



Charakterystyka właściwości powierzchniowych węgla kamiennych metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej

Characteristic of hard coal surface properties using film flotation

Jerzy SABLİK¹⁾, Krzysztof WIERZCHOWSKI²⁾

¹⁾ Prof. dr hab.; Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oceny Jakości i Wzbogacania Kopaliny; Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; tel.: (+ 48-32) 259-22-85, faks: (+ 48-32) 259-65-33, e-mail: buxjs@gig.katowice.pl

²⁾ Dr inż.; Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oceny Jakości i Wzbogacania Kopaliny; Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; tel.: (+ 48-32) 259-22-84, faks: (+ 48-32) 259-65-33, e-mail: buxkw@gig.katowice.pl

RECENZENCI: prof. Toshio INOUE; dr hab. Stanisława SANAK-RYDLEWSKA, prof. AGH

Streszczenie

Prezentowane wyniki badań właściwości powierzchniowych węgla kamiennych to jest napięcia powierzchniowego zwilżania (γ_c) i niejednorodności energetycznej powierzchni (σ_{γ_c}) w zbiorach drobnych ziarn metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej. Stwierdzono, że wartości średnie γ_c i wartości σ_{γ_c} zależą od stopnia uwęglenia węgla. Wartości tych parametrów można zmieniać zwilżając powierzchnię węgla odpowiednimi odczynnikami chemicznymi i uzyskiwać korzystne ich wartości z punktu widzenia technologii wzbogacania.

Summary

Results of tests of hard coal surface properties, i.e. critical surface tension of wetting (γ_c) and energetic nonhomogeneity of surface (σ_{γ_c}) in the assemblies of fine particles using film flotation are presented. It was stated that mean γ_c values and σ_{γ_c} values depend on the degree of coal coalification. Values of these parameters may be changed by coating the coal surface with appropriate chemical reagents in order to obtain better values from the point of view of enrichment technology.

1. Wstęp

Przebieg procesów technologicznych związanych z operacjami dotyczącymi najdrobniejszych ziarn (mułów węglowych) takich jak flotacja, aglomeracja, sedymentacja i filtracja uwarunkowany jest w znacznej mierze właściwościami powierzchniowymi tych ziarn. Lepsze rozpoznanie tych właściwości, a szczególnie energetycznej charakterystyki powierzchni, określanej często także jako hydrofobowość powierzchni, umożliwia pogłębienie wiedzy o mechanizmach rządzących procesami i podejmowaniu działań zmierzających do ich optymalizacji. Właściwości powierzchniowe charakteryzuje się wykorzystując wyniki pomiarów granicznego kąta zwilżania, ciepła zwilżania, potencjału elektrokinetycznego dzeta, energii adsorpcji, refleksyjności itp. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Opracowana w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia przez Fuerstenau i współpracowników [8, 9] z wykorzystaniem wcześniejszych prac Zismana [10] oraz Hornsbiego i Lei [11, 12] w zakresie krytycznego napięcia powierzchniowego ciał stałych i flotacji, metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (FFP, film flotation) umożliwia pogłębioną ilościową charakterystykę powierzchni rozdrobionych, niskoenergetycznych ciał stałych (np. węgla) oraz określenie nieje-

1. Introduction

The course of technological processes related with operations concerning the finest particles (coal slurries) such as flotation, agglomeration, sedimentation and filtration is largely conditioned by surface properties of these particles. A better recognition of these properties, and especially the energy surface characteristics, sometimes called also hydrophobicity of surface, enables expansion of our knowledge concerning the mechanisms governing the processes and taking actions aimed at their optimization. The surface properties are characterized by using the results of measure of contact angle, wetting heat, electrokinetic potential "dzeta", adsorption energy, reflectance of vitrinite and others. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. A method of film flotation (FFP), developed in the eighties of the last century by Fuerstenau and coