

Wpływ chlorku sodu i octanu sodu na flotację solną węgla antracytowego jako modelu substancji bogatych w kerogen

Piotr Merta, Jan Drzymala

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

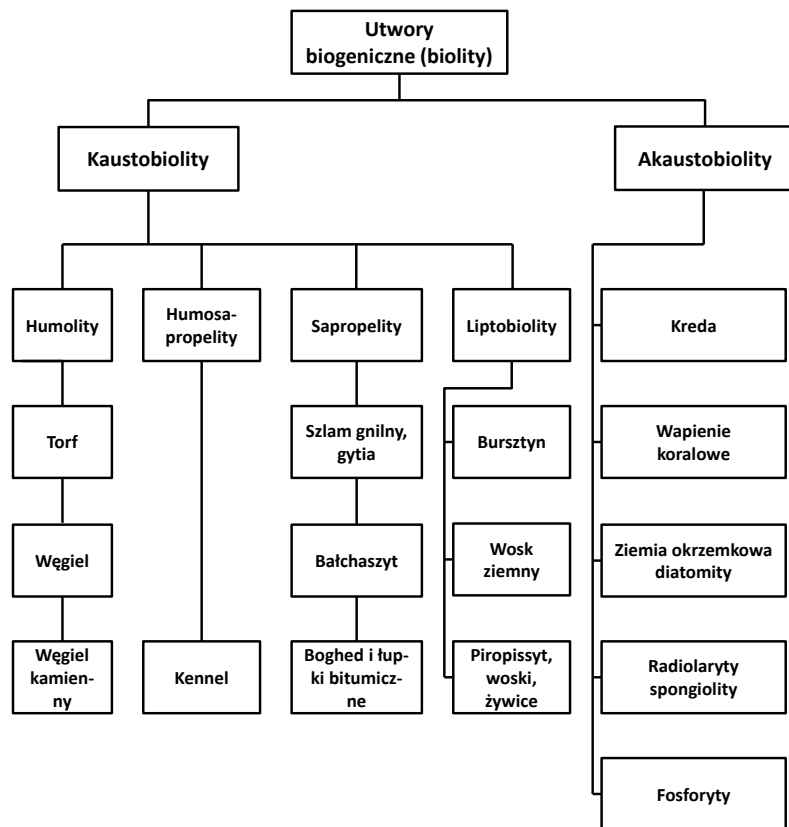
W pracy wykazano, że węgiel antracytowy nie flotuje w wodzie destylowanej, ale łatwo ulega flotacji w wodnym roztworze soli kuchennej, która powyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Pojawienie się flotacji w roztworach wodnych zawierających NaCl związane jest z powstawaniem stabilnej piany flotacyjnej powodowaną solą kuchenną. Zupełnie inne zjawisko obserwuje się, jeżeli do flotacji węgla antracytowego użyje się octanu sodu, który obniża napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, gdyż badany węgiel antracytowy nie ulegał flotacji w roztworze wodnym tej soli. Jeżeli do flotacji zostanie użyta mieszanina soli kuchennej i octan sodu, wtedy octan sodu pogarsza flotację solną węgla antracytowego. Fakty te potwierdzają, że energia powierzchniowa roztworu wodnego może grać istotną rolę we flotacji solnej prowadzonej bez dodatku innych odczynników. Ze względu na podobieństwo węgla antracytowego z łupkiem miedzionośnym, gdyż zawierają one duże ilości kerogenu, należy spodziewać się zbliżonych wyników flotacji solnej, to jest braku flotacji łupka miedzionośnego w obecności soli nieorganicznej, które obniżają napięcie powierzchniowe roztworu wodnego.

WSTĘP

W przyrodzie istnieje wielu substancji zawierających węgiel organiczny. Ogólnie nazywane są one biolitami, a ich podział za Gruszczykiem (1974) podano na rys. 1. Łupki bitumiczne i węgiel antracytowy są kaustobiolitami o dużym stopniu uwęglenia, przy czym łupki powstają z organicznych produktów morskich (sapropeli), podczas gdy węgiel antracytowy powstaje z substancji roślinnych (humolitów) (Gruszczyk, 1974). W ujęciu chemicznym zarówno łupek bitumiczny jak i węgle kopalne zawierają bituminy i kerogeny (Hutton et al., 1994). Z kolei w ujęciu petrograficznym łupki bitumiczne i węgle kopalne zawierają macerały, zwłaszcza witrinit i inertynit (Hutton et al., 1994; Gabzdyl i Gorol, 2006; Róg i Sablik, 1996). Zatem obie substancje są do siebie bardzo podobne, z tym, że węgle są bardziej bogate w węgiel organiczny niż łupki. Z kolei łupki zawierają w sobie więcej substancji nieorganicznych.

