

EWA MAŁYSA*, ANNA IWAŃSKA**, AGATA HANC**, KAZIMIERZ MAŁYSA***

Metoda monitorowania stężenia odczynników flotacyjnych w wodach obiegowych zakładów przeróbczych węgla przez pomiar prędkości pęcherzyków powietrza

Wprowadzenie

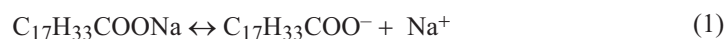
W procesie flotacji stosuje się różne odczynniki dla poprawy selektywności i wydajności procesu. Podstawowe grupy odczynników flotacyjnych to zbieracze, spieniacze oraz różnego rodzaju modyfikatory i regulatory. Zadaniem wszystkich odczynników flotacyjnych jest modyfikacja właściwości powierzchni międzyfazowych roztwór/ciało stałe oraz roztwór/gaz w takim kierunku, aby zwiększać selektywność rozdzielenia różnych składników rudy. Odczynniki flotacyjne są substancjami powierzchniowo aktywnymi i do monitorowania ich stężenia w wodach obiegowych powinna być przydatna opublikowana ostatnio (Zawała i in. 2006, 2007) prosta fizykochemiczna metoda detekcji zanieczyszczeń organicznych w zbiornikach wodnych. Metoda nazwana (Zawała i in. 2007) SPMD (*Simple Physicochemical Method of Detection*) oparta jest na pomiarze zmian prędkości pęcherzyków w obecności związków powierzchniowo aktywnych w wodzie. Metoda ta jest prosta, tania w eksploatacji, szybka i nie wymaga stosowania żadnych odczynników, czyli jej zastosowanie nie wprowadza do środowiska żadnych zanieczyszczeń.

Węgiel kamienny jest surowcem o stosunkowo wysokiej naturalnej hydrofobowości powierzchni i dlatego odczynniki flotacyjne stosowane w jego przeróbce mają za zadanie głównie modyfikację właściwości powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz (Małysa 2000; Brzóska i in. 2003; Małysa i Surowiak 2008). A zatem są to związki powierzchniowo aktywne, ulegające w zawieszynie flotacyjnej preferencyjnej adsorpcji na powierzchni pęche-

* Dr, ** Mgr inż., AGH, Katedra Przeróbki Kopalini i Ochrony Środowiska, e-mail: malysa@agh.edu.pl.

*** Prof. dr hab., Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, e-mail: ncmalysa@cyf-kr.edu.pl

rzyków gazu. Związki powierzchniowo aktywne dzięki asymetrycznej strukturze chemicznej wykazują tendencję do gromadzenia się (adsorpcji) na granicach międzyfazowych. Zbudowane są one z grupy hydrofobowej oraz grupy hydrofilowej i adsorbując się np. na granicy faz ciecz-gaz obniżają wyraźnie napięcie powierzchniowe wody, nawet przy ich niewielkim stężeniu (Adamson 1963; Kłasek 1966; Laskowski 1969; Anastasiu, Jelescu 1973; Małysa i in. 1981). Grupy hydrofobowe są to najczęściej rodniki alifatyczne o łańcuchach nierozgałęzionych (reszta alkilowa z grupą metylową na końcu łańcucha o wzorze ogólnym $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$), zawierające różną liczbę atomów węgla. Mogą to być też grupy węglowodorowe pochodzenia naftowego, które mają łańcuchy rozgałęzione i grupy aromatyczne. Część hydrofobowa cząsteczki ma charakter apolarny i nie wykazuje powinowactwa do wody. Obecność grupy hydrofobowej jest odpowiedzialna za rozpuszczalność całej cząsteczki w cieczach apolarnych (Anastasiu, Jelescu 1973; Małysa i in. 1981). Grupy hydrofilowe (polarne, zwane „głową”) wykazują powinowactwo do wody. Są to najczęściej grupy funkcyjne kwasowe (np. $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$) lub zasadowe (np. $-\text{NH}_2$). Ze względu na duże powinowactwo do wody w roztworach wodnych grupy polarne pozostają w roztworze, a hydrofobowe (apolarne, zwane „ogonem”) skierowane są w kierunku powietrza ponad powierzchnię. Sole tych związków powierzchniowo aktywnych dzięki obecności grup hydrofilowych są rozpuszczalne w wodzie. Po ich dysocjacji część hydrofobowa („ogon”) znajdzie się w anionie lub w kationie i dlatego nazywa się je odpowiednio anionowymi lub kationowymi substancjami powierzchniowo czynnymi. Przykładowo, oleinian sodu jest anionowym związkiem powierzchniowo-czynnym, ponieważ po dysocjacji łańcuch alifatyczny znajduje się w anionie:



a chlorowoderek dodecyloaminy jest kationowym związkiem powierzchniowo-czynnym, bo po dysocjacji grupa hydrofobowa znajduje się w kationie:



Istnieją także amfoteryczne związki powierzchniowo aktywne, które w obrębie cząsteczki posiadają grupy hydrofilowe o charakterze kwasowym jak i grupy o charakterze zasadowym i w zależności od pH środowiska są one czynne anionowo lub kationowo (Anastasiu, Jelescu 1973; Małysa i in. 1981). Pod względem budowy wyróżnia się także grupę niejonowych związków powierzchniowo aktywnych, które najczęściej posiadają grupy hydrofilowe alkoholowe ($-\text{OH}$). Nie wykazują one zdolności do dysocjacji w roztworze (Anastasiu i Jelescu 1973).

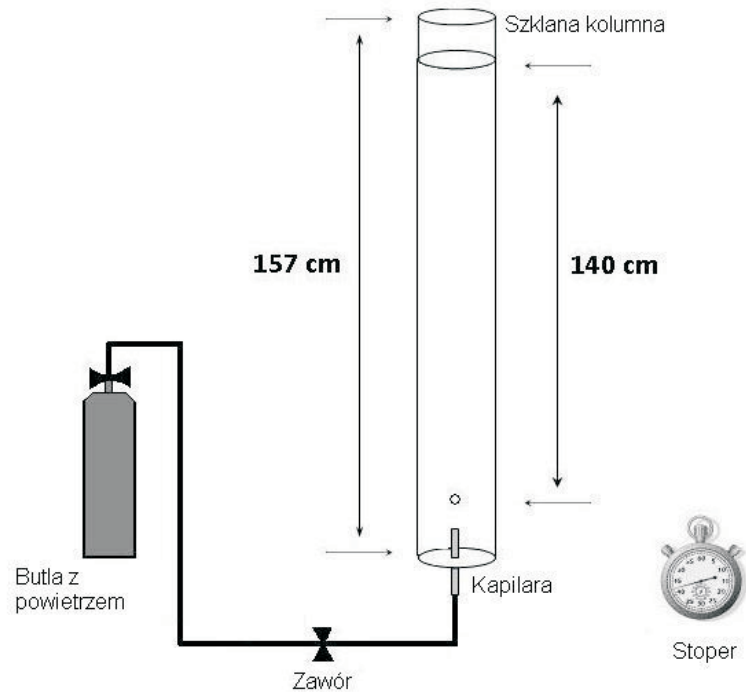
Obecność warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka ma olbrzymi wpływ na prędkość wypływających pęcherzyków (Frumkin, Levich 1947; Levich 1962; Clift i in. 1978; Dukhin i in. 1995, 1998; Sam i in. 1996; Krzan i Małysa 2002; Krzan i in. 2004; Małysa i in. 2005). W czystej wodzie powierzchnia pęcherzyka (powierzchnia międzyfa-

zowa ciecz-gaz) jest w pełni ruchliwa, czyli opór hydrodynamiczny ośrodka ciągłego jest mniejszy i dlatego prędkość pęcherzyka jest znacznie większa niż prędkość kuli (ciało stałe) o tej samej gęstości i średnicy. Warstwa adsorpcyjna cząsteczek substancji powierzchniowo aktywnych powoduje zmniejszenie ruchliwości powierzchni wypływającego pęcherzyka, wskutek czego prędkość pęcherzyka zostaje wyraźnie zmniejszona. Ruch pęcherzyka powoduje wyindukowanie tzw. dynamicznej struktury warstwy adsorpcyjnej DAL (Dukhin i in. 1995, 1998), która charakteryzuje się nierównomiernym rozkładem stężenia powierzchniowego zaadsorbowanego surfaktantu (Frumkin, Levich 1947; Levich 1962; Clift i in. 1978; Dukhin i in. 1995, 1998; Sam i in. 1996; Krzan, Małysa 2002; Krzan i in. 2004; Małysa i in. 2005). W takiej dynamicznej warstwie adsorpcyjnej stężenie powierzchniowe surfaktantu jest najmniejsze w górnej, a największe w dolnej części wypływającego pęcherzyka (Frumkin, Levich 1947; Levich 1962). Ten wyidukowany ruchem gradient stężeń powierzchniowych powoduje zahamowanie ruchliwości powierzchni pęcherzyka i nawet dwukrotne zmniejszenie jego prędkości (Levich 1962; Sam i in. 1996; Krzan, Małysa 2002; Krzan i in. 2004; Małysa i in. 2005). A zatem pomiar prędkości wypływających pęcherzyków powietrza może być zastosowany do detekcji obecności substancji powierzchniowo aktywnych w wodach i metoda taka (*Simple Physicochemical Method for Detection – SPMD*) została opracowana i opisana w szczegółach w pracy Zawały (Zawała i in. 2007). W tej publikacji (Zawała i in. 2007) została wykazana przydatność metody SPMD do monitorowania obecności zanieczyszczeń organicznych w zbiornikach wodnych.

