



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 12 02 (P. 244887)

Pierwszeństwo: 82 12 04 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 30

Opis patentowy opublikowano: 1987 09 25

Int. Cl.⁴ B03D 3/06
B03D 21/01

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Krefeld;
Saarbergwerke AG, Saarbrücken (Republika
Federalna Niemiec)

**Sposób oddzielania mineralnego ultradrobego ziarna z popłuczyn
podczas przeróbki węgla lub ze szlamów węglowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania mineralnego ultradrobego ziarna z popłuczyn podczas przeróbki węgla lub ze szlamów węglowych.

Nowoczesne metody eksploatacji w górnictwie węglowym i stosowane coraz większe i silniejsze maszyny przy pozyskiwaniu węgla powodują przyrost najdrobniejszego ziarna $\leq 0,5$ mm podczas przeróbki węgla kamiennego oraz przy przeróbce hałd. Zawartość najdrobniejszego ziarna może wynosić znacznie powyżej 20%, zaś zawartość ultradrobego ziarna $\leq 0,5$ μ m, może dochodzić do 30%. Ultradrobne ziarno ma bardzo wysokie zawartości popiołu i składa się w przeważającej części z obojętnych składników mineralnych.

Prawie koloidalna właściwość tej ultradrobnej substancji mineralnej przeszkadza w sortowaniu najdrobniejszego węgla, które przeprowadza się zwykle za pomocą flotacji. Wyraża się to w zwiększonym zużyciu odczynników i długich czasach przebywania w maszynach flotacyjnych, oraz w zwiększeniu zawartości popiołu w koncentracie flotacyjnym.

Znacznie większy problem stanowi obecność tej ultradrobnej substancji mineralnej przy odwadnianiu koncentratu flotacyjnego. Wskutek dużej powierzchni ultradrobnej substancji mineralnej oraz z powodu struktury mineralogicznej, np. struktur warstwowych zanieczyszczeń zawierających ility, zostaje związana bardzo duża ilość wody, co wpły-

2

wa niekorzystnie w szczególności na zawartość wody w koncentracie flotacyjnym. Oprócz tego substancja mineralna sprawia duże trudności przez zapychanie kapilar placka filtracyjnego jak również otworów tkaniny filtracyjnej, wskutek czego często nie można sprowadzić zawartości wody reszkowej w koncentracie poniżej 20%.

Próby usunięcia ultradrobnej substancji mineralnej albo z surowego urobku węglowego albo z najdrobniejszego węgla za pomocą flotacji przyniosły dotychczas niewielki rezultat. Próby przeprowadzenia rozdzielania za pomocą środków mechanicznych, takich jak wirówki albo oddzielacze cyklonowe albo przez przemywanie lub klasyfikację prądową w polu grawitacyjnym nie powiodły się prawdopodobnie dlatego, że drobne cząstki zostają skupione przez powierzchniowe i masowe siły przyciągania na grubszych cząstkach obecnych w zmętnieniu. Wiązanie to jest bardzo silne i nie daje się naderwać za pomocą działania mechanicznego, np. ścierania. Metody rozdzielania, które polegają na procesach elektrochemicznych, lub na które wpływają istotne procesy elektrochemiczne, napotykają na tę trudność, że ultradrobne cząstki zanieczyszczające węgiel najdrobniejszej substancji mineralnej w obojętnym zakresie pH, które stosuje się zwykle przy przeróbce węgla, mają wysoki ujemny potencjał powierzchniowy, podczas gdy sam węgiel ma potencjał dodatni albo tylko nieznacznie ujemny. Ta różnica potencjałów między

cząstkami substancji mineralnej i węgla prowadzi do koagulacji cząstek węgla z cząstkami substancji mineralnej.