Wśród bituminów zawartych w substancjach węglowych wyróżnia się bitumin typu I, który ulega ekstrakcji cieczami organicznymi oraz bitumin typu II, który jest ekstrahowalny cieczami organicznymi po częściowej lub całkowitej demineralizacji łupka (rys. 2, Ptaszyńska, 2015; Holman et al., 2014). Pozostała, nieekstrahowalna cieczami organicznymi substancja, to kerogen. Istnieją cztery typy kerogenu (I-IV) (Hutton et al., 1994), które posiadają charakterystyczne wartości stosunku zawartości wodoru do węgla (H/C) oraz tlenu do węgla (O/C). Podział kerogenu na typy opisano w Tabeli 1 oraz na rys. 2. Poszczególne typy

kerogenu można powiązać z istnieniem odpowiednich macerałów węglowych, co także pokazano w tabeli 1 oraz na rys. 2.



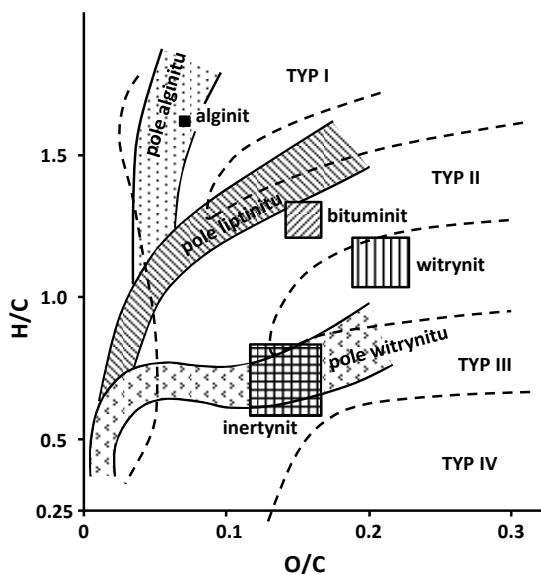
Rysunek 1.
Klasyfikacja substancji kopalnych pochodzenia biologicznego (Gruszczuk, 1972)

Tabela 1.
Typy kerogenu według Huttona i innych (1994)

| Typ kerogenu | H/C | O/C | uwagi |
|--------------|---------|-----------|---|
| I | >1,5 | <0,1 | zawiera związki typu alifatycznego, bogaty w alginity |
| II | 1,0÷1,4 | 0,05÷0,15 | zawiera więcej niż w kerogenie typu I zarodków poliaromatycznych, ketonów heteroatomowych i grup karboksylowych bogaty w bituminit |
| III | ±0,9 | 0,1±0,3 | pochodzi z roślinności ziemskiej, bogaty w witrinit |
| IV | <0,6 | >0,1 | bogaty w inertynit |

Cechsztyński łupek miedzionośny (Sawłowicz, 1984), jak i inne łupki (Ptaszyńska, 2015), zawiera bitumin I, bitumin II oraz kerogeny (tabela 2). Z kolei węgiel antracytowy zawiera witrinit i inertynit (Gabzdyl i Gorol, 2006), czyli kerogen typu III (rys. 2) (Hutton et al. 1994). Zatem mają one w dużym stopniu podobną charakterystykę, a zatem i właściwości. Dlatego węgiel antracytowy może pod pewnymi względami stanowić model łupka miedzionośnego.

Zatem węgiel antracytowy może służyć jako substancja modelowa kerogenu, zwłaszcza kerogenu III. Dlatego otrzymane w tej pracy wyniki badań flotacji, otrzymane dla węgla antracytowego, mogą być pomocne przy charakteryzowaniu flotacji kerogenu łupka miedzionośnego, który jest bardzo trudno z łupka wyizolować.



Rysunek 2.

Podział kerogenu na typy z wykazaniem ich składu macerałowego (według Huttona et al., 1994)

Tabela 2.

Przykładowy zawartość substancji organicznych w łupku miedzionośnym (według Sawłowicza, 1984)

| Substancja | Zawartość |
|---|------------------|
| Kwasy humusowe | <0,04 % wag |
| Bituminy (I oraz II) | 0,1 do 0,8% wag. |
| Kerogen (frakcja asfaltenowa, struktura grafitopodobna, H/C=0,4 do 1,2) | reszta* |

*średnia zawartość C_{org} w łupku miedzionośnym wynosi 8% (Konopacka i Zagożdżon, 2014; Kucha, 2007), co daje około 10% substancji organicznej w łupku