W pracy przedstawiono zastosowanie metody SPMD do monitorowania stężenia związków powierzchniowo aktywnych w wodach obiegowych Zakładów Przeróbczych KWK Jankowice i Knurów. Wykonano badania dla próbek wód kopalnianych pobranych w różnych punktach obiegów wodnych Zakładów Przeróbczych KWK Jankowice i Knurów. Równocześnie wykonano pomiary wpływu stężenia odczynników flotacyjnych „Montanol” i „Flotanol” na prędkości pęcherzyków powietrza i na ich podstawie wykonano krzywe kalibracyjne.

1. Metodyka eksperymentu

W pomiarach prędkości pęcherzyków powietrza w wodach kopalnianych i roztworach odczynników flotacyjnych używano metodykę i aparaturę opracowaną w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (Zawała i in. 2006, 2007). Rysunek 1 przedstawia schemat zestawu pomiarowego, którego zasadniczymi elementami są: długa (157 cm), szklana kolumna o średnicy 4 cm, kapilara o średnicy wewnętrznej 0.1mm oraz układ podawania powietrza z precyzyjnym zaworem umożliwiającym wytwarzanie na kapilarze pojedynczych pęcherzyków powietrza co kilkanaście lub kilkadziesiąt sekund. Dla każdego roztworu mierzono przy pomocy stopera czas pokonywania dystansu 140 cm przez pojedynczy pęcherzyk. Aby stadium przyspieszania pęcherzyka nie wpływało na wartości mierzonych prędkości pęcherzyków, pomiar czasu rozpoczynano w odległości kilku cm od wylotu



Rys. 1. Schemat zestawu aparaturowego do pomiarów prędkości pojedynczego pęcherzyka

Fig. 1. Schematic of the experimental set-up for measurements rising velocity of air bubbles

kapilary, z którego odrywały się pęcherzyki powietrza. W pracy Zawala i in. (2007) wykazano, że 20-krotny manualny pomiar czasu (t_i) pokonywania dystansu 140 cm przez pojedyncze pęcherzyki zapewniały wystarczająco wysoką precyzję wyznaczania prędkości i dlatego dla każdego roztworu pomiar powtarzano 20-krotnie. A zatem wyznaczana prędkość (U_i) swobodnego wypływania pojedynczego pęcherzyka jest równa:

$$U_i = 140 / t_i \quad (3)$$

a wartości średnie ($U_{\dot{s}r}$) prędkości granicznych pęcherzyka w określonym roztworze były obliczane jako:

$$U_{\dot{s}r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i \quad (4)$$

gdzie

n – liczba pomiarów,

U_i – prędkość w pojedynczym pomiarze.

2. Materiały

Odczynniki flotanol i montanol pochodzą z firmy Hoechst (Prospekt 1992). Są to ciecze o barwie jasnożółtej, rozpuszczalne w wodzie. Zawierają one w swoim składzie alkohole wyższe oraz estry, ale nie zawierają fenoli i nie wykazują toksycznego działania. Do sporządzania roztworów montanolu i flotanolu o różnych stężeniach używano wody wodociągowej.

Próbki wód pobrano w różnych punktach obiegu wodno-mułowego dwóch zakładów przerobczych: kopalni Jankowice i Knurów. Były to: nadawa na flotację, filtrat i woda obiegowa. Próbki te zawierały części stałe i dlatego zdekantowano je przed badaniami. Nadawa na flotację w przypadku KWK Jankowice została pobrana przed dodaniem odczynnika (próbka pobrana w marcu 2009 r.), natomiast w przypadku KWK Knurów po dodaniu odczynnika (próbka pobrana w kwietniu 2009 r.).

Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej $22\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3. Omówienie wyników badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów prędkości pęcherzyków w wodzie destylowanej oraz w wodzie wodociągowej. Jak widać z tabeli rozrzut wartości pomiarowych jest nieduży, co pokazują niskie wartości odchyłeń standardowych wyznaczonych prędkości średnich wypływających pęcherzyków. Średnia prędkość pęcherzyków w wodzie destylowanej wynosiła 34,8 cm/s, a w wodzie wodociągowej była o kilka procent niższa i wynosiła 32,7 cm/s. Niższa prędkość pęcherzyków w wodzie wodociągowej pokazuje, że w krakowskiej wodzie wodociągowej obecne są niewielkie ilości substancji powierzchniowo aktywnych. Wyznaczone wartości prędkości w wodzie destylowanej i wodociągowej są praktycznie identyczne jak opublikowane poprzednio (Zawała i in. 2007), co jest potwierdzeniem wiarygodności i powtarzalności metody SPMD.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki pomiarów prędkości pojedynczych pęcherzyków w próbkach wód pobranych w trzech różnych miejscach obiegu wodno-mułowego zakładów przerobczych (ZP) KWK Jankowice i Knurów. W przypadku ZP KWK Jankowice próbka wody nadawy na flotację została pobrana przed dodaniem odczynnika, a dla zakładu Knurów po dodaniu odczynnika flotacyjnego. Ponadto pobrano próbki wody obiegowej i po filtracji w przypadku tych dwóch zakładów. Na wykresach zaznaczono także wielkości odchyłeń standardowych wyznaczonych średnich prędkości pęcherzyków oraz przedstawiono, dla porównania, prędkości pęcherzyków w wodzie destylowanej i wodociągowej. Analizując wyniki przedstawione na rysunkach 2–3 można zauważyć dwie istotne cechy: i) prędkość pęcherzyków we wszystkich próbkach wód obiegowych była niższa niż w wodzie wodociągowej oraz ii) wartości U_{sr} były wyraźnie niższe w wodach obiegowych ZP KWK Jankowice. Zatem we wszystkich opróbkowanych punktach wody obiegowe zawierały substancje powierzchniowo aktywne – odczynniki flotacyjne. Ponadto w wodach