Możliwe rozwiązanie problemu mogłaby tutaj stanowić selektywna flokulacja. Celem selektywnej flokulacji jest flokulowanie i osadzanie jednego składnika w zawiesinie z kilkoma składnikami mineralnymi, podczas gdy inne pozostają w stanie zdyspergowanym. W przeróbce rud lub przeróbce szlamów mineralnych zaproponowano też już sposoby przeprowadzenia za pomocą działających selektywnie środków flokulujących zarówno pochodzenie nieorganicznego jak również organicznego, selektywnej flokulacji poszczególnych składników zmiętnienia (Müller i inni, *Erzmetall* 33, 1980, str. 94—99). Nie było jednak możliwe osiągnięcie wysokiej selektywności tego rodzaju, że jeden składnik zostaje wyflokulowany możliwie ilościowo i tym samym może zostać oddzielony, szczególnie w przypadku wysokocząsteczkowych środków flokulujących na bazie polielektrolitów, ponieważ praktycznie zawsze występuje nieselektywna adsorpcja przez niejonotwórcze grupy, jak również wpływ jonów określających potencjał w zmiętnieniu mineralnym.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu, który umożliwi selektywne oddzielanie ultradrobnej substancji mineralnej ze zmiętnień wodnych, które otrzymuje się przy przeróbce węgla, w szczególności węgla kamiennego, takich jak połączyny z przeróbki węgla kamiennego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do popłuczyn zawierających węgiel i ultradrobną substancję mineralną (odpady), dodaje się selektywnie działający środek dyspergujący na bazie anionoaktywnego, organicznego, syntetycznego polimeru o ciężarze cząsteczkowym korzystnie nie większym niż 10 000, a następnie składnik węglowy zmiętnienia i grube cząstki substancji mineralnej flokuluje się za pomocą znanego, korzystnie anionowego środka flokulującego. Dzięki temu osiąga się nieoczekiwane bardzo daleko idące, dotychczas nieosiągalne oddzielenie węgla i zanieczyszczającego go węgla najdrobniejszego ziarna mineralnego.

Za pomocą specjalnych anionowych środków dyspergujących zostają ustabilizowane oddzielane od węgla cząstki substancji mineralnej selektywnie w wodnej zawiesinie, i to w ciągu dłuższego czasu i tym samym stają się niewrażliwym na nieselektywną adsorpcję dodanych później środków flokulujących. Środki flokulujące flokulują wtenczas selektywnie niezdypergowane cząstki węgla.

Zastosowanie wielkocząsteczkowych środków koagulujących powoduje tworzenie stosunkowo dużych płotków, tak że wymagany proces rozdzielania, np. sedymentacja w polu ciężkości, przebiega odpowiednio szybko. Skracą się przez to potrzebny czas, w którym zawiesina mineralna musi być stabilna i tym samym nieuchronnie potrzebną ilość dodanego środka dyspergującego.

Wobec dotychczas niezadowolających wyników selektywnej flokulacji sposobem według wynalazku uzyskano nieosiągalne dotychczas oddzielenie węgla i ultradrobnej ziarna, a także jednocześnie uzyskano możliwości ciągłego prowadzenia procesu.

Proces prowadzony w sposób ciągły wobec ilości otrzymywanych popłuczyn stanowi istotny warunek dla zastosowania w górnictwie węglowym. Poza tym sposób według wynalazku ma tę zaletę, że może być stosowany bez wymagającej nakładów mechanicznej aparatury i wymaga tylko porównywalnie niewielkiej ilości dodatków, takich jak środki dyspergujące lub koagulujące.

Jako selektywny środek dyspergujący stosuje się produkt anionowo czynny na bazie organicznego, syntetycznego polimeru o ciężarze cząsteczkowym $\leq 10\,000$ g/mol. Stopień anionowości, to znaczy wartość jednostek anionowych w procentach wagowych, może się wahać w szerokich granicach i wynosi zwykle 5—100%. Ciężar cząsteczkowy środka dyspergującego jest istotny dla osiągniętego efektu. W przypadku ciężarów cząsteczkowych 10 000 efektywność silnie maleje. Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się za pomocą środków dyspergujących, których ciężar cząsteczkowy mieści się w zakresie 3000—7000. Dla skuteczności środka dyspergującego obok ciężaru cząsteczkowego odgrywa rolę naturalnie również skład chemiczny.

Odpowiednimi środkami dyspergującymi są:

1. Kwas poliakrylowy, kwas polimetakrylowy.
2. Kopolimery kwasu akrylowego i akrylamidu, kwasu metakrylowego i metakrylamidu o zawartości 5—99% wagowych kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego.
3. Kopolimery z kwasu akrylowego i akrylanów, np. kwas akrylowy i izopropylakrylan (z 5—99% wagowych kwasu akrylowego) i ich sole.
4. Kwas poli-2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy i jego sole
5. Kopolimery kwasu poli-2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowego i ich sole z akryloamidem (z 5—99% wagowych kwasu).
6. Polimery akroleinowe.
7. Kwas polimaleinowy, jego kopolimery z akryloamidem i kwasem akrylowym i ich sole.

Środek dyspergujący dodaje się do zawiesiny węgla celowo przy jednoczesnym mieszaniu i ewentualnie dalszym rozcieńczeniu wodą. Typowe popłuczyny z przeróbki węgla mają zawartość substancji stałej wynoszącą do 50 g/l.

Ilość środka dyspergującego podaje się tak samo jak ilość użytego do flokulacji środka koagulującego na ilość wagową substancji stałej [kg/tonę cieczy myjącej zawierającej substancję stałą]. Ilość środka dyspergującego wynosi zwykle 0,2—1,0 kg/tonę cieczy myjącej zawierającej substancję stałą.