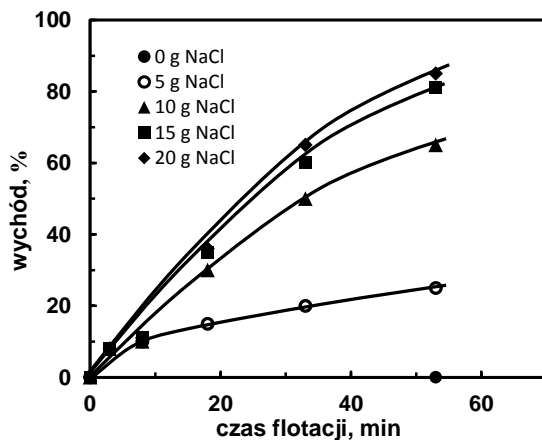
MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Użyty do badań węgiel antracytowy pochodził z Rosji. Poddano go rozdrabnianiu przez ręczne kruszenie, a następnie mieleniu w młynku agatowym firmy FRITSCHE i przesiewaniu przez sito dla otrzymania uziarnienia węgla -0,2 mm. Odważoną ilość węgla antracytowego (50 g) wsypywano do komory maszyny flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności 250 cm³ (rys. 3) i dodawano wody destylowanej oraz, gdy tego wymagał eksperyment, sól kuchenną (NaCl). We flotacji z octanem sodu (CH₃COONa) stosowano 1 molowy roztwór wodny tej soli. Gdy węgiel został zwilżony roztworem wodnym, odkręcano zawór, który doprowadza powietrze do komory maszyny flotacyjnej. W ten sposób na powierzchni roztworu obecnego w komorze flotacyjnej powstała piana, którą ręcznie zbierano do naczyń. Produkty pianowe były zbierane do szklanych naczyń po całkowitych czasach flotacji wynoszących 3, 5, 10, 15, 20 min. Po zakończeniu flotacji wszystkie produkty poflotacyjne (koncentraty) i odpad

poddawano procesowi odsączania z użyciem lejka Büchnera w celu pozbycia się soli i uzyskania odsolonego koncentratu węglowego. Wszystkie produkty flotacyjne i odpad, po odsączeniu, umieszczano wraz z naczyniami w suszarce o temperaturze 105 °C. Po całkowitym wysuszeniu próbki ważono i określano masę wychodu koncentratów i odpadu.

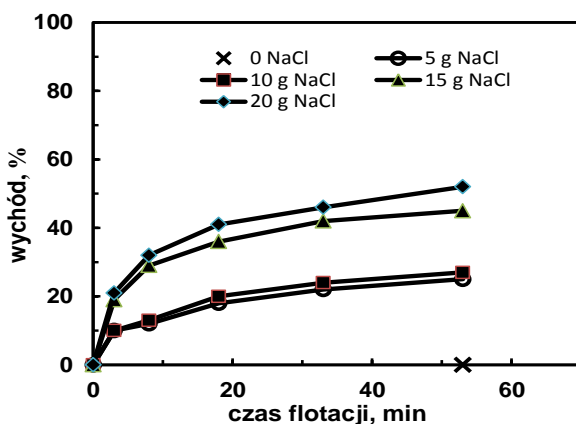
WYNIKI I Dyskusja BADAŃ

Badany węgiel antracytowy nie flotował w wodzie destylowanej (rys. 3). Nie flotował również w 1 M wodnym roztworze octanu sodu (rys. 4). Flotacja węgla antracytowego zachodziła dopiero wtedy, gdy do roztworu wodnego dodano chlorku sodu zwanego solą kuchenną. Flotacja solna węgla była tym lepsza, im wyższe było stężenie soli (rys. 3).



Rysunek 3.

Wpływ stężenia NaCl na kinetykę flotację węgla antracytowego



Rysunek 4.

Wpływ NaCl na kinetykę flotacji węgla antracytowego w obecności 1 M octanu sodu

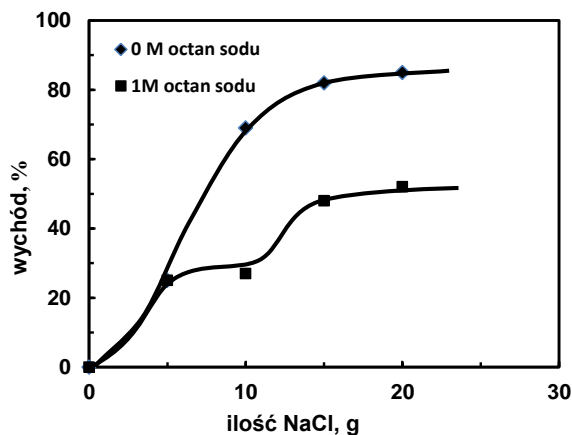
Stosowany we flotacji chlorek sodu jest przedstawicielem substancji, które podnoszą, wraz z ich stężeniem w wodzie, energię powierzchniową wody (Pugh et al., 1997; Grabowski i Drzymala, 2008). Dlatego dla lepszego poznania właściwości flotacyjnych substancji węglowych w obecności soli nieorganicznych do dalszych badań użyto octanu sodu, który znany jest z tego, że obniża energię powierzchniową wody (Pugh et al., 1997; Grabowski i Drzymala, 2008).