TABELA 1

Wartości czasu oraz prędkości pojedynczych pęcherzyków wypływających w wodzie destylowanej oraz wodociągowej

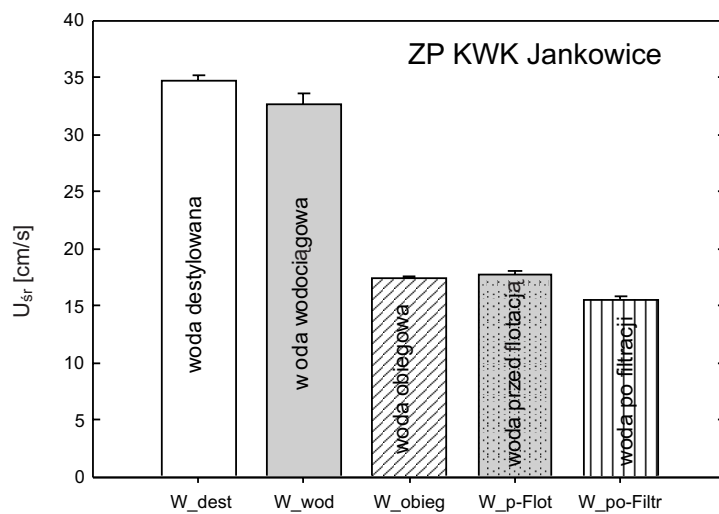
TABLE 1

Values of the time and rising velocity of the single bubbles rising in distilled water and tap water

Lp.	Woda destylowana		Woda wodociągowa	
	czas t_i [s]	prędkość U_i [cm/s]	czas t_i [s]	prędkość U_i [cm/s]
1	4,0	35,0	4,4	31,8
2	4,0	35,0	4,6	30,4
3	4,2	33,3	4,4	31,8
4	4,2	33,3	4,2	33,3
5	4,0	35,0	4,2	33,3
6	4,0	35,0	4,2	33,3
7	4,0	35,0	4,2	33,3
8	4,0	35,0	4,2	33,3
9	4,0	35,0	4,2	33,3
10	4,0	35,0	4,2	33,3
11	4,0	35,0	4,2	33,3
12	4,0	35,0	4,4	31,8
13	4,0	35,0	4,4	31,8
14	4,0	35,0	4,2	33,3
15	4,0	35,0	4,2	33,3
16	4,0	35,0	4,2	33,3
17	4,0	35,0	4,4	31,8
18	4,0	35,0	4,2	33,3
19	4,0	35,0	4,4	31,8
20	4,0	35,0	4,2	33,3
Wartość średnia	4,0	34,8± 0,5	4,3	32,7± 0,9

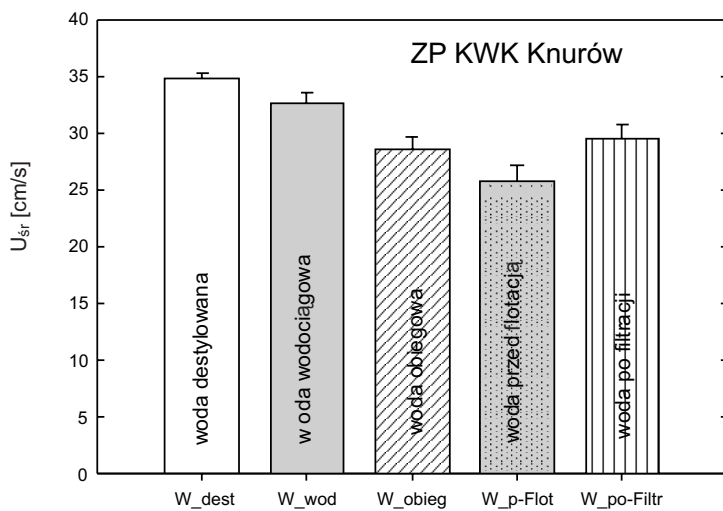
obiegowych ZP KWK Jankowice stężenie substancji powierzchniowo aktywnych było wyraźnie większe. Jak opisano powyżej, w przypadku ZP KWK Knurów próbka wody przed flotacją była pobrana już po dodaniu odczynnika flotacyjnego i jak widać na rysunku 3 znajduje to natychmiast odzwierciedlenie w wyraźnie niższej wartości prędkości pęcherzyków niż w wodzie obiegowej.

