



Zależność zawartości ziaren hydrofilowych od zapozielenia drobno uziarnionych węgla

The relationship between the share of hydrophilic particles and the ash content in fine coals

Marek LENARTOWICZ¹⁾

¹⁾ Dr inż., KOMAG – Centrum Mechanizacji Górnictwa, Zakład Systemów Przeróbczych; ul. Pszczyńska 37, 44-101 Gliwice; tel.: 032 237 44 71, fax: 032 231 08 43, e-mail: mlenartowicz@komag.eu

RECENZENCI: Prof. dr hab. inż. Andrzej Ślęczka; Prof. dr hab. inż. Wiesław BLASCHKE

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości ziaren hydrofilowych w produktach uzyskanych w wyniku opróbowania maszyn flotacyjnych typu IZ – 12 wzbogacających węgle o różnym stopniu uwęglenia. Stwierdzono, że istnieje zależność między zawartością ziaren hydrofilowych a zawartością popiołu w zbiorze bardzo drobnych ziaren węglowych. Zależność ta może być przydatna podczas analizy pracy maszyn flotacyjnych. Ponadto równania regresji $100 - \Gamma = f(A^a)$ opisujące zależność zawartości ziaren hydrofilowych od zawartości popiołu umożliwiają wyznaczenie zawartości ziaren hydrofilowych w grupie ziaren przy znanej zawartości popiołu w tej grupie.

Summary

The results of determination of hydrophilic particles share in products obtained during IZ-12 flotation machines sampling, which beneficiate coals of different coalification, were presented in the paper. It was found that there is a relationship between the share of hydrophilic particles and the ash content in very fine coals. This relationship can be useful during the analysis of operation of flotation machines. Moreover, regression equations describing the relationship between the share of hydrophilic particles and the ash content ($100 - \Gamma = f(A^a)$), enable to determine the share of hydrophilic particles in a set of coal particles when ash content in this set is known.

Wstęp

W górnictwie węgla kamiennego w wyniku mechanizacji i koncentracji wydobycia, powstają znaczne ilości ziaren poniżej 1 mm (do około 30%). Jedną z podstawowych metod którą stosuje się do wzbogacania bardzo drobnych ziaren jest flotacja. W procesie flotacji wykorzystuje się różnice we właściwościach powierzchniowych ziaren węglowych i mineralnych, a szczególnie różnicę w hydrofobowości powierzchni tych ziaren. Miarą hydrofobowości ziaren może być napięcie powierzchniowe zwilżania które charakteryzuje się między innymi za pomocą metody frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (FFP, film flotation) [Fuerstenau i in. 1991; Diao, Fuerstenau 1991], która umożliwia ilościową charakterystykę powierzchni niskoenergetycznych ciał stałych oraz określenie niejednorodności energetycznej w zbiorze danych ziaren ciała stałego.

W wcześniejszych pracach wykazano ścisły związek między aktywnością flotacyjną węgla a wartościami jego krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania [Sablik, Wierzchowski 1994]. W pracy Lenartowicza i Sablika [Lenartowicz, Sablik 2001] wykazano, że występuje zależność między aktywnością flotacyjną węgla oznaczoną metodą Della a napięciem powierzchniowym zwilżania wyznaczonym metodą FFP. Wzrostowi napięcia powierzchniowego

Introduction

Significant amount of particles of a size smaller than 1 mm (up to about 30%) is produced in hard coal mining industry as a result of mechanization and concentration of mining. Flotation technology is one of the basic methods used for washing very fine particles. Flotation uses the difference in surface properties of coal and mineral particles, especially the difference of their hydrophobicity. The surface tension of wetting is characterized, among others by the film flotation method [Fuerstenau et al., 1991; Diao, Fuerstenau 1991] enables the quantitative characteristics of low energy surfaces of solids and the determination of energetic nonhomogeneity in a given set of solid particles, can be a measure of hydrophobicity.

