnie najważniejszą metodą wzbogacania dla tego surowca.



Rys. 1. Wpływ gęstości frakcji węglowych na zawartość w nich popiołu [2].

Różne odmiany petrograficzne węgla (mikrolitotypy) mają różne zawartości popiołu. I tak: wityt zawiera go około 1,0%, klaryt 1,0 do 2,0%, duryt 6,0 do 7,0%, fuzyt - do 15%. Stwierdzono następujące zawartości popiołu w poszczególnych odmianach petrograficznych polskich węgla: w witycie 0,38 do 2,12 %, w durycie 5,71 do 7,14%, a w fuzycie 6,71 do 9,04%.

Statystyczna zależność między gęstością węgla a zawartością w nim popiołu według Budryka ma następującą postać:

$$\lambda = b - a * I / \delta \%$$

gdzie:

- a, b - współczynniki,
- λ - gęstość badanego węgla.

Wiadomo, że ziarna badanego materiału mające większą gęstość od gęstości cieczy - toną, ziarna mające taki sam ciężar właściwy co ciecz pozostają w zawieszeniu, ziarna lżejsze pływają na powierzchni cieczy. Przeprowadzając badania wzbogacalności grawitacyjnej węgla, rozpoczynamy od doboru odpowiedniej cieczy ciężkiej. W praktyce laboratoryjnej przydatnym okazał się chlorek cynku $ZnCl_2$ pozwalający, w zależności od rozcieńczenia wodą, otrzymać roztwory wodne o gęstościach w zakresie 1000 do 2090 kg/m^3 . Ze względu na jego agresywne działanie na ludzką skórę, wskazane jest używanie podczas prac eksperymentalnych rękawic gumowych. Stosuje się również wodne roztwory chlorku wapnia (gęstości roztworów wodnych w zakresie od 1000 do 1650 kg/m^3). Bardzo przydatne do badań ziaren średnich i drobnych okazały się ciecze organiczne dobrze mieszające się ze sobą i mające następujące gęstości:

ksylen	850 kg/m^3
czterochlorek węgla	1600 kg/m^3
bromoform	2890 kg/m^3 .

Mimo, że wymienione ciecze mogą rozpuścić nieznaczne ilości zawartych w węglu bitumin (żywice, woski), są stosunkowo drogie, lotne i toksyczne, to jednak ze względu na dobrą zwilżalność (szczególnie ziaren węgla), małą lepkość i szybkość rozdziału

stosowane są chętnie. Gęstość cieczy δ_d otrzymana ze zmieszania dwóch różnych można określić na podstawie wzoru:

$$\delta_d = (\delta_1 * m + \delta_2 * n) / (m + n)$$

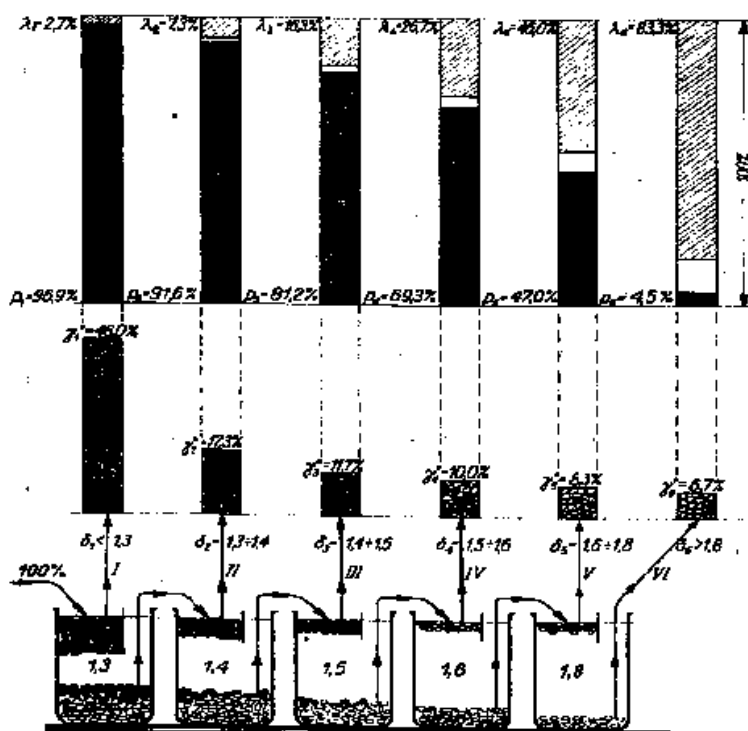
gdzie

- δ_1 - gęstość cieczy pierwszej, kg/m^3
- δ_2 - gęstość cieczy drugiej, kg/m^3
- m - ilość cieczy pierwszej, m^3
- n - ilość cieczy drugiej, m^3

Stosując do rozdziału badanego materiału cieczy ciężkie organiczne należy liczyć się z ciągłą, jakkolwiek stopniową, zmianą gęstość mieszaniny tworzącej ciecz ciężką. Spowodowane jest to różnymi temperaturami wrzenia. Gęstość mieszaniny ksyłenu z czterochlorkiem węgla po pewnym czasie się zmniejsza, bromoformu z czterochlorkiem węgla natomiast - zwiększa.