Prędkość pęcherzyka może być czułym sensorem do detekcji obecności i zmian stężenia odczynników flotacyjnych w wodach obiegowych. Ponadto na podstawie wyznaczonych prędkości pęcherzyków można także wyznaczyć, jak zaproponowano wcześniej (Zawała i in. 2007), wartości tzw. stężeń równoważnych w oparciu o krzywe kalibracyjne dla „substancji referencyjnych”. Wybór „substancji referencyjnej” może być arbitralny, jednakże w przypadku zakładów przeróbki węgla naturalnym wydaje się być wybór jako



Rys. 2. Prędkości pęcherzyków w próbkach pobranych w różnych punktach obiegu wodnego Zakładu Przeróbki KWK Jankowice

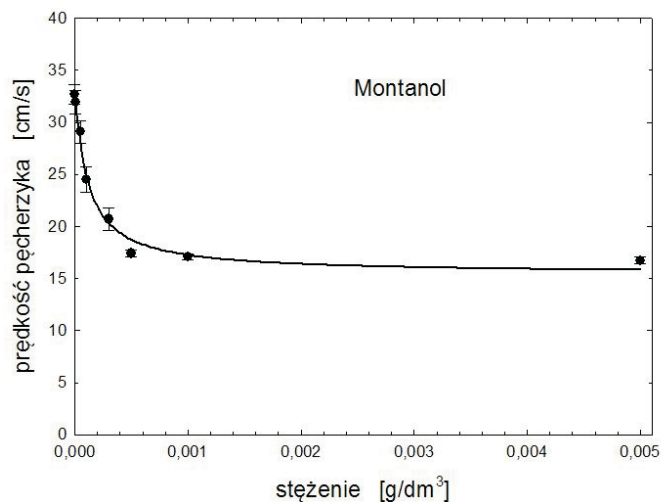
Fig. 2. Rising velocities of bubbles in water samples from different points of the water circulating system in KWK Jankowice processing plant



Rys. 3. Prędkości pęcherzyków w próbkach pobranych w różnych punktach obiegu wodnego Zakładu Przeróbki KWK Knurów

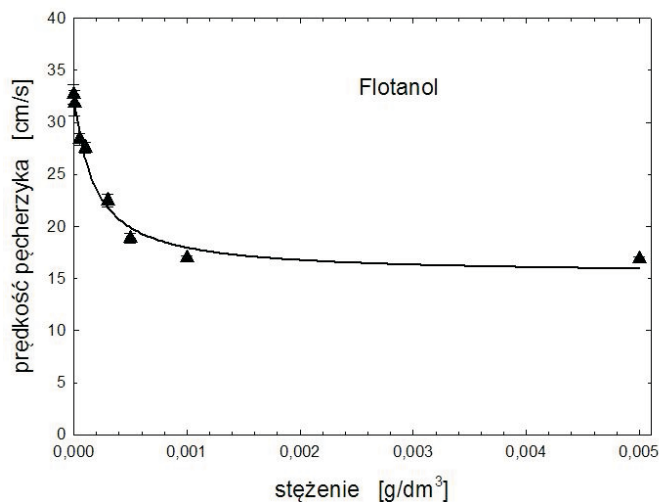
Fig. 3. Rising velocities of bubbles in water samples from different points of the water circulating system in KWK Knurów processing plant

substancje referencyjne Montanolu i Flotanolu, czyli popularnych odczynników stosowanych we flotacji węgla. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono zależności zmian prędkości pęcherzyków od stężenia montanolu (rys. 4) oraz flotanolu (rys. 5). Punkty przedstawiają



Rys. 4. Zależność średniej prędkości pęcherzyków od stężenia roztworów montanolu. Punkty przedstawiają wyniki pomiarów, linia – dopasowanie zależności funkcyjnej (równanie 5) do wyników pomiarów

Fig. 4. Dependence of bubble average velocity on concentration of montanol solutions. Points represent experimental data, line – the fitted functional dependence (Eq. 5)



Rys. 5. Zależność średniej prędkości pęcherzyków od stężenia roztworów flotanolu. Punkty przedstawiają wyniki pomiarów, linia – dopasowanie zależności funkcyjnej (równanie 5) do wyników pomiarów

Fig. 5. Dependence of the bubble average velocity on concentration of flotanol solutions. Points represent experimental data, line – the fitted functional dependence (Eq. 5)

wyniki pomiarów średnich prędkości pęcherzyków w roztworach o różnych stężeniach, a linie ciągłe przebiegi zależności otrzymanych przez dopasowanie do wyników pomiarów następującej funkcji:

$$U_{sr} = P \exp\left(\frac{Q}{c+R}\right) \quad (5)$$

gdzie U_{sr} jest prędkością pęcherzyków, c jest stężeniem odczynnika (montanol lub flotanol), a P , Q oraz R są parametrami dopasowania. Otrzymano następujące wartości tych parametrów: dla montanolu $P = 15,4$ cm/s, $Q = 1,3 \cdot 10^{-4}$, $R = 1,7 \cdot 10^{-4}$ g/dm³, natomiast dla flotanolu $P = 15,4$ cm/s, $Q = 1,97 \cdot 10^{-4}$ oraz $R = 2,6 \cdot 10^{-4}$ g/dm³. Jak widać wartości parametrów dopasowania są zbliżone, co pokazuje że aktywność powierzchniowa i kinetyka adsorpcji montanolu i flotanolu na powierzchni pęcherzyków są zbliżone. Po przekształceniu równania (5) otrzymuje się zależność stężenia od prędkości pęcherzyków w postaci:

$$c = \frac{Q - R(\ln U_{sr} - \ln P)}{\ln U_{sr} - \ln P} \quad (6)$$

A zatem znając prędkość pęcherzyków możemy z równania (6) obliczyć stężenia odczynników w wodach kopalnianych używając jako odczynniki referencyjne montanol oraz flotanol. Oczywiście każdy odczynnik flotacyjny może być użyty jako odczynnik referencyjny, jeżeli wyznaczona zostanie jego krzywa kalibracyjna, tj. zależność prędkości pęcherzyków od stężenia tego odczynnika. W tabeli 2 zestawiono wyznaczone w ten sposób stężenia substancji powierzchniowo aktywnych, czyli ich „stężenia równoważne” względem montanolu oraz flotanolu dla badanych próbek kopalnianych wód obiegowych. Najważniejsze wnioski z wyników przedstawionych w tabeli 2 są następujące: i) stężenia odczynników w wodach obiegowych ZP KWK Jankowice były o ponad rząd wielkości wyższe niż w ZP KWK Knurów – w wodach z Jankowic $C_{\text{Montanol}} = 0,89$ mg/dm³, a w wodach z Knurowa tylko 0,04 mg/dm³, ii) proponowana metoda monitorowania stężenia odczyn-

TABELA 2

Stężenia substancji powierzchniowo aktywnych w badanych próbkach wód obiegowych wyrażone wartościami stężeń równoważnych montanolu i flotanolu

TABLE 2

Concentrations of surface active substances in samples of the circulating waters studied expressed in the equivalent concentrations of montanol and flotanol

ZP KWK Jankowice			ZP KWK Knurów		
Próbka	CMontanol [g/dm ³]	CFlotanol [g/dm ³]	Próbka	CMontanol [g/dm ³]	CFlotanol [g/dm ³]
W_obieg	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	W_obieg	$0,40 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$
W_p-Flot*	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	W_p-Flot**	$0,84 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
W_po-Filtr	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-3}$	W_po-Filtr	$0,30 \cdot 10^{-4}$	$0,43 \cdot 10^{-4}$

* Przed dodaniem.

** Po dodaniu odczynników flotacyjnych.

ników flotacyjnych w wodach obiegowych zakładów przeróbczych jest bardzo czuła i umożliwia detekcję stężeń i ich zmian nawet w zakresie poniżej ppm ($0,04 \text{ mg/dm}^3 = 0,04 \text{ ppm}$).

Podsumowanie

Wykazano przydatność prostej metody fizykochemicznej do detekcji stężeń odczynników flotacyjnych w wodach obiegowych zakładów przeróbczych kopalni węgla kamiennego Jankowice i Knurów. Metoda ta (SPMD) polega na pomiarze prędkości pojedynczych pęcherzyków powietrza przy użyciu prostego zestawu aparaturowego, składającego się z kolumny szklanej z kapilarą, precyzyjnego zaworu regulującego podawanie powietrza z butli oraz stopera do pomiaru czasu wypływania pojedynczych pęcherzyków powietrza. Warstwa adsorpcyjna utworzona przez zaadsorbowane cząsteczki substancji powierzchniowo aktywnej na powierzchni wypływającego pęcherzyka powoduje zmniejszenie ruchliwości powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz, wskutek czego prędkość pęcherzyka zostaje wyraźnie zmniejszona. A zatem pomiar prędkości wypływających pęcherzyków powietrza pozwala na monitorowanie obecności i zmian stężenia substancji powierzchniowo aktywnej w wodach, a ponadto można wyznaczyć stężenia zanieczyszczeń wód w przeliczeniu na stężenia odczynników użytych dla kalibracji na podstawie wykonanych krzywych kalibracyjnych.