Close relationship between coal flotation activity and its critical surface tension of wetting [Sablik, Wierzchowski, 1994] was found in previous research work. In the work [Lenartowicz, Sablik 2001] it was found that there is a relationship between coal flotation activities, determined by Dell method, and the surface tension of wetting, determined by film flotation method. Reduction of coal flotation activity is accompanied by increase of surface tension of wetting. Amount of contact angle of coal surface greater than zero is a condition of coal flotation

zwilżania towarzyszy zmniejszanie się aktywności flotacyjnej węgla. Warunkiem aktywności flotacyjnej węgla jest większa od zera wartość granicznego kąta zwilżania jego powierzchni. W pracy Sablika [Sablik 2003] wykazano, że kąt graniczny zwilżania powierzchni węgla osiąga wartość zero, kiedy napięcie powierzchniowe zwilżania osiąga wartość $\gamma_{c(\theta=0)} = 57,87 \text{ mJ/m}^2$. Ziarna węgla, których napięcie powierzchniowe zwilżania jest większe od liczby $57,87 \text{ mJ/m}^2$ są całkowicie hydrofilowe i nie wykazują aktywności flotacyjnej.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono zależność zawartości ziaren hydrofilowych od zawartości popiołu w zbiorze bardzo drobnych ziaren węglowych o różnym stopniu uwęglenia.

Materiał do badań

Materiał do badań stanowił węgiel kamienny o różnym stopniu zmetamorfizowania. Zawartość węgla pierwiastkowego C^{daf} w badanych węglach wynosiła odpowiednio 80,50; 82,20; 85,10 i 86,90%. Próbkę węgla pobierano w postaci zawiesin nadawy do procesu flotacji oraz produktów wzbogacania, które pobierano w następujących po sobie przedziałach roboczych przemysłowej maszyny flotacyjnej IZ – 12 [Lenartowicz, Sablik 2006].

Metodyka badań

Procentowy udział ziaren hydrofilowych w poszczególnych próbkach wyznaczano graficznie wykorzystując krzywe prawdopodobieństwa rozkładu napięcia powierzchniowego zwilżania ziaren uzyskane na podstawie wyników badań metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej [Fuerstenau i in. 1991; Diao, Fuerstenau 1991] oraz wartość napięcia powierzchniowego zerowego kąta zwilżania $\gamma_{c(\theta=0)}$ [Sablik 2003]. Sposób wyznaczenia udziału ziaren hydrofilowych został opisany we wcześniejszych pracach [Sablik 2005; Lenartowicz, Sablik 2006].

Przykład wyznaczania zawartości ziaren hydrofilowych ($\gamma_{c(\theta=0)} > 57,87 \text{ mJ/m}^2$) pokazano na rys. 1 (węgiel o $C^{\text{daf}} = 77,46\%$) [Sablik 2005].

Punkt przecięcia się odciętej $\gamma_{c(\theta=0)} = 57,87 \text{ mJ/m}^2$ z krzywą rozkładu napięcia powierzchniowego zwilżania ziaren rzutowany na oś zawartości frakcji liofobowej określa zawartość ziaren hydrofilowych.

Wyniki badań

W tabeli 1 zestawiono zawartość popiołu i udział ziaren hydrofilowych w poszczególnych produktach. Na rysunkach 2 do 5 przedstawiono wykres zależności $100 - \Gamma = f(A^a)$ dla węgla gazowo-płomiennego typu 32.1, gazowego typu 33, gazowo-koksowego typu 34.2 i ortokoksowego typu 35.1.

activity. In [Sablik, 2003] it was found that contact angle of coal surface is zero when the surface tension of wetting reaches $\gamma_{c(\theta=0)} = 57.87 \text{ mJ/m}^2$. Coal particles whose surface tension of wetting is greater than 57.87 mJ/m^2 are completely hydrophilic and have no flotation activity.

The relationship between the share of hydrophilic particles and the ash content in a set of very fine coal particles of different degree of coalification was presented in the paper.

Material for testing

Hard coal with different degree of metamorphization was a material for testing. Carbon content C^{daf} in tested coals was respectively 80,50; 82,20; 85,10 and 86,90 per cent. Coal samples were taken as coal suspension in a feed to the flotation process and as washing products, which were taken during consecutive operational periods of IZ-12 flotation machine [Lenartowicz, Sablik 2006].