Wstępne testy flotacyjne wykazały, że badany antracyt nie flotuje w roztworach octanu sodu (rys. 4). Aby jednak flotował on w roztworach octanu sodu niezbędne stało się dodanie do roztworu octanu sodu odpowiednich ilości NaCl. Rysunek 4. pokazuje, że brak flotacji w 1 molowym roztworze octanu sodu można właśnie przezwyciężyć solą kuchenną.

Posumowanie przeprowadzonych badań zawiera rys. 5. Przedstawia on zależność wychodu flotacji węgla antracytowego w zależności od ilości zużytego NaCl po 60 minutach flotacji. Z rysunku 5. wynika jednoznacznie, że sól kuchenna usprawnia flotację badanego węgla, podczas gdy octan sodu flotację uniemożliwia lub znacznie pogarsza flotację.

Biorąc pod uwagę to, że sól kuchenna podwyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych, a octan sodu ją obniża, wydaje się być słuszna teza Ratajczaka i Drzymały (2003), mówiąca o tym, że flotacja solna jest ściśle związana z napięciem powierzchniowym roztworu wodnego. Mechanizm tego zjawiska nie jest dobrze znany i wymaga dalszych badań.

Ze względu na podobne właściwości węgla antracytowego do wielu innych substancji węglowych należy spodziewać się, że także łupki bitumiczne będą flotować w obecności soli i nie flotować w obecności octanu sodu. Może to być ewentualnie wykorzystane do selektywnego wydzielania łupka węglowego z polskiej rudy miedzy w tak zwanym procesie pre-flotacji (Konieczny et al., 2013).



Rysunek 5.

Wpływ stężenia NaCl na flotację węgla antracytowego w wodzie destylowanej i wodzie destylowanej zawierającej CH_3COONa 1mol/dm^3 po czasie flotacji wynoszącym 60 min

WNIOSKI

Węgiel antracytowy łatwo ulega flotacji w wodnym roztworze soli kuchennej, która podwyższa napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Inne zjawisko obserwuje się, jeżeli do flotacji węgla antracytowego użyje się octanu sodu, który obniża napięcie powierzchniowe

roztworów wodnych, gdyż badany węgiel antracytowy nie ulegał flotacji w roztworze wodnym tej soli. Jeżeli do flotacji zostanie użyta mieszanina soli kuchennej i octan sodu, wtedy octan sodu pogarsza flotację solną węgla antracytowego.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej S50167.

LITERATURA

- GABZDYŁ W., GORÓL M., 2006. *Występowanie i jakość antracytów w krajach Azji*. Górnictwo i Geologia, Tom 1, Zeszyt 1, 51-68.
- GRABOWSKI B., 2004. *Flotacja w obecności soli zmniejszających napięcie powierzchniowe wody*. Praca magisterska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- GRABOWSKI B., DRZYMAŁA J., 2008. *Graphite flotation in the presence of sodium acetate*. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska - Lublin - Polonia, Vol. LXII, 6, Section AA, 58-72.
- HOLMAN A.I., GRICE K., JARAULA C.M.B., SCHIMMELMANN A., 2014. *Bitumen II from the Paleoproterozoic I Here's Your Chance Pb/Zn/Ag deposit: implications for the analysis of depositional environment and thermal maturity of hydrothermally-altered sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 8, 139:98-109.
- HUTTON A., BHARATI S., ROBL, T., 1994. *Chemical and petrographic classification of kerogen/macerals*. Energy and Fuels, 8, 1478-1488.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., 2013. *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by preflotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 49(1), 2013, 189-201.
- KONOPACKA Ż., ZAGOZDŻON K.D. 2014. *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 7-12.
- KUCHA H., 2007. *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- PTASZYŃSKA A., 2015, *The role of mineral and organic matter constituents in kerogen transformation ratio*. Praca doktorska (j. ang.), Politechnika Gdańska.
- PUGH R. J., WEISSENBORN P., PAULSON O., 1997. *Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recovery of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility*. Int. J. Miner. Process. 51, 125-138.
- RATAJCZAK T., DRZYMAŁA J., 2003. *Flotacja solna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- RÓG L., SABLİK J., 1996. *Charakterystyka petrograficzna i refleksyjność frakcji węglowych o różnej krytycznej energii powierzchniowej*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 30, 41-48.
- SAWŁOWICZ Z., 1984. *Badania substancji organicznej z łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej*. Przegl. Geol., 7, 383-386.