Stwierdzono, że prędkość pęcherzyków we wszystkich próbkach wód obiegowych była niższa niż w wodzie wodociągowej, czyli wody obiegowie zawierały substancje powierzchniowo aktywne – odczynniki flotacyjne. Ponadto woda obiegowa z zakładu przeróbczego kopalni Jankowice jest o wiele bardziej zanieczyszczona w stosunku do wody z kopalni Knurów. Prędkości pęcherzyków wynosiły odpowiednio $17,4 \pm 0,2$ i $28,6 \pm 0,9$ cm/s. Wyznaczono także tak zwane „stężenia równoważne zanieczyszczeń” w wodach obiegowych w oparciu o wykonane krzywe kalibracyjne, czyli zależności prędkości pojedynczych pęcherzyków od stężenia wybranego wzorca. Jako wzorce zastosowano montanol i flotanol, czyli popularne odczynniki stosowane we flotacji węgla. Stwierdzono, że stężenia odczynników flotacyjnych w wodach ZP KWK Jankowice były o ponad rząd wielkości wyższe niż w ZP KWK Knurów. Przykładowo stężenia odczynników flotacyjnych w przeliczeniu na montanol w wodach obiegowych ZP KWK Jankowice wynosiły $C_{\text{Montanol}} = 0,89 \text{ mg/dm}^3$, a w wodach z Knurów tylko $0,04 \text{ mg/dm}^3$.

Zastosowana metoda detekcji stężenia odczynników flotacyjnych w wodach obiegowych zakładów przeróbczych jest bardzo czuła i umożliwia detekcję stężeń i ich zmian nawet w zakresie poniżej ppm ($0,04 \text{ mg/dm}^3 = 0,04 \text{ ppm}$). Metoda ta jest prosta, tania w eksploatacji, szybka i nie wymaga stosowania żadnych odczynników, czyli jej zastosowanie nie wprowadza do środowiska żadnych zanieczyszczeń.

Badania przedstawione w pracy zostały wykonane dzięki finansowemu wsparciu z grantu MNiSzW Nr 3 T12A 035 30. Autorzy dziękują dr hab. B. Torze i mgr. inż. W. Borkowskiemu za pomoc w sprowadzeniu próbek wód z zakładów przeróbczych.

LITERATURA

- Adamson A.W., 1963 – Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa, s. 66–69.
- Anastasiu S., Jelescu E., 1973 – Środki powierzchniowo czynne. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, s. 11–20, 43–47.
- Brzóska K., Ceglarska-Stefańska, Małysa E., Marecka A., Orzechowska-Zięba A., 2003 – Wybrane zagadnienia z fizykochemii węgla kamiennego. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne Kraków, s. 71–84.
- Clift R., Grace J.R., Weber N.E., 1978 – Bubbles, drops and particles. Academic Press, New York, Chapter 9.
- Dukhin S.S., Kretschmar G., Miller R., 1995 – Dynamics of adsorption at liquid interfaces. Theory, Experiments, Application. Elsevier.
- Dukhin S.S., Miller R., Logio G., 1998 – Physico-chemical hydrodynamics of rising bubble, in Drop and Bubbles in Interfacial Research (D. Mobius and R. Miller Eds), Elsevier, pp. 367–433.
- Frumkin A.N., Levich V.G., 1947 – Zh. Phys. Chim., 211, p. 183
- Klässen W. I., 1966 – Flotacja węgla. Wyd. Śląsk, Katowice, s. 127.
- Krzan M., Małysa K., 2002 – Colloids Surfaces A, 207, p. 279.
- Krzan M., Lunkenheimer K., Małysa K., 2004 – Colloids Surfaces A, 250, p. 431.
- Laskowski J., 1969 – Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalni. Katowice, Wyd. Śląsk, s. 76–79.
- Levich V.G., 1962 – Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Małysa E., 2000 – Wpływ uziarnienia na wyniki flotacji węgla kamiennego. Gospodarka Sur. Mineralnymi 16 (1), s. 29–41.
- Małysa E., Ociepa Z., Oruba E., Sanak-Rydlowska S., 1981 – Ćwiczenia laboratoryjne z flotacji. AGH, s. 10–18, 78–90.
- Małysa E., Surowiak A., 2008 – A correlation between water content in froth and flotation results of hard coals. Gospodarka Sur. Mineralnymi 24 (4/1), pp. 52–61.
- Małysa K., Krasowska M., Krzan M., 2005 – Advances Coll. Interface Sci., 114–115, pp. 205–225. Prospekt firmy Hoest – 1992.
- Sam A., Gomez C.O., Finch J.A., 1996 – Intern. J. Miner. Process., 47, pp. 177–196.
- Zawała J., Świąch K., Małysa K., 2006 – Prosta i szybka metoda detekcji zanieczyszczeń organicznych w wodach. Ekologia i Technika vol. XIV, s. 58–61.
- Zawała J., Świąch K., Małysa K., 2007 – A simple physicochemical method for detection of organic contamination in water. Colloids Surfaces A, 302, pp. 293–300.