Testing methodology

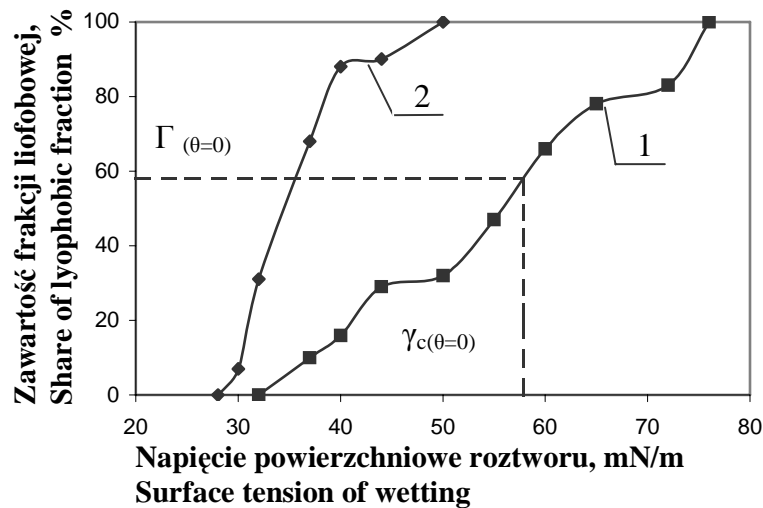
The percent share of hydrophilic particles in each sample was determined graphically using probability curves of surface tension of wetting obtained on the basis of the results gained by the film flotation method [Fuerstenau et al. 1991; Diao, Fuerstenau 1991] as well as surface tension of wetting of zero contact angle $\gamma_{c(\theta=0)}$ [Sablik 2003]. The method of determination of hydrophilic particles was previously described in earlier publications [Sablik 2005; Lenartowicz, Sablik 2006].

The example of determination of share of hydrophilic particles ($\gamma_{c(\theta=0)} > 57.87 \text{ mJ/m}^2$) was presented in Fig. 1. (coal with $C^{\text{daf}} = 77.46\%$) [Sablik 2005].

The Intersection point of abscissa $\gamma_{c(\theta=0)} = 57.87 \text{ mJ/m}^2$ with the distribution curve of surface tension of wetting of particles projected on axle of lyophobic fraction content, determines the share of hydrophilic particles.

Test results

The ash content and share of hydrophilic particles in each product was given in Table 1. In figures from 2 to 5 diagrams of relationship $100 - \Gamma = f(A^a)$ for gas-flame coal of 32.1 type, gas coal of 33 type, gas-coking coal of 34.2 type and ortho-coking coal of 35.1 type were given.



Rys. 1
 Dystrybuanty rozkładu napięcia powierzchniowego zwilżania ziaren węgla o małym stopniu uwęglenia nie pokrytych (krzywa 1) i pokrytych odczynnikiem apolarnym (krzywa 2); zaznaczono udział ziaren (ok. 42%), których wartość granicznego kąta zwilżania wynosi zero stopni

Fig. 1
 Distribution function of surface tension of wetting for not covered coal particles with low degree of coalification (curve 1) and covered with non-polar agent (curve 2); share of particles having contact angle equals zero (about 42%) was marked

Dla węgla gazowo-płomiennego ($C^{\text{daf}} = 80,50\%$, rys. 2) równanie regresji krzywej, dla której współczynnik korelacji wynosi 0,98 jest równaniem wykładniczym, zapisać można:

For gas-flame coal ($C^{\text{daf}} = 80.50\%$, Fig. 2), the regression equation of the curve, for which correlation coefficient amounts to 0.98, is an exponential equation and can be expressed in the following way:

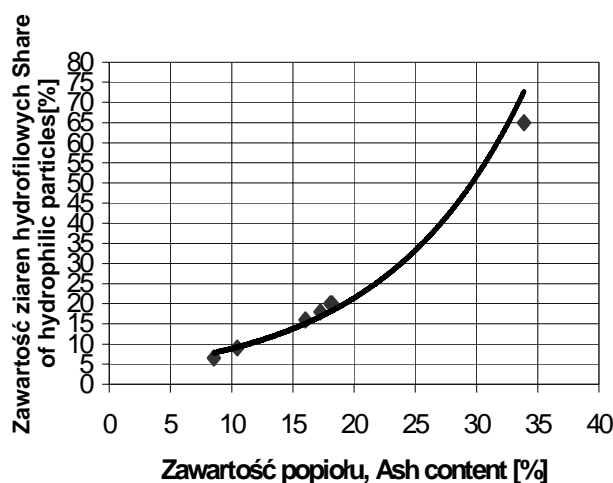
$$100 - \Gamma = 3,6713 \exp 0,0882A^a \quad (1)$$

gdzie:

- 100 - Γ - zawartość ziaren hydrofilowych,
- A^a - zawartość popiołu.
- Γ - zawartość ziaren hydrofobowych .

where:

- 100 - Γ - the share of hydrophilic particles
- A^a - the ash content.
- Γ - the share of hydrophobic particles.



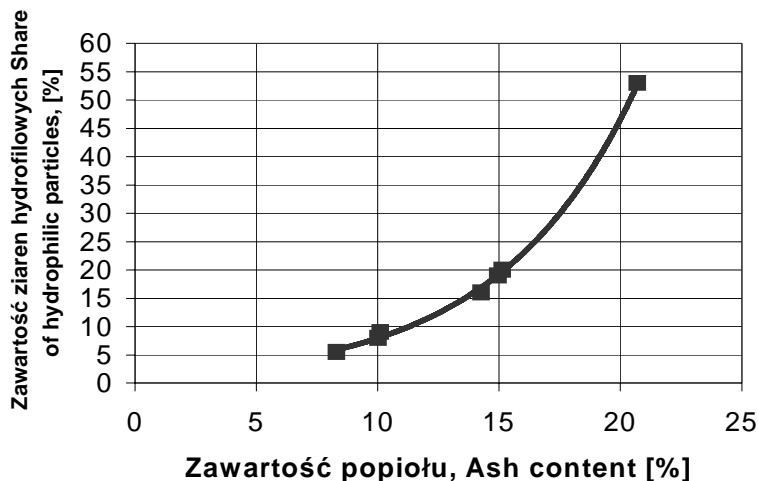
Rys. 2
 Zależność zawartości ziaren hydrofilowych w produktach wzbogacania węgla gazowo - płomiennego typu 32.1 od zawartości popiołu

Fig. 2
 The relationship between the share of hydrophilic particles in washing products of gas - flame coal of 32.1 type and the ash content

W przypadku węgla gazowego typu 33 (rys. 3) równanie regresji krzywej, dla której współczynnik korelacji wynosi 0,94 jest równaniem wykładniczym, zapisać można:

$$100 - \Gamma = 1,3563 \exp 0,1769A^a \quad (2)$$

In the case of gas coal of 33 type (Fig. 3) the regression equation, for which correlation coefficient amounts to 0.94, is an exponential equation and can be expressed in the following way:



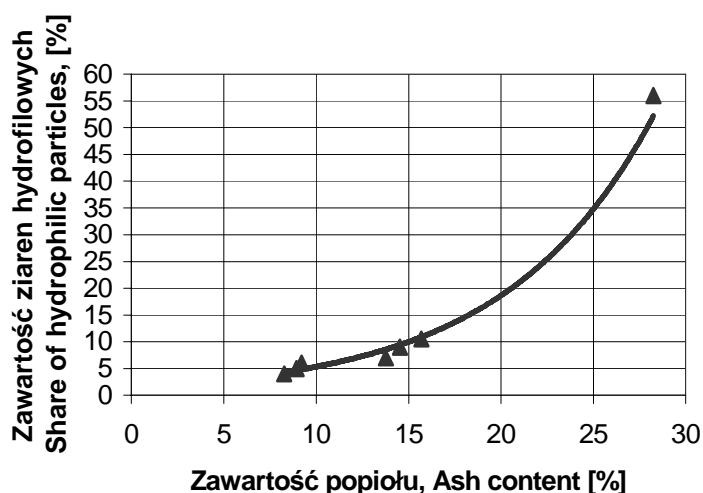
Rys. 3
Zależność zawartości ziaren hydrofilowych w produktach wzbogacania węgla gazowego typu 33 od zawartości popiołu

Fig. 3
The relationship between the share of hydrophilic particles in washing products of gas coal of 32.1 type and the ash content

Na rysunku 4 przedstawiono wykres zależności $100 - \Gamma = f(A^a)$ dla węgla gazowo-kokowego typu 34.2. Równanie regresji krzywej, dla której współczynnik korelacji wynosi 0,94 jest równaniem wykładniczym, zapisać można:

$$100 - \Gamma = 1,5309 \exp 0,1249A^a \quad (3)$$

The diagram of relationship $100 - \Gamma = f(A^a)$ for gas-coking coal of type 34.2 was presented in Fig. 4. The regression equation for w correlation coefficient amounts to 0.94, is an exponential equation and can be expressed in the following way:



Rys. 4
Zależność zawartości ziaren hydrofilowych w produktach wzbogacania węgla gazowo-kokowego typu 34.2 od zawartości popiołu.

Fig. 4
The relationship between share of hydrophilic particles in washing products of gas-coking coal of 34.2 type and the ash content

Tablica 1
Wyniki badań

Table 1
Test results

| Zawartość węgla Coal content Cdaf, [%] | Produkt Product | Zawartość popiołu Ash content Aa [%] | Udział ziaren hydrofilowych Share of hydrophilic particles [%] |
|--|-------------------------------------|--|--|
| 80,50 | Nadawa Feed | 33,87 | 65 |
| | Koncentrat I Concentrate I | 8,55 | 6,6 |
| | Koncentrat II Concentrate II | 10,47 | 9 |
| | Koncentrat III Concentrate III | 16,02 | 16 |
| | Koncentrat IV Concentrate IV | 17,25 | 18 |
| | Koncentrat V Concentrate V | 18,06 | 20 |
| | Koncentrat VI Concentrate VI | 18,22 | 20 |
| 82,20 | Nadawa Feed | 20,70 | 53 |
| | Koncentrat I Concentrate I | 8,30 | 5,5 |
| | Koncentrat II Concentrate II | 10,11 | 9 |
| | Koncentrat III Concentrate III | 10,02 | 8 |
| | Koncentrat IV Concentrate IV | 14,26 | 16 |
| | Koncentrat V Concentrate V | 14,95 | 19 |
| | Koncentrat VI Concentrate VI | 15,13 | 20 |
| 85,10 | Nadawa Feed | 28,26 | 56 |
| | Koncentrat I Concentrate I | 8,27 | 4 |
| | Koncentrat II Concentrate II | 8,94 | 5 |
| | Koncentrat III Concentrate III | 9,21 | 6 |
| | Koncentrat IV Concentrate IV | 13,78 | 7 |
| | Koncentrat V Concentrate V | 14,53 | 9 |
| | Koncentrat VI Concentrate VI | 15,70 | 10,5 |
| 86,90 | Nadawa Feed | 15,88 | 18 |
| | Koncentrat I Concentrate I | 4,92 | 3 |
| | Koncentrat II Concentrate II | 4,94 | 4,5 |
| | Koncentrat III Concentrate III | 5,63 | 5 |
| | Koncentrat IV Concentrate IV | 7,11 | 5 |
| | Koncentrat V Concentrate V | 8,20 | 8 |
| | Koncentrat VI Concentrate VI | 8,92 | 9 |
| | Koncentrat VII Concentrate VII | 9,41 | 15 |
| | Koncentrat VIII Concentrate VIII | 9,81 | 19 |

W przypadku węgla ortokoksowego typu 35.1 (rys. 5) równanie regresji krzywej, dla której współczynnik korelacji wynosi 0,84 jest równaniem wykładniczym, zapisać można:

$$100 - \Gamma = 2,0119 \exp 0,1651A^a \quad (4)$$

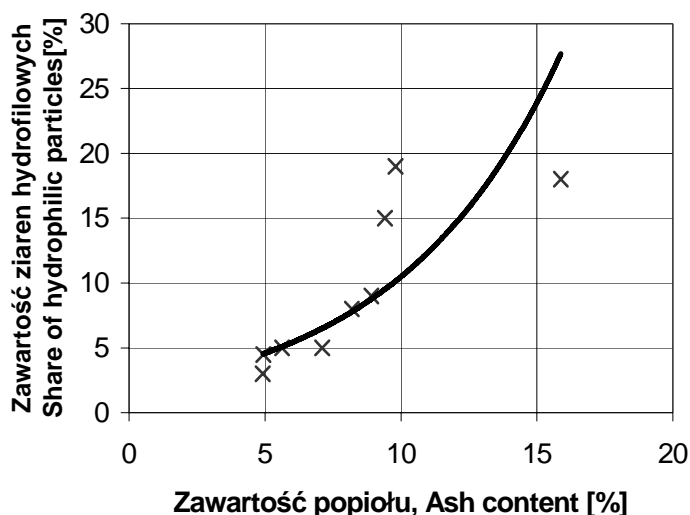
Równania (1), (2), (3) i (4) w sposób ilościowy opisują zależność między zawartością ziaren hydrofilowych a zawartością popiołu.

Z powyższych równań zależności zawartości ziaren hydrofilowych od zawartości popiołu wynika, że ziarna hydrofilowe są ziarnami mineralnymi, ponieważ zwiększają one zawartość popiołu (ziarna substancji organicznej węgla, których powierzchnia jest hydrofilowa nie zwiększają zawartości popiołu w danej grupie ziaren) [Sablik, Wierzchowski 2004].

In the case of ortho-coking coal of 35.1 type (Fig. 5) the regression equation for which correlation coefficient equals 0.94, is an exponential equation and can be expressed as:

The equations (1), (2), (3) and (4) describe the relationship between the share of hydrophilic particles and ash content.

From the above relationships it results that hydrophilic particles are the mineral particles as they increase ash content (coal particles, which surface is hydrophilic, do not increase ash content in a given set of particles) [Sablik, Wierzchowski 2004].



Rys. 5
Zależność zawartości ziaren hydrofilowych w produktach wzbogacania węgla ortokoksowego typu 35.1 od zawartości popiołu

Fig. 5
The relationship between the share of hydrophilic particles in washing products of ortho-coking coal of 35.1 type and the ash content

Omówienie wyników badań

W zbiorze ziaren mułów węglowych mogą występować ziarna o zróżnicowanych właściwościach energetycznych powierzchni. W skład mułu mogą wchodzić ziarna czystej substancji węglowej, ziarna zrostów oraz ziarna mineralne. Ziarnami hydrofobowymi (ziarna o niskim napięciu powierzchniowym zwilżania) mogą być ziarna organicznej substancji węgla i ziarna zrostów, w których przeważają składniki hydrofobowe natomiast ziarnami hydrofilowymi (ziarna o dużym średnim krytycznym napięciu powierzchniowym zwilżania) mogą być ziarna mineralne i ziarna organicznej substancji węgla o dużej zawartości grup tlenowych [Yarar 1978]. Ziarna organicznej substancji węgla o powierzchniach hydrofilowych mogą zostać zhydrofobizowane poprzez

Discussion on test results

In a set of coal slurry particles, some particles of differentiated energetic properties of surface can be present. Coal slurry can consist of particles of pure coal substance, coalescence particles and mineral particles. The hydrophobic particles (particles of low surface tension of wetting), can be particles of limited share of organic substance and coalescence particles that contain mostly hydrophobic components. The hydrophilic particles (particles of high mean critical surface tension of wetting), can be mineral particles and particles of coal organic substance having a high content of oxygen groups [Yarar 1978]. Particles of coal organic substance with hydrophilic surface can be hydrophobized by a treatment with special flotation agents [Sablik,

działanie odpowiednich odczynników flotacyjnych [Sablik, Wierzchowski 2004] natomiast ziarna mineralne nie powinny ulec działaniu odczynnika hydrofobizującego.

Podczas analizy wyników badań stwierdzono, że występuje zależność między liczbą (zawartością) ziaren hydrofilowych a zawartością popiołu (rys. 2 do 5). Wzrost zawartości popiołu w danej grupie ziaren powoduje wzrost udziału ziaren hydrofilowych w tej grupie. Jak wiadomo z literatury [Sablik, Wierzchowski 2004] przy małej zawartości popiołu w danej populacji zawartość ziaren hydrofilowych (ziaren o napięciu powierzchniowym zwilżania większym lub równym od napięcia powierzchniowego zerowego kąta zwilżania $\gamma_{c(\theta=0)} = 57,87 \text{ mJ/m}^2$) może być znaczna. Zwilżenie tych ziaren odczynnikami powoduje że część ziaren hydrofilowych zostaje zhydrofobizowana co świadczy że ziarna te są ziarnami hydrofobowymi o dużej zawartości grup tlenowych (o stosunkowo małej zawartości popiołu). Biorąc pod uwagę wyżej wymieniony fakt oraz równania (1 do 4) zależności zawartości ziaren hydrofilowych od zawartości popiołu wynika że ziarna hydrofilowe w koncentratkach uzyskanych w maszynach flotacyjnych są ziarnami mineralnymi ponieważ zwiększają one zawartość popiołu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania i analiza wyników badań umożliwiły ilościową charakterystykę zależności między zawartością ziaren hydrofilowych a zawartością popiołu. Równania regresji opisujące tę zależność umożliwiają wyznaczenie zawartości ziaren hydrofilowych w grupie ziaren przy znanej zawartości popiołu w tej grupie. Zależność ta może również być przydatna podczas analizy pracy maszyn flotacyjnych [Lenartowicz, Sablik 2006].

Z równań zależności zawartości ziaren hydrofilowych od zawartości popiołu wynika również, że ziarna hydrofilowe są ziarnami mineralnymi, ponieważ zwiększają one zawartość popiołu (ziarna substancji organicznej węgla, których powierzchnia jest hydrofilowa nie zwiększają zawartości popiołu w danej grupie ziaren) [Sablik, Wierzchowski 2004].

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006 – 2007 jako projekt badawczy.

Wierzchowski 2004] and a hydrophobizing agent will not affect mineral particles.

It was found, during results analysis that there is a relationship between the share (number) of hydrophilic particles and the ash content (Fig. 2 to 5). The increase of ash content in a given set causes an increase of the share of hydrophilic particles in that set. As it has been known from the literature [Sablik, Wierzchowski 2004], at small ash content in a given population, the share of hydrophilic particles (particles of surface tension of wetting greater or equal to surface tension of wetting of zero contact angle $\gamma_{c(\theta=0)} = 57.87 \text{ mJ/m}^2$) can be significant. Wetting of those particles with wetting agent causes that part of hydrophilic particles is hydrophobized, which means that those particles are hydrophobic and of high content of oxygen groups (having relatively small ash content). When considering that fact and the equations (1 to 4) for the relationship between the share of hydrophilic particles and the ash content it results that hydrophilic particles in the concentrates from flotation machines are the mineral particles as they increase ash content.

Summary

The research work and analysis of results have enabled to determine the relationships between the share of hydrophilic particles and the ash content. The regression equations describing that the relationship enables the determination of the hydrophilic particles in a set of particles at known ash content. The relationship can also be useful during the analysis of operation of flotation machines [Lenartowicz, Sablik 2006].

From the relationships between the share of hydrophilic particles and the ash content it also results that hydrophilic particles are mineral particles, as they increase the ash content (particles of organic coal substance which surface is hydrophilic do not increase ash content in a given set of particles) [Sablik, Wierzchowski 2004].

That research project was financed from funds located for science for years 2006 – 2007.

Literatura — References

1. Diao I., Fuerstenau D.W., 1991 – *Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part II: Theoretical analysis. Colloids and Surfaces*, 60, 145-160.

2. Fuerstenau D.W., Diao I., Williams M.C., 1991 - Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part I: Experimental investigation. *Colloids and Surfaces*, 60, 127 – 144.
3. Lenartowicz M., Sablik J.: Napięcie powierzchniowe zwilżania ziarn węglowych z frakcji wydzielonych w procesie flotacji metodą Della, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2001, T. 17, s. 143 – 151.
4. Lenartowicz M., Sablik J.: Rozkład napięcia powierzchniowego zwilżania ziaren węglowych w produktach wzbogacania maszyny flotacyjnej typu IZ, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo* z. 266, 2005.
5. Lenartowicz M., Sablik J.: The hydrophilic particles in washing products of trough pneumo – mechanical flotation machine, *10th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava* 2006.
6. Sablik J.: Flotowalność polskich węgla kamiennych jako funkcja stopnia ich uwęglenia. *Prace Głównego Instytutu Górnictwa, Seria Dodatkowa. Katowice* 1980.
7. Sablik J., 1998 – Flotacja węgla kamiennych, *Wyd. GIG*.
8. Sablik J., 2003 – Zależność między granicznym kątem zwilżania a średnim krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania. *Inżynieria Mineralna*, nr 2(7).
9. Sablik J.: Fizykochemiczne właściwości powierzchniowe węgla najdrobniej uziarnionych. *Przegląd Górniczy* 2005 nr 9.
10. Sablik J., Wierzchowski K., 1992 – Evaluation of the influence of flotation reagents on the hydrophobicity of coal using the film flotation method, *Fuel*, 71, 4, 474 – 475.
11. Sablik J., Wierzchowski K., 1994 – The effect of pre – wetting with flotation reagents on the surface energy of coals, *Coal Preparation*, vol. 15, 25 – 34.
12. Sablik J., Wierzchowski K., 2004 – Wpływ odczynników technologicznych na wartości granicznych kątów zwilżania węgla w zbiorze ziarn mułowych, *Górnictwo i Geoinżynieria, Wyd. Specjalne, AGH Kraków*.
13. Yarar B.: Correlation of zeta potential and flotability of weathered coal. *Transactions of Mining Eng. Of Aime* 1978 vol 272.