



Hydrofobowość węgla kamiennego z zagłębia węglowego Ostrava-Karviná

Hydrophobicity of Black Coal from Ostrava-Karviná Coal District (Czech Republic)

Lukáš KOVAL¹⁾, Miloš DURAJ²⁾, Helena RAČLAVSKÁ³⁾, Hana ŠKROBÁNKOVÁ⁴⁾, Šárka ČÍHALOVÁ⁵⁾

¹⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: lukas.koval@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 246

²⁾ Ing., Ph.D.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: milos.duraj@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 469

³⁾ Prof. Ing., CSc.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: helena.raclavska@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 365

⁴⁾ Ing., Ph.D.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: hanna.skrobankova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 483

⁵⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: sarka.cihalova@vsb.cz

Streszczenie

Właściwości hydrofobowe/hydrofilowe węgla znacząco wpływają na wartość wilgoci, która jest bardzo istotnym parametrem z punktu widzenia wykorzystania węgla do produkcji energii. Hydrofobowość została zbadana dzięki pomiarom kąta zwilżania. Dowiedziono, że w przypadku węgla kamiennego właściwości hydrofilowe wzrastają wraz ze wzrostem uwęglenia. Z drugiej strony, związek ten nie znalazł odbicia w przypadku niższego stopnia uwęglenia. Wartość kąta zwilżania jest warunkowana przez zawartość części lotnych i zawartość popiołu. Zależność kąta zwilżania od głębokości wydobywania surowca została również udowodniona. Wartość kąta zwilżania maleje wraz z głębokością.

Słowa kluczowe: kąt zwilżania, absorpcja wody, stopień uwęglenia, wityrynit

1. Wprowadzenie

Duża zawartość wody w węglu obniża wydajność procesów spalania, 20–25% ciepła uwolnionego podczas spalania jest używana na usunięcie wody (Allardice D.J. i inni, 2003). Aby zapewnić konkurencyjność węgla w stosunku do innych paliw należy rozwijać nowe technologie odwadniania/osuszania. Podstawą dla tych technologii jest zrozumienie fizycznych i chemicznych właściwości struktury węgla, która wpływa na oddziaływania pomiędzy węglem i wodą. Sorpcja wody na węglu znajduje się pod wpływem dwóch systemów: silnej interakcji między cząsteczkami wody i słabszymi wiązaniami między węglem i wodą (Charriere D. i inni, 2010).

Istnieją trzy główne rodzaje wiązań pomiędzy węglem i wodą: zaabsorbowana woda związana przez siły fizykochemiczne, woda wolna – związana przez fizyko-mechaniczne siły i chemicznie związana woda.

Summary

Hydrophobic/hydrophilic properties of coal influence significantly value of moisture which represents very important parameter from the point of utilization of coal in energy production. Hydrophobicity were studied by means of contact angle measurements. It was proved that for black coal the hydrophilic properties increase with coalification. On the contrary, this relationship was not found for coals with lower degree of coalification. The value of contact angle is influenced by content of volatile combustibles and content of ash. The dependence of contact angle on the depth of mining was also proved. The value of contact angle decreases with depth.

Keywords: Contact angle, water absorption, coal, degree of coalification, vitrinite

1. Introduction

High water content in coal decreases efficiency of combustion processes, 20–25% of heat released during combustion is used to water removal (Allardice D.J. et al. 2003). To ensure the competitiveness of coal against other fuels new technologies of dewatering/drying of coal must be developed. The background for these technologies is to understand physical and chemical properties of coal structure which affects interactions between coal and water. Water sorption on coal is influenced by two systems: strong interaction between water molecules and weaker binding between coal and water (Charriere D. et al. 2010).

There are three main types of binding between coal and water: adsorbed water bonded by physico-chemical forces, free water – bonded by physico-mechanical forces and chemically bonded water.

Zaadsorbowane molekuly wody są związane na powierzchni węgla przez mostki wodorowe z grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen, adsorpcja występuje głównie pomiędzy grupami karboksylowymi i hydroksylowymi (Nishino, 2001). Wcześniejsze badania wykazały, że izoterma adsorpcji/desorpcji węgla jest związana ze stopniem uwęglenia i rozwojem jednostek geologicznych (Sivek i inni, 2010). Obecnie te odkrycia są uzupełnione przez stwierdzenie, że te procesy są również warunkowane wieloma podstawowymi pozycjami w węglu (Charriere D. i inni, 2010).

Artykuł ma ocenić wpływ fizycznych, chemicznych i geologicznych parametrów na zwilżalność węgla kamiennego pochodzącego z zagłębia Górnego Śląska, które wywołują wilgoć a co za tym idzie, efektywność w przypadku użycia surowca do produkcji energii.

1.1. Zwilżalność węgla

Zwilżalność węgla zależy od stopnia uwęglenia i zawartości węgla (Gosiewska i inni, 2002; Orumwense F.O., 1998) jak również od kompozycji maceralowej (Kaveh i inni, 2011). Dla surowca o zawartości węgla 86–88% Orumwense F.O. i inni (1998) zmierzili kąt zwilżania równy 64° . Węgłe o wyższym stopniu uwęglenia są bardziej hydrofobowe (Dey S. 2012, Orumwense F.O. 1998).

Węgłe o niższym stopniu metamorfizmu posiadają większe ilości tlenu i grup funkcyjnych charakterze hydrofilowym (Arnold i inni, 1989; Fuerstenau i inni, 1983; Gutierrez-Rodriguez i inni, 1984, Sun 1954). Węgłe brunatne zawierają ok. 18% tlenu, którego jedna trzecia jest związana w grupach karboksylowych (Quast i Radett, 1987) jak również w grupach fenolowych i karbonylowych. Grupa karbonylowa jest złożona z atomu węgla i tlenu o podwójnym wiązaniu. Dla węgla podbitumicznych i bitumicznych prawdą jest, że kąt zwilżania wzrasta w zależności od stopnia uwęglenia (wyrażonego przez odbicie), zawartość węgla i tlenu maleje w antracycie (Arnold B.J., 1989).

Zwilżalność węgla jest warunkowana stopniem utlenienia węgla (Sokolovic i inni, 2006). Ze stopniem utlenienia węgla ilość grup karbonylowych wzrasta (Mitchell i inni, 2005). Obecność grup karbonylowych zmniejsza hydrofobowość na powierzchni węgla przez zwiększenie liczby miejsc, które tworzą wiązania wodorowe z innymi molekułami wody (Sen i inni, 2009). Wpływ zawartości tlenu i ilości grup karbonylowych występuje gdy zawartość tlenu w węglu przekracza 6% (Charriere D. i inni, 2010). Zwilżalność węgla jest również powodowana innymi czynnikami włączając w to zawartość popiołu i rozmiar cząsteczek węgla. Macerały mają charakter hydrofobowy, popiół hydrofilowy (Charriere D. i inni, 2010). Zwiększona zawartość popiołu zmniejsza jednocześnie kąt zwilżania, zwiększo-

Adsorbed molecules of water are bonded on coal surface by hydrogen bridges with functional groups containing oxygen, adsorption occur mainly between carboxyl and hydroxyl groups (Nishino, 2001). Earlier studies showed that adsorption/desorption isotherm of coal is related with the degree of coalification and development of geological units (Sivek et al. 2010). Nowadays are these findings further supplemented by the recognition, that these processes are also influenced by a number of primary positions in coal (Charriere D. et al. 2010).

Article is to assess the influence of physical, chemical and geological parameters on wettability of black coal from Upper Silesia coalfield which influenced its humidity and therefore also effectiveness of its energy use.

1.1 Coal wettability

Coal wettability depends on degree of coalification and carbon content (Gosiewska et al. 2002, Orumwense F.O., 1998) and also on maceral composition (Kaveh et al. 2011). For coal with carbon content in range 86–88% Orumwense F.O. et al. (1998) measured a contact angle of 64° . Coals with higher degree of coalification are more hydrophobic (Dey S. 2012, Orumwense F.O. 1998).

Coals with lower degree of coalification have higher amount of oxygen and functional groups which have hydrophilic character (Arnold et al. 1989, Fuerstenau et al. 1983, Gutierrez-Rodriguez et al. 1984, Sun 1954). Brown coals content about 18% of oxygen one third of which is bonded in carboxyl groups (Quast a Radett, 1987) and also phenolic and carbonyl groups. Carbonyl group is composed of a carbon atom double-bonded to an oxygen atom. For sub-bituminous and bituminous coal is true that value of contact angle increases depending on a degree of coalification (expressed by reflectance), content of carbon and oxygen decreases in antracite (Arnold B.J., 1989).

Coal wettability is influenced by degree of coal oxidation (Sokolovic et al. 2006). With the degree of coal oxidation number of carbonyl groups increases (Mitchell et al. 2005). The presence of carbonyl group decreases hydrophobicity on the surface of coal by increasing the number of position which creates hydrogen bonds with water molecules (Sen et al. 2009). Influence of oxygen content and number of carbonyl groups occurs in case when oxygen content in coal is above 6% (Charriere D. et al. 2010). Coal wettability is also influenced by other factors including ash content and size of coal particles. Macerals have hydrophobic character, ash hydrophilic (Charriere D. et al. 2010). Increased content of ash decreases contact angle value, increased size of

ny rozmiar cząsteczek powoduje wzrost kąta zwilżania (Gosiewska i inni, 2002; Ikechuks G.A., 2011).

Właściwości hydrofobowe/hydrofilowe węgla są również warunkowane ładunkiem powierzchni, który zmienia się w zależności stopnia uwęglenia. Mechanizm powstawania ładunku powierzchniowego na węglach brunatnych jest potęgowany przez obecność dużych ilości kwasowych grup funkcyjnych zawierających tlen (fenolowe, karbonylowe, karboksylowe). Wilgotność wpływa na formy występowania tych grup – odwodnione (forma tlenkowa) lub nawodnione.

1.2. Zasada pomiarów

Charakteryzacja zwilżalności powierzchni przez pomiar kąta zwilżania utworzonego przez tę powierzchnię jest atrakcyjna ze względu na łatwość z jaką ten pomiar może być wykonany (Ofori i inni, 2011). W zasadzie, kąt zwilżania kropli wody na powierzchni stałej w powietrzu jest determinowany przez równowagę mechaniczną pod wpływem trzech napięć międzyfazowych.

Związek między napięciem powierzchniowym i kątem zwilżania został odkryty przez Young'a (Ding i inni, 2009). Napięcie powierzchniowe występuje ze względu na nierówny rozkład sił na powierzchni międzyfazowej. Siły występujące w danej fazie wzajemnie się znoszą, ponieważ wpływają na cząsteczkę (molekuła, atom) równomiernie w każdym kierunku. Molekuły na powierzchni są kompensowane w tym samym działaniu, więc zachodzi wycofanie w ich własnej fazie i powstanie napięcia powierzchniowego. Kąt zwilżania (θ) występuje w międzyfazie gaz/ciecz/ciało stałe. Na formowanie się różnych kątów zwilżania wpływ mają trzy komponenty energetyczne: energia powierzchniowa fazy stałej γ_s , energia powierzchniowa cieczy γ_l i energie międzyfazowe ciała stałego i cieczy γ_{sl} . Zależność między kątem zwilżania θ a siłami międzyfazowymi jest znana dzięki równaniu Young'a:

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/a} \cos\theta_\gamma$$

gdzie:

$\gamma_{s/a}$ – napięcie powierzchniowe ciało stałe/powietrze,
 $\gamma_{s/l}$ – napięcie międzyfazowe ciało stałe/ciecz,
 $\gamma_{l/a}$ – napięcie powierzchniowe ciecz/powietrze,
 θ_γ – kąt zwilżania Young'a

Kąt zwilżania został zmierzony za pomocą metody kropli siedzącej. Kropla wody może być umieszczona na powierzchni stałej (Chau i inni, 2011). Dla zmierzenia kąta zwilżania użyto kontrolowanego w pełni komputerowo przyrządu AttensionTheta (BiolinScientific, Finlandia). Kształty kropli leżących zostały przekształcone na postać cyfrową, analizowane autonomicznie i dopasowywane numerycznie przy użyciu AttensionTheta w celu uzyskania wartości kąta zwilżania (lewa/pr-

particles causes increase of contact angle value (Gosiewska et al. 2002, Ikechuks G.A. 2011).

Hydrophobic/hydrophilic properties of coal are also affected by surface charge that changes depending on degree of coalification. Mechanism of creation of surface charge on lignites is influenced by presence of large amounts of acidic functional groups containing oxygen (phenolic, carbonyl, carboxyl groups). Humidity affects forms of occurrence of these groups – dehydrated (oxide form) or hydrated.

1.2 Principle of measurements

Characterization of surface wettability by measuring the contact angle formed by the surface of interest is attractive due to the apparent relative simplicity with which contact angle can be measured (Ofori et al. 2011). In principle, the contact angle of water drop on a solid surface in air is determined by the mechanical equilibrium under the action of three interfacial tensions.

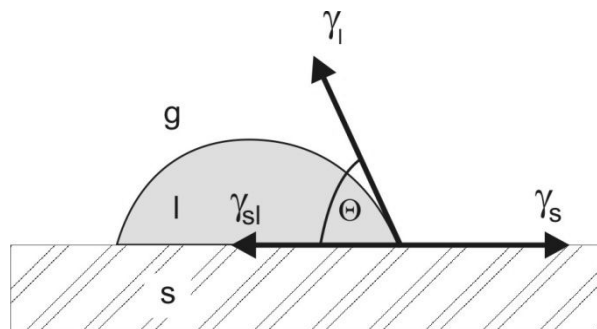
The relationship between surface tension and contact angle was first recognised by Young (Ding et al. 2009). Surface tension occurs due to uneven distribution of forces on the interface. The forces occurring within a given phase cancel each other out, because they influence particle (molecule, atom) in each direction equally. Molecules on the surface are compensated in the same forceful action, so there is a retraction in their own phase and the formation of surface tension. Contact angle (θ) occur at the interface gas/liquid/solid. On formation of different contact angle participate three energy components: surface energy of solid phase γ_s , surface energy of liquid γ_l and interfacial energies of solid and liquid phase γ_{sl} . Relationship between contact angle θ and interfacial forces is known as Young's equation:

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/a} \cos\theta_\gamma$$

where:

$\gamma_{s/a}$ – solid/air surface tension,
 $\gamma_{s/l}$ – solid/liquid interfacial tension,
 $\gamma_{l/a}$ – liquid/air surface tension,
 θ_γ – Young's contact angle

The contact angle was measured by sessile drop method. A drop of water can be placed on a solid surface (Chau et al. 2011). For measuring of contact angle fully computer controlled Attension Theta apparatus (BiolinScientific, Finland) was used. The shapes of the sessile drops were digitized, analyzed off-line and fitted numerically using Attension Theta software to obtain a contact angle values (left/right/mean). All polished black coal pellets samples were



Rys. 1
Kąt zwilżania i składniki energii powierzchniowej dla międzyfaz s/l/g

Fig. 1
Contact angle and components of surface energy for interfaces s/l/g

wa/średnia). Wszystkie wypolerowane pelety węgla kamiennego zostały poddane pomiarowi sześciokrotnie. Średnia wartość dla każdej próbki została obliczona z wykorzystaniem 6 średnich pomiarów kąta zwilżalności podanych przez program AttensionTheta.

2. Materiały i metody

2.1. Material

Próbki węgla kamiennego zostały pobrane w kopalni Paskov, szyb Staříč (Górnośląskie Zagłębie Węglowe – Sekwencja Ostrava). Sekwencja Ostrava jest podzielona od dołu do góry na cztery jednostki litostratygraficzne – warstwy Petrkovice, Hrusov, Jaklovec i Poruba. Węgiel z pokładów Ostravy charakteryzuje się umiarkowanym i silnym stopniem uwęglenia. Węgiel z Petrkovice oraz dolne warstwy z Hrusov należą, zgodnie ze stopniem uwęglenia, głównie do typów α oraz β . Zawartość V^{daf} waha się w zakresie 12% do 26%, W^a 0,5–2,5% natomiast A^d od 3% do 18%. Próbki zostały pobrane z różnych głębokości w warstwach dolnych Hrusov oraz warstwach górnych Petrkovice.

2.2. Metody

Wszystkie próbki zostały wysuszone w warunkach laboratoryjnych, a następnie rozgniatane przy użyciu kruszarki szczękowej BB 200 (Retsch, Niemcy) z zastosowaniem średnicy 0.5 mm po czym próbki były przesiewane na dziewięć rozmiarów ziaren przy użyciu analizy sitowej. Sita, które użyto do tej operacji to: 0,045, 0,063, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5 i 2 mm. Wybór ziaren został dostosowany do flotacji węgla (Fecko i inni, 2011).

Aby scharakteryzować węgiel zastosowano następujące przybliżone i ostateczne analizy: zawartość popiołu w węglu, części lotne i węgiel odgazowany, analizę elementarną i zawartość wilgoci. Metody ISO jakie użyto: ČSN ISO 562 „Węgla kamienne i koks – Oznaczenie części lotnych”, ČSN ISO 5071-1 „Węgla brunatne i lignity – Oznaczenie części lotnych w prób-

measured 6 times. Average value for each sample was calculated from 6 mean contact angle values given by attension theta software.

2. Material and methods

2.1 Material

Black coal samples were collected on Paskov mine, the shaft Staříč (Upper Silesian Coalfield – Ostrava Sequence). Ostrava Sequence is divided from bottom to the top to four lithostratigraphic units – Petrkovice, Hrusov, Jaklovec and Poruba layers. Coal from Ostrava seams have moderate to strong degree of coalification. Coal from Petrkovice and bottom Hrusov layers belongs according to a coalification mostly to α and β -metatypes. Content of V^{daf} varies in the range from 12% to 26%, W^a from 0.5% to 2.5% and A^d varies from 3% to 18%. Samples were collected from different depths in Bottom Hrusov layers and Upper Petrkovice layers.

2.2 Methods

All samples were dried under laboratory conditions and then crushed using laboratory jaw crusher BB 200 (Retsch, Germany) with jaw gap set on 0.5 mm and after crushing sieved to nine grain sizes using sieve analysis. The following sieves were used: 0.045, 0.063, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5 and 2 mm. The choice of grain size was adjust to coal flotation (Fecko et al. 2011).

To characterize coal followed proximate and ultimate analysis were used: ash content of coal, volatile matter and fixed carbon, elementary analysis and moisture content. The ISO methods were used: ČSN ISO 562 “Black Coals and Coke – Volatile matter determination”, ČSN ISO 5071-1 “Brown Coals and Lignites – Volatile matter determination in analytical

ce analitycznej”, ČSN ISO 602 „Oznaczenie zawartości popiołu”, ČSN P ISO TS/ 12902 „Paliwa stałe – Kompleksowe oznaczenie węgla, wodoru i azotu – Metody instrumentalne”. Zawartość wilgoci oznaczono za pomocą: ČSN ISO 11722 „Paliwa stałe – Węgle kamienne – Oznaczenie wody w próbce analitycznej za pomocą osuszania w atmosferze N₂”. Absorpcja wody została określona za pomocą ČSN 44 1376 „Węgle brunatne I lignity – Oznaczenie maksymalnej absorpcyjności”.

Analiza petrograficzna została wykonana przy użyciu ČSN ISO 7404-3 (441345) „Metody petrograficznej analizy węgla – Część 3: Oznaczenie grup macerałowych” i ČSN ISO 7404-2 „Metody petrograficznej analizy węgla – Część 2: Metody przygotowania próbek węglowych”.

3. Wyniki eksperymentalne

Petrografia węgla

Wyniki analizy petrograficznej węgla, współczynnika odbicia światła (średnia wartość współczynnika odbicia światła R_r) i analizy elementarnej przedstawiono w Tab. 1. Z otrzymanych pomiarów wynika, że próbki węgla z warstw Hrusov charakteryzują się niższym stopniem uwęglenia, zawartością wityrinitu, tlenu oraz wyższą zawartością popiołu niż w przypadku próbek z Petrkovice.

sample”, ČSN ISO 602 “Ash content determination”, ČSN P ISO TS/ 12902 “Solid fuels – Complex determination of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods”. Moisture content was determined by: ČSN ISO 11722 “Solid fuels – Black coals – Determination of water in analytical sample using drying in N₂ atmosphere”. Water absorption was determined using ČSN 44 1376 “Brown coals and lignite – Determination of maximal absorptivity”.

Petrographical analysis was done using ČSN ISO 7404-3 (441345) “Methods of petrographical analysis of coal – Part 3: Determination method of maceral groups” and using ČSN ISO 7404-2 “Petrographical coal analysis methods – Part 2: Methods of coal samples preparation”.

3. Experimental results

3.1 Petrography of coal

The results of petrography analysis of coal, light reflectance (mean value of reflectance R_r) and elementary analysis are shown in Table 1. From results shown in table 1 is obvious that samples of coal from Hrusov layers have lower degree of coalification, vitrinite content and also oxygen content and higher ash content than samples from Upper Petrkovice layers.

Tabela 1
Petrograficzna analiza węgla, współczynnik odbicia (R_r)
i skład pierwiastkowy

Próbka Sample	R _r	Wityrinit Vitrinite	Inertynit Inertinite	Liptynit Liptinite	C	H	N	S	O	Popiół Ash
1215340	1,350	65,4	34,3	0,3	81,76	4,37	1,34	0,060	1,12	12,45
1125445	1,402	68,7	29,9	1,4	86,26	5,19	1,40	0,012	0,61	7,12
1125447	1,402	65,0	34,3	0,7	87,22	5,00	1,38	0,035	1,19	6,35
1124440	1,418	64,3	35,2	0,5	84,34	4,41	1,28	0,052	3,64	9,90
<i>Średnia Average</i>	<i>1,393</i>	<i>65,8</i>	<i>33,4</i>	<i>0,7</i>	<i>84,90</i>	<i>4,75</i>	<i>1,35</i>	<i>0,040</i>	<i>1,64</i>	<i>8,95</i>
0595342	1,509	67,5	32,2	0,3	86,41	4,67	1,29	0,071	2,10	7,55
063606	1,512	65,0	34,0	1,0	82,98	4,66	1,34	0,028	1,43	10,99
084273	1,591	70,0	29,8	0,2	84,61	4,49	1,40	0,084	3,56	9,40
0635350	1,655	68,6	31,6	0	87,86	4,62	1,23	0,076	2,56	6,20
0805251	1,664	68,0	32,0	0	87,88	4,23	1,48	0,052	1,96	4,35
0745357	1,772	70,3	29,7	0	88,82	4,20	1,39	0,063	0,94	5,52
<i>Średnia Average</i>	<i>1,62</i>	<i>68,2</i>	<i>31,5</i>	<i>0,25</i>	<i>86,77</i>	<i>4,48</i>	<i>1,36</i>	<i>0,062</i>	<i>2,09</i>	<i>7,33</i>

Uwagi:
pola szare – dolne warstwy Hrušov,
pola białe – górne warstwy Petrkovice

Notes:
grey fields – Lower Hrusov layers,
white fields – Upper Petrkovice layers

Wzrastająca zawartość popiołu determinowała charakter hydrofilowy, co spowodowane jest hydrofilowym charakterem popiołu (Rys. 2). Granicą między charakterem hydrofilowym i hydrofobowym próbki jest kąt 90° . Hydrofobowe „niezwilżalne” materiały odpychają wodę.

Krople nie wsiąkają w takie materiały i pozostają w formie sferycznej. Wyższa hydrofobowość materiałów wyrażona jest przez wyższą wartość kąta zwilżania pomiędzy powierzchnią stałą i kroplą, zatem kropla przypomina sferę.

Zależność jest ważny w stosunkowo wąskim zakresie koncentracji popiołu. Wartość kąta zwilżania jest warunkowana przez koncentrację części lotnych. Hydrofilowy charakter węgla jest wzrastający wraz ze wzrostem części lotnych i stopnia uwęglenia (współczynnik odbicia). Podobny model występuje pomiędzy kątem zwilżania a zawartością wityrinitu w próbce. Zależności liniowe są statystycznie znaczące, ponieważ wartości krytyczne współczynnika korelacji dla 10 próbek ($r = 0,80$) występują tutaj na poziomie istotności równym 0,005. Otrzymane wyniki zgadzają się z tymi uzyskanymi przez Arnolda i innych (1989).

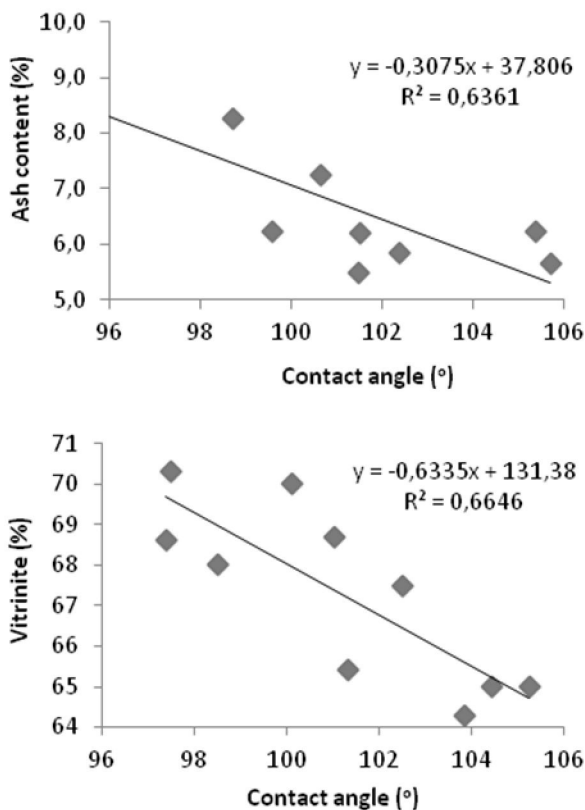
W dalszych badaniach kąta zwilżania przeanalizowano wpływ rozmiaru ziaren na charakter hydrofo-

Increasing ash content of coal determined higher hydrophilic character, what is caused due to hydrophilic character of ash (Fig. 2). Limits between hydrophilic and hydrophobic character of sample is 90° . Hydrophobic „nonwettable” materials repels water.

Droplets does not soak into them, they remain in spherical form. The higher hydrophobicity of material is expressed by higher value of contact angle between solid surface and drop and therefore drop looks more like sphere.

The relationship is valid in a relatively narrow range of ash concentration. Value of contact angle is influenced by volatile matter concentration. Hydrophilic character of coal is increasing with the increase of volatile matter and with the degree of coalification (reflectance). Similar pattern occur between contact angle and the content of vitrinite in the sample. The linear relationships are statistically significant because condition of critical values of the correlation coefficient for 10 samples ($r = 0.80$) is met with significance level 0.005. Results are in good agreement with conclusions reported by Arnold et al. (1989).

In further research of contact angle the influence of grain size on hydrophobic/hydrophilic character of



Rys. 2
Zależność pomiędzy kątem zwilżania a zawartością popiołu, współczynnikiem odbicia, częściami lotnymi wityrinitu

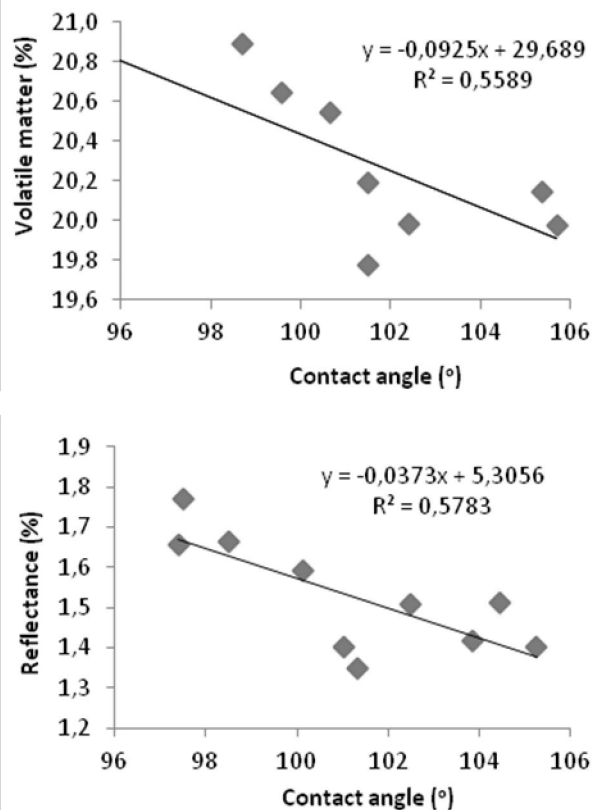


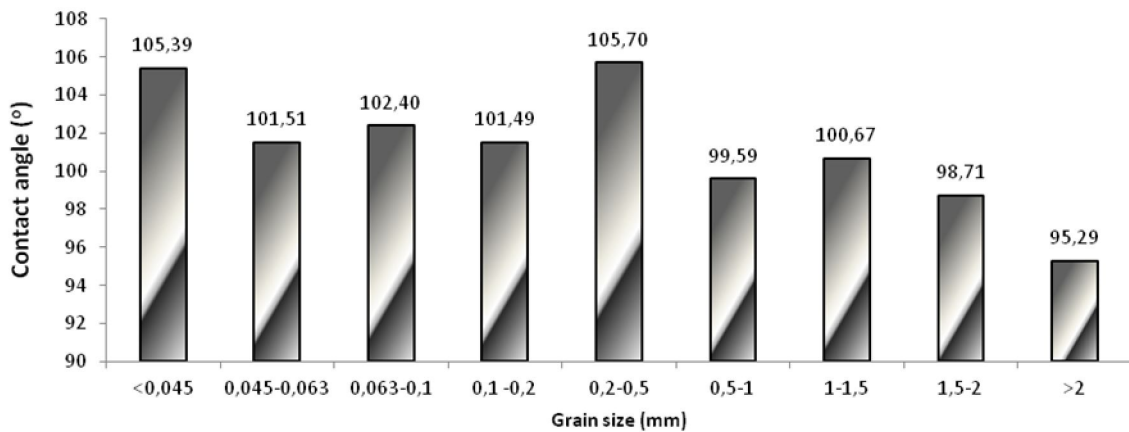
Fig. 2.
Relationship between contact angle and ash content, reflectance, vitrinite and volatile matter

bowy/hydrofilowy węgla. Dziesięć próbek zostało podzielonych na 9 rozmiarów, dla każdego rozmiaru zmierzono kąt zwilżania (6 powtórzeń dla każdej próbki). Z otrzymanych wartości oszacowano średnią wartość dla każdego rozmiaru ziarna (Rys. 3). Rozmiar ziaren poniżej 0,5 mm posiada większy kąt zwilżania ($>100^\circ$), ziarna poniżej 0,5 mm wykazywały niższą wartość kąta zwilżania poniżej 100° . Silniejszy charakter hydrofilowy w przypadku rozmiaru ziaren powyżej 0,5 mm warunkowany jest przez wyższą zawartość części lotnych. Zawartość części lotnych w ziarnie o rozmiarze poniżej 0,5 wynosi mniej niż 20%, w ziarnie powyżej 0,5 mm ta zawartość wynosi więcej niż 20% (Rys. 4).

Wartość kąta zwilżania zależy od głębokości na której znajduje się wydobywany węgiel. Wartość kąta zwilżania malała wraz ze wzrostem głębokości wydobycia (Rys. 5). Zależność pomiędzy głębokością wydobycia i kątem zwilżania została określona dla

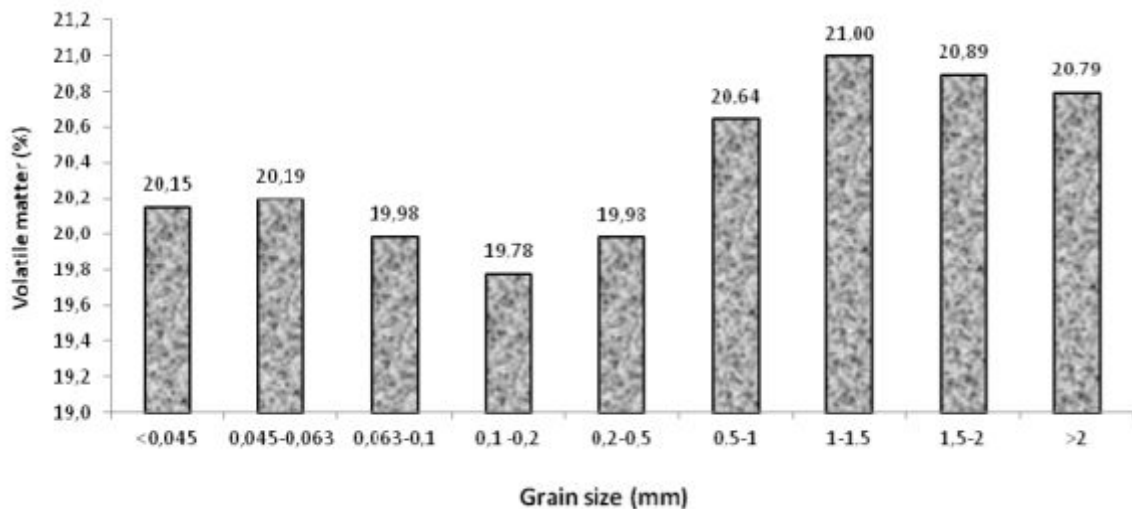
coal was studied. All 10 samples were divided to 9 grain sizes, and for each grain size contact angle was measured (6 repeating for each sample). From measured values average value for individual grain size was determined (Fig. 3). The grain size below 0.5 mm have higher value of contact angle ($>100^\circ$), the grain size above 0.5 mm have value below 100° . Stronger hydrophilic character in grain size above 0.5 mm is influenced by higher content of volatile matter. Below 20% is content of volatile matter in the grain size below 0.5 mm, in the grain size above 0.5 mm it is more than 20% (Fig. 4).

The value of contact angle depends on the depth of exploited coal seams. The value of contact angle decreased with increasing depth of exploitation (Fig. 5). The relationship between the depth and contact angle was determined for average value of



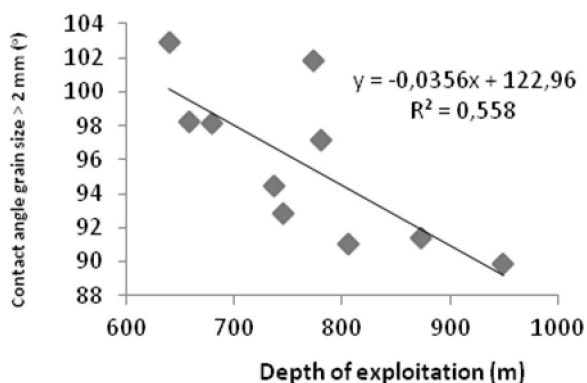
Rys. 3
Wartość kąta zwilżania dla poszczególnych wielkości ziaren

Fig. 3.
Contact angle values in individual grain sizes



Rys. 4
Części lotne dla poszczególnych wielkości ziaren

Fig. 4.
Volatile matter in individual grain size



Rys. 5
Zależność między kątem zwilżania a głębokością pokładów węgla

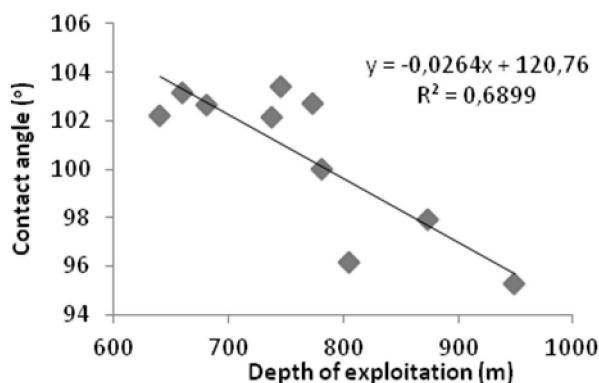


Fig. 5.
Relationship between contact angle and depth of coal seams

średniej wartości kąta zwilżania obliczonej dla każdej wielkości ziarna oraz dla ziarna wielkości powyżej 2 mm. Zależność między średnią wartością kąta zwilżania i głębokości wydobywania ma wyższy współczynnik korelacji ($r = 0,83$) w porównaniu z wartością otrzymaną dla ziarna powyżej 2 mm ($r = 0,74$).

3.2. Zwilżalność węgla

Można rozróżnić trzy rodzaje wilgoci w węglu: powierzchniowa lub wolna woda znajdująca się na powierzchni cząsteczek węgla, woda nieodłączna lub kapilarna, która jest zaabsorbowana w strukturze kapilarnej pojedynczych cząsteczek węgla, oraz woda chemiczna znajdująca się w wiązaniach chemicznych z węglem. Podczas gdy wilgoć powierzchniowa zależy od kształtu i rozmiaru powierzchni, węgiel będący materiałem porowatym zawiera wilgoć w submikroskopowych porach. Absorpcja wody w węglu zależy od stopnia uwęglenia oraz kompozycji petrograficznej. Inertynit wiąże mniej wody niż wityrnyit oraz wykazuje mniejszą mikroporowatość (Unworth i inni, 1989).

Technologicznie ważnym czynnikiem jest zmiana w zawartości wilgoci w węglu po przeróbce mineralnej. Hatt (2004) wykazał, że surowy węgiel o zawartości popiołu 27,7% zawiera również 3% wilgoci, ale przeróbka mineralna prowadzi do sytuacji, gdzie zawartość popiołu spada do 17,6%, a koncentracja wilgoci wzrasta do 9,47%.

Dla testów absorpcji woda-węgiel pobrano dwie próbki z niższych warstw Hrusov o takiej samej kompozycji maceralowej (zawartość inertynitu równa 34,3%). Różnica między próbkami polegała na stopniu uwęglenia i zawartości popiołu (Tab. 1.). Wyniki pomiaru absorpcji woda-węgiel odnoszące się do ČSN 44 1376 przedstawiono na Rys. 6. Absorpcja wody w próbce 1215340 jest ok. 1% wyższa niż w próbce 1125447. Obie próbki pokazały zależność między absorpcją wody

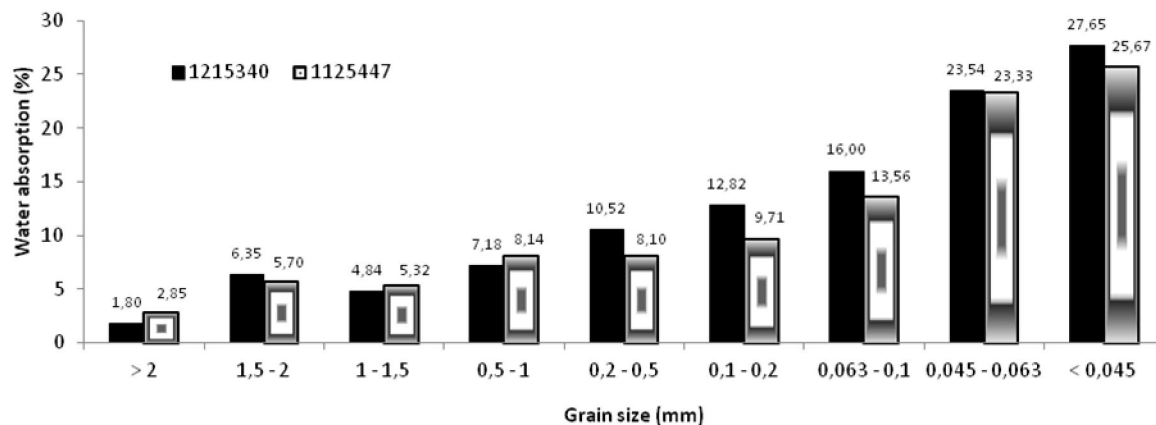
contact angle calculated from individual grain size and besides it for grain size larger than 2 mm. The dependence between average value of contact angle and the depth has higher statistical significance ($r = 0.83$) in comparison with that for grain size larger than 2 mm ($r = 0.74$).

3.2. Wettability of coal

Three types of moisture can be distinguished in coal, namely: surface or free water which lies on the surface of the coal particles, inherent or capillary water which is absorbed into the capillary structure of individual coal particles and chemical water which is chemically bound with the coal. While the surface moisture of a solid depends on the shape and the extent of the external surface, coal being a porous material contains moisture in its sub-microscopic pores. Water absorption in coal depends on degree of coalification and also on its petrographic composition. Inertinite bound less water than vitrinite and shows lower microporosity also (Unworth et al. 1989).

Technologically significant factor is the change in moisture content in coal after mineral processing. Hatt (2004) showed that raw coal with ash content of 27.7% contains 3% of moisture, but mineral processing leads to reduction of ash content in coal to 17.6%, but the moisture content increases to 9.47%.

For water-coal absorption tests two samples from Lower Hrusov layers with the same maceral composition were selected (inertinite content of 34.3%). The difference between samples was in degree of coalification and ash content (table 1). Results of water-coal absorption test according to ČSN 44 1376 are in Fig. 6. Absorption of water in sample 1215340 is approximately 1% higher than of sample 1125447. Both samples shown the relationship between water



Rys. 6
Określanie absorpcji wody
dla poszczególnych wielkości ziaren

Fig. 6.
Determination of water absorption
for individual grain sizes

a rozmiarem ziaren. Absorpcja w ziarnach o rozmiarze mniejszym niż 0,045 mm w próbce 1215340 jest ok. 15 razy większa niż w przypadku ziaren wielkości powyżej 2 mm, próbka 1125447 wykazuje mniejsze różnice w tych samych frakcjach (9 razy).

Próbka 1215340 zawiera podwójną ilość popiołu w porównaniu do próbki 1125447. Dla oceny zależności absorpcji i właściwości hydrofobowych zmierzono kąt zwilżania w przypadku każdego rozmiaru ziaren. Obie próbki nie miały statystycznie znaczącej zależności między kątem zwilżania a absorpcją wody. Absorpcja wilgoci warunkowana jest przede wszystkim przez rozmiar obszaru powierzchniowego, który wzrasta w odniesieniu do rozmiaru cząsteczek.