Po dodaniu środka dyspergującego węgiel flokuluje się za pomocą konwencjonalnego, korzystnie wielkocząsteczkowego środka koagulującego.

Odpowiednie środki koagulujące są znane. Mogą one być niejonowe albo anionowe, przy czym dla celów wynalazku korzystne są jednak anionowe środki koagulujące. Przykłady odpowiednich selektywnych środków koagulujących stanowią:

1. wielkocząsteczkowy poliakryloamid,
2. wielkocząsteczkowy 5—40% wagowych anionowo czynny środek koagulujący na bazie częściowo hydrolizowanego poliakryloamidu.

Podczas flokulowania pozostaje mineralne miazgkie ziarno stabilnie zdyspergowane w znajdującym

się w górnej warstwie zmętnieniu. Dopiero dzięki temu jest możliwa selektywna flokulacja węgla i odpadów skały płonnej.

Wyflokulowany i osadzony węgiel odciąga się razem z osadzonymi grubszymi cząstkami mineralnymi jako część denną i doprowadza do zwykłej obróbki flotacyjnej. W przelewie odciąga się zdyspergowane ultradrobne ziarno, które w razie potrzeby może być również zagęszczane przez zastosowanie odpowiedniego środka koagulującego. Do tego celu okazały się przydatne kationowe środki koagulujące. Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Popłuczyny z przeróbki węgla kamiennego o zawartości substancji stałej (sucha substancja) wynoszącej 28 g/l traktuje się środkiem dyspergującym kopolimerem akrylanu sodu i akryloamidu (85% akrylanu Na, 15% akryloamidu; ciężar cząsteczkowy około 6000 g/mol) w ilości 1,8 kg na t. substancji stałej (=0,5 kg/tonę cieczy myjącej zawierającej substancję stałą) i poddaje dokładnemu wymieszananiu. Następnie dodaje się anionowo czynny środek koagulujący, złożony z poliakryloamidu, który jest w 40% częściowo hydrolizowany, reszta stanowi niezmydlony poliakryloamid, o ciężarze cząsteczkowym 700.000 g/mol w ilości 360 g/tonę cieczy myjącej zawierającej substancję stałą. Po serymentacji pozostaje w znajdującym się w górnej warstwie zmętnieniu 8,3 g/l zdyspergowanej substancji stałej. Zawartość popiołu w tej substancji stałej wynosi 83,7% (doświadczalna ilość popłuczyn: 250 ml).

Przykład II. Stosuje się poza tym takie same warunki, jak w przykładzie I, jednakże jako środek koagulujący stosuje się częściowo hydrolizowany poliakryloamid, jak w przykładzie I, jednak zawierający tylko 30% wagowych anionowego, to znaczy hydrolizowanego składnika i 70% akryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 7×10^6 w ilości 90 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą. Zawartość substancji stałej w popłuczynach znajdujących się w górnej warstwie po sedymentacji wynosi 5,1 g/l o zawartości popiołu wynoszącej 95%.

Przykład III. W poza tym takich samych warunkach jak w przykładzie II stosuje się jako środek koagulujący częściowo hydrolizowany w 40% wagowo poliakryloamid o ciężarze cząsteczkowym 7×10^6 jak w przykładzie II, w ilości 30 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą. Zawartość substancji stałej w popłuczynach znajdujących się w górnej warstwie wynosi 11,6 g/l przy zawartości popiołu wynoszącej około 76%.

Przykład IV. W takich samych warunkach jak w przykładzie I stosuje się środek dyspergujący na bazie kopolimeru z 10% akrylanu Na i 90% akryloamidu o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym około 5000 g/mol. Flokuluje się za pomocą 30% wagowo anionowo czynnego polimeru jak w przykładzie II w ilości 180 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą. W popłuczynach znajdujących się w górnej warstwie pozostaje 5,2 g/l zdyspergowanej substancji stałej. Zawartość popiołu wynosi 89%.

Przykład V. Popłuczyny o zawartości substancji stałej 55 g/l poddaje się obróbce za pomocą

środka dyspergującego według przykładu I w ilości 544 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą; flokuluje się za pomocą 34 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą do 90% wagowo anionowego polimeru jak w przykładzie II. Zdyspergowana substancja stała: 5,4 g/l; popiół: 86%. (Doświadczalna ilość popłuczyn: 4 l).

Przykład VI. W poza tym takich samych warunkach jak w przykładzie V stosuje się środek dyspergujący na bazie kopolimeru złożonego z 50% akryloamidu o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym około 400 g/mol. Flokuluje się za pomocą do 30% wagowo anionowego polimeru jak w przykładzie II. Zdyspergowana substancja stała: 5,4 g/l; popiół: 86%.