METODA MONITOROWANIA STĘŻENIA ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH W WODACH OBIEGOWYCH ZAKŁADÓW PRZERÓBczych WĘGLA PRZEZ POMIAR PRĘDKOŚCI PĘCHERZYKÓW POWIETRZA

Słowa kluczowe

Woda obiegowa, odczynnik flotacyjny, adsorpcja, prędkość pęcherzyka, stężenie zanieczyszczeń

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zawartościami odczynników flotacyjnych w różnych punktach obiegu wodno-mułowego (nadawa na flotację, filtrat i woda obiegowa) zakładów przeróbczych kopalni węgla kamiennego Jankowice i Knurów, przy zastosowaniu prostej fizykochemicznej metody detekcji obecności substancji powierzchniowo aktywnych w wodzie. Metoda ta (zwana *Simple Physicochemical Method for Detection* – SPMD) polega na pomiarze prędkości pojedynczych pęcherzyków powietrza i wykorzystuje zjawisko zmniejszania prędkości wypływających pęcherzyków gazowych w obecności związków powierzchniowo czynnych. Wykonano także pomiary wpływu stężenia odczynników flotacyjnych Montanolu i Flotanolu na prędkości

pęcherzyków powietrza i dzięki otrzymanym w ten sposób krzywym kalibracyjnym wyznaczono stężenia odczynników flotacyjnych w badanych próbkach wód obiegowych (w przeliczeniu na stężenie Montanolu oraz Flotanolu). Stwierdzono, że badane próbki wód obiegowych zawierały różne stężenia substancji powierzchniowo aktywnej. Ponadto, stężenia odczynników w wodach obiegowych ZP KWK Jankowice były o ponad rząd wielkości wyższe niż w ZP KWK Knurów – w wodach z Jankowic $C_{\text{Montanol}} = 0,89 \text{ mg/dm}^3$, a w wodach z Knurowa tylko $0,04 \text{ mg/dm}^3$.

A METHOD OF MONITORING OF FLOTATION REAGENTS CONCENTRATION IN CIRCULATING WATERS OF THE COAL PROCESSING PLANTS BY MEASUREMENTS THE AIR BUBBLES VELOCITY

Key words

Circulating water, flotation reagent, adsorption, bubble velocity, contaminants concentration

Abstract

Results of monitoring of concentrations of flotation reagents, at different points of the water circulating system (flotation feed, filtrate, circulating water) in the processing plants of the Knurów and Jankowice Coal Mines, are presented. The studies were carried out using a Simple Physicochemical Method for Detection (SPMD) of surface active substances in water. The SPMD method is based on measurements of variations of the bubble average velocity. Velocity of the rising bubbles is very sensitive to presence of surface active substances in water and decreases rapidly, at low concentrations of organic contaminants, with the solution concentration. The bubble velocity is lowered in surfactant solutions due to formation of the dynamic adsorption layer over surface of the rising bubble, which retards fluidity of its interface. When in surfactant solution the bubble surface is fully immobilized by the dynamic adsorption layer then the bubble velocity is by over 50% lower than in clean water. It was showed that the simple experimental set-up consisting of long glass tube with the capillary in bottom, air container and stop-watch enabled monitoring of variations of flotation reagent concentration in circulating waters of the coal processing plants. Precision of the SPMD method was found to be satisfactory when the time of the bubble rise over distance of 140 cm was measured 20 times and mean values were calculated. It was found that in all samples studied of the circulating waters the velocity of the rising bubbles was lower than in tap water. Moreover, values of the bubble velocity were systematically and significantly lower in the case of the samples from the water circulating system of the KWK Jankowice Processing Plant. Thus, flotation reagents were present in the circulating waters and their concentration was higher in circulating waters of the KWK Jankowice. Montanol and flotanol were chosen as the reference flotation reagents for determination concentration of the flotation reagents in the circulating waters. The dependences of the bubble rising velocity on concentration of montanol and flotanol were determined and the obtained calibration curves were used for calculation the flotation reagent concentration (expressed as equivalent concentrations of montanol and flotanol). It was found that the concentrations of the flotation reagents in circulating waters of the KWK Jankowice Processing Plant were by over order of magnitude higher than that ones in the KWK Knurów – $C_{\text{Montanol}} = 0,89 \text{ mg/dm}^3$ in samples from Jankowice, while in samples from Knurów only $0,04 \text{ mg/dm}^3$.