Badania wzbogacalności grawitacyjnej w cieczach ciężkich dokonuje się drogą rozdziału nadawy na frakcje różniące się gęstością, zanurzając jej reprezentatywną próbkę w cieczy ciężkiej i wydzielając frakcję pływającą i tonącą. Następnie tą ostatnią kieruje się kolejno do naczyń z cieczami ciężkimi o coraz to większej gęstości. Naczyniami tymi, w zależności od wielkości reprezentatywnej próbki nadawy, mogą być specjalne szklane rozdzielacze, zlewki lub pojemniki z tworzywa sztucznego.

Na [rys. 2](#) pokazano schemat wykonywania standardowych badań wzbogacalności węgla kamiennego oraz określania danych do krzywych wzbogacalności [\[2\]](#).



Rys. 2. Schemat badania wzbogacalności węgla

Wysokości prostokątów w środkowej części [rys. 2](#) przedstawiają procentowe masowe wychody poszczególnych frakcji $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_6$. Suma wychodów, $\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6 = 100\%$.

Zakreskowane pola prostokątów określają średnie procentowe zawartości popiołów w każdej frakcji $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_6$, pełne czarne pola procentowe zawartości substancji palnych p_1, p_2, \dots, p_6 , tj. substancji stałych wspólnie z częściami lotnymi. Sumy wartości odpowiednich frakcji $\gamma+p$ nie równają się 100%, gdyż pewne składniki substancji mineralnych ulatniają się podczas spalania, czyli oznaczona analitycznie średnia procentowa zawartość popiołu w badanej próbce jest mniejsza od procentowej zawartości w niej substancji mineralnych. Stwierdzono, że w węglach górnośląskich różnica ta wynosi od 3,5 do 30%, średnio 15,2%, tzn. dla określenia procentowej masowej zawartości substancji mineralnych w badanej próbce węgla należy oznaczoną analitycznie procentową zawartość popiołu pomnożyć przez średni współczynnik $SM = 1,152$. Białe pola prostokątów na [rys. 2](#) przedstawiają procentową masową zawartość ulotnionych substancji mineralnych podczas spalania próbki równą $0,152$. Suma wartości $p+\lambda \times 1,152 = 100\%$.

Próbki materiału ziarnistego przeznaczone do badań powinny być na tyle wielkie by w pełni reprezentowały badany materiał. Im większa średnica największych ziarn surowca tym większa musi być objętość jego reprezentatywnej próbki. Masę próbki do badań, w tym i węgla, przeznaczoną do rozdziału w cieczach ciężkich określa się według wzorów wyprowadzonych na podstawie zależności statystycznych. Najczęściej stosowaną zależnością jest wzór Czeczotta - Richardsa [\[3\]](#):

$$Q = k * d \text{ kg}$$

gdzie:

- Q - masa próbki reprezentatywnej
- k - współczynnik zależny od średnicy d_{max} ziarna i jednorodności materiału, który wynosi:
 - 0,02 - dla materiału bardzo jednorodnego,
 - 0,2 - dla materiału niejednorodnego,
 - 0,5 do 1 - dla materiału bardzo niejednorodnego.
- d - średnica ziarna maksymalnego w badanym materiale, mm.

W badaniach wzbogacalności węgla stosuje się też masy próbek wyliczone z wyprowadzonych przez Budryka zależności statystycznych. W [tablicy 1](#) podano wyliczone przykładowo wielkości próbek w zależności od zakresu uziarnienia [\[2\]](#).

Tablica 1. Masa reprezentatywnej próbki węgla do badań w zależności od uziarnienia

Uziarnienie mm	Masa próbki kg	Uziarnienie mm	Masa próbki kg
80-50	2870	31,5-20	180
80-31,5	1330	31,5-10	56
80-20	600	20-10	31
80-10	438	20-6,3	14
50-31,5	709	10-6,3	6
50-20	333	10-0	0,6
50-10	130	6,3-0	0,2

Według Krukowieckiego masa próbek dla węgla surowego o uziarnieniu 80 do 50 mm powinna wynosić 430 kg, dla 50 do 20 mm - 50 kg, a dla 10 do 0 mm-20 kg.

Ponieważ masa rozdzielanego węgla surowego, szczególnie w klasach grubych i średnich, jest dość znaczna, do rozdziału używa się odpowiednio dużych pojemników z wkładkami (naczyniami) z blachy perforowanej.

1. Wykonanie ćwiczenia

3.1. Materiały i urządzenia

- Ciecze ciężkie: roztwory ZnCl_2 o gęstościach: 1300; 1400; 1550 i 1750 kg/m^3
- areometry o zakresach pomiarowych 1300-1700 kg/m^3
- surowy węgiel kamienny o uziarnieniu -2.0+1.0 mm
- cylindry miarowe o pojemności 250 cm^3 , zlewki szklane o pojemności 250 i 300 cm^3 , wszystkie naczynia muszą mieć oznaczenie do jakiej cieczy są przeznaczone.
- sitko z tworzywa sztucznego

3.2. Przebieg rozdziału

Uwaga: wszelkie czynności z daną cieczą ciężką należy wykonywać wyłącznie w naczyniach przeznaczonych do tej cieczy i oznakowanych wartością jej gęstości. Niedopuszczalne jest użycie np. zlewki przeznaczonej do cieczy o gęstości 1300 kg/m^3 i wlewanie do niej cieczy o innej gęstości. Wszystkie ciecze przeznaczone są do wielokrotnego użycia i nie wolno dopuścić do mieszania się cieczy o różnych gęstościach. Wszystkie ciecze po użyciu należy wlać z powrotem do właściwego naczynia

- Sprawdzić przy pomocy aerometrów gęstości cieczy ciężkich nalanych wcześniej do cylindrów miarowych. Czynność tą należy wykonać jednorazowo na potrzeby wszystkich grup. Do sprawozdania wykorzystać faktyczne zmierzone wartości gęstości cieczy (niezależnie od treści punktów 3.1.a) i 3.2.1)).
- Przygotować w czterech zlewkach o pojemności 250 cm^3 ciecze ciężkie o gęstościach kolejno 1300; 1400; 1550 i 1750 kg/m^3 ;
- odważyć 50 g próbkę węgla surowego i zanurzyć ją najpierw w cieczy najlżejszej, o gęstości 1300 kg/m^3 . Na jej powierzchnię wypłyną ziarna o gęstości $\delta_1 < 1300$ kg/m^3 tworząc frakcję I, a na dno naczynia opadają ziarna o gęstości większej od 1300 kg/m^3 . Ziarna pływające przenieść na sitko i spłukać dokładnie nad zlewem bieżącą wodą. Po ocieknięciu wody z ziaren frakcję I przenosimy do krystalnicy i wkładamy do suszarki z nastawioną na 100°C temperaturą. Pierwszą ciecz ciężką wraz z ziarnami, które w niej utonęły należy przelać przez sitko do drugiej zlewki a pozostałe na sitku ziarna zanurzyć w drugim naczyniu z cieczą o gęstości 1400 kg/m^3 . W tej cieczy wypływają ziarna frakcji II o $\delta_2 = 1300$ do 1400 kg/m^3 , opadają natomiast ziarna o gęstości większej od 1400 kg/m^3 . Powtórzyć, jak w przypadku pierwszej cieczy ciężkiej i frakcji I, operacje wybrania frakcji II (pływającej) i tonącej którą należy skierować się do trzeciego naczynia z cieczą o gęstości 1550 kg/m^3 . W naczyniu tym wypłyną ziarna frakcji III o $\delta_3 = 1400$ do 1550 kg/m^3 , a opadną ziarna o gęstości większej od 1550 kg/m^3 . Opadające frakcje należy skierować do naczynia czwartego (ostatniego) z cieczą o gęstości 1750 kg/m^3 , z którego otrzymuje się dwie ostatnie frakcje: IV o gęstości $\delta_4 = 1550$ do 1750 kg/m^3 i $\delta_5 > 1750$ kg/m^3 Wydzielane frakcje pływające jak i ostatnią tonącą frakcję V (o gęstości $\delta_5 > 1750$ kg/m^3) spłukujemy wodą bieżącą, odwadniamy i wstawiamy do suszarki. Po wysuszeniu poszczególne frakcje należy poważyć, utrzeć w moździerzu agatowym i oznaczyć w nich zawartość popiołu (metodyka oznaczania popiołu podana została w instrukcji do ćwiczenia pt "Flotacja"), zbilansować wyniki doświadczenia i narysować charakterystykę wzbogacalności w postaci krzywych Mayera $\Sigma\varepsilon$ - $\Sigma\eta$ i $\Sigma\varepsilon$ - $\Sigma\gamma$ oraz w postaci krzywej rozdziału z wyznaczeniem rozproszenia prawdopodobnego E_p . Zwróć uwagę czy ziarna poszczególnych frakcji różnią się makroskopowo. Z czego składa się np. frakcja I i V itp. Opisz swoje spostrzeżenia w sprawozdaniu.

Literatura

9. **Polański A.**, *Geochemia i surowce mineralne*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1988.
10. **Laskowski T., Błaszczyński S., Ślusarek M.**, *Wzbogacanie kopalin w cieczach ciężkich*. Wyd. Śląsk, Katowice 1979.
11. **Krukowiecki W.**, *Pobieranie próbek kopalin i ich badanie*. T.1., PWN Łódź-Warszawa-Kraków 1961.