Przykład VII. W takich samych warunkach jak w przykładzie V stosuje się jako środek dyspergujący polihydroksykarboksylan sodu o ciężarze cząsteczkowym około 3900 g/mol. Zdyspergowana substancja stała: 2,0 g/l; popiół 89%.

Przykład VIII. W takich samych warunkach jak w przykładzie V stosuje się jako środek dyspergujący polimer trójskładnikowy z akryloamidu, kwasu akrylowego i kwasu poli-2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowego (40/50/10). Zdyspergowana substancja stała: 1,5 g/l; popiół: 81%.

Przykład IX. Do popłuczyn z przeróbki żwirowej o zawartości substancji stałej 62 g/l i 55% popiołu dodaje się środek dyspergujący na bazie kopolimeru akrylanu Na i akryloamidu (85% akrylanu Na, 15% akryloamidu; ciężar cząsteczkowy około 6000 g/mol) w ilości 500 g/tonę zawierającej substancję stałą i poddaje dokładnemu wymieszananiu. Następnie dodaje się 40% wagowo anionowo czynnego środka koagulującego jak w przykładzie III w ilości 15 g/tonę cieczy zawierającej substancję stałą. Po sedymentacji pozostaje w popłuczynach znajdujących się w górnej warstwie substancja stała o zawartości popiołu wynoszącej 81%. Zawartość popiołu w osadzie wynosi 26%.

Przykład X. Ten przykład opisuje sposób według wynalazku w eksploatacji ciągłej (zakład doświadczalny). Schemat urządzenia do selektywnej flokulacji szlamu węglowego jest przedstawiony na załączonym rysunku, na którym 1 oznacza zbiornik do kondycjonowania, 2 mieszadło, 3 zbiornik sedymentacyjny, 4 mieszadło, 5 pompę wyporową, 6 przenośnik ślimakowy, 7 zawieszoną zasilającą, 8 wodę dodatkową, 9 środek dyspergujący, 10 środek koagulujący, 11 przelew, 12 środek koagulujący, 13 ciecz klarowną, 14 zagęszczone odpady skały płonnej, 15 przelew denny. W zbiorniku do kondycjonowania 1 poddaje się dokładnemu wymieszananiu zawieszoną zasilającą, wodę i środek dyspergujący za pomocą mieszadła 2. W zbiorniku sedymentacyjnym 3, który jest również zaopatrzony w mieszadło 4, dodaje się dawki środka koagulującego. Węgiel poddaje się flokulacji i sedymentacji i transportuje z grubszymi składnikami mineralnymi za pomocą przenośnika ślimakowego 6 i odciąga jako wypływ denny. Substancja stała w zmętnieniu znajdującym się w górnej warstwie składa się w zasadzie z ziarna ultradrobne. Zdyspergowane ultradrobne ziarno można również wy-

flokulować przez dodanie odpowiedniego środka koagulującego.

Dane techniczne.

Pojemność zbiornika sedymentacyjnego:

1,8 m³ 5

Pojemność zbiornika do kondycjonowania

0,5 m³

Przepustowość:

0,4—0,6 m³/h

Czas przebywania w zbiorniku do kondycjonowania:

około 1 min. 10

Czas przebywania w zbiorniku sedymentacyjnym:

4,5—3 min.

Środek dyspergujący: kopolimer z 85% kwasu akrylowego i 15% akryloamidu; ciężar cząsteczkowy około 6000 g/l;

Środek koagulujący: do 30% wagowo anionowego polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak w przykładzie II.

Wynik	Przepustowość		Sucha substancja [g/l]	Popiół [%]
	[l/min]	[kg cieczy myjącej/min]		
Zasilanie:	440	30,0	68	49
Odciąganie denne:	40	21,5	537	42
Przelew:	400	8,5	21	66

Przelew zawierający najdrobniejsze ziarno można klarować przez dodanie dalszego środka koagulującego i następną sedymentacją.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania mineralnego ultradrobego ziarna $\leq 32 \mu\text{m}$ z popłuczyn przeróbki węgla i wysypisk lub szlamów węglowych, **znamienny tym**, że popłuczyny lub szlam węglowy traktuje się anionowo czynnym selektywnym środkiem dyspergującym dla mineralnego ultradrobego ziarna, ewentualnie przy jednoczesnym mieszaniu i rozcieńczaniu, i z otrzymanej trwałej zawiesiny flokuluje się węgiel selektywnie z zastosowaniem znanego środka koagulującego, przy czym jako środek dyspergujący stosuje się anionowo czynny organiczny syntetyczny polimer o ciężarze cząsteczkowym $\leq 10\,000 \text{ g/mol}$ i o stopniu anionowości wynoszącym 5—100% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces przeprowadza się w sposób ciągły.