4. Wnioski

W przeciwieństwie do węgla o niższej wartości uwęglenia (węgiel brunatny, lignit) dowiedziono, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla kamiennego jego hydrofobowość jest redukowana. Statystycznie znaczący związek między kątem zwilżania i zawartością części lotnych oraz popiołu został wyznaczony. Części lotne i popiół mają bardziej hydrofilowy charakter niż węgiel odgazowany. Zależność pomiędzy absorpcją wody i kątem zwilżania nie została oznaczona. Absorpcja w badanych próbkach była warunkowana jedynie przez rozmiar cząsteczek (obszar powierzchniowy).

Podziękowania

Artykuł był wspierany przez project OpVaVpi, „Instytut Czystych Technologii dla Górnictwa i Wykorzystania Surowców dla Potrzeb Energetycznych” CZ.1.05/2.1.00/03.0082.

absorption and grain size. Absorption in grain size below 0.045 mm of sample 1215340 is approximately 15 times higher than in grain size above 2 mm, sample 1125447 shows smaller differences in same fractions (9 times).

Sample 1215340 contains approximately double amount of ash comparing to sample 1125447. For assessment of dependence of absorption and hydrophobic properties contact angle was measured in each individual grain size. Both samples have not statistically significant dependence between contact angle value and water absorption. Absorption of moisture is influenced primarily by size of specific surface area which increases according to decreasing of particle size.

4. Conclusion

In contrast to coal with a lower degree of coalification (brown coal, lignite) has been shown that with increasing degree of coalification of black coal its hydrophobicity is reduced. Statistically significant relationship between the contact angle and the content of volatile matter and ash was determined. Volatile matter and ash have more hydrophilic character than fixed carbon in coal. Dependence between water absorption and contact angle was not determined. Absorption of examined samples was affected only by the size of particles (surface area).

Acknowledgements

Article was supported by project OpVaVpi „Institute of Clean Technologies for Mining and Utilization of Raw Materials for Energy Use” CZ.1.05/2.1.00/03.0082.

Literatura – References

1. Allardice D.J., Clemow L.M., Jackson W.RE., Marshall M., Sakurovs R. (2003): *The characterisation of different forms in low rank coals and some hydrothermally dried products. Fuel*, 82, 661-667
2. Arnold B.J., Aplan F.F. (1989): *The hydrophobicity of coal macerals. Fuel*, 68, 651-658
3. Dey S. (2012): *Enhancement in hydrophobicity of low rank coal by surfactants — A critical overview. Fuel Processing Technology*, 94, 151 – 158.
4. Ding L.P., Firth B., O'Brien G., McNally C., Nguyen A.V. (2009): *Investigation of bituminous coal hydrophobicity and its influence on flotation. Energy*. 23, 5536-5543.
5. Fečko P., Hlavatá M., Podešvová M., Mucha N., Király A., (2011): *New flotation agents on a slurry sample from Darkov Mine. Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, No 1(27), p. 27–
6. Fuerstenau D.W., Rosenbaum J.M., Laskowski J.S. (1983): *Effect of surface functional groups in the floatability of coal, Colloids and Surfaces*, 8, 153–174.
7. Gosiewska A., Drelich J., Laskowski J. S., Pawlik M. (2002): *Mineral matter distribution on coal surface and its effect on coal wettability. Journal of Colloid and Interface Science*, 247, 107–116.
8. Gutierrez-Rodriguez J.A., Aplan F.F. (1984): *The effect of oxygen on the hydrophobicity and floatability of coal, Colloids and Surfaces*, 12, 27–51.
9. Hatt R. (2004): *Washed coal from a utilization perspective. 21st Annual International Pittsburgh Coal Conference (PCC), 13-17 September 2004, Osaka, Japan.*
10. Charriere D., Behra P. (2010): *Water sorption on coals. Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 460-467.
11. Chau T.T., Bruckard W.J., Koh P.T.L., Nguyen A.V. (2009): *A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. Advances in Colloid and Interface Science*. 150, 106-115.
12. Ikechuku G.A. (2011): *The effects of particle size on the wettability of Akwuke coal using continuous flow technique. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2011 Vol II WCECS 2011, October 19-21, 2011, San Francisco, USA*
13. Kaveh N.S., Rudolph E.S.J, Wolf K.H.A.a, Seyed Nezameddin Ashrafizadeh S.N. (2011): *Wettability determination by contact angle measurements: hvbB coal–water system with injection of synthetic flue gas and CO₂. Journal of Colloid and Interface Science*. 364, 237–247.
14. Mitchell G.D., Davis A., Chander S. (2005): *Surface properties of photo-oxidized bituminous vitrains. International Journal of Coal Geology*. 62,33– 47.
15. Ofori P., Firth B., O'Brien G., McNally C., Nguyen A.V. (2011): *Assessing the hydrophobicity of petrographically heterogeneous coal surfaces. Energy*. 24, 5965-5971.
16. Orumwense F.O. (1998): *Estimation of the wettability of coal from contact angles using coagulants and flocculants. Fuel*, 77, 1107-1111.
17. Sen R., Srivastava S.K., Singh M.M. (2009): *Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: a survey. Indian Journal of Chemical Technology*, 103–135.
18. Sivek M., Jirásek J., Sedláčková L., Čáslavský M. (2010): *Variation of the moisture content of the bituminous coal with depth: A case study from the Czech part of the Upper Silesian Coal Basin. International Journal of Geology*.
19. Sokolovic J., Stanojlovic R., Markovic Z. (2006): *Effect of oxidation on flotation and electrokinetic properties of coal. Journal of Mining and Metallurgy*, 42 A, 69–81.
20. Sun S.C. (1954): *Hypothesis for different floatabilities of coals, carbons and hydrocarbon minerals, Transactions of AIME* 199, 344–355.
21. Quast K.B., Readett D.J. (1988): *The surface chemistry of low rank coals, Advances in Colloids and Interface Science*, 27, 169–187.
22. Unsworth J.F., Fowler C.S., Jones L.F. (1989): *Moisture in coal, 2. Maceral effects on pore structure. Fuel*, 68, 18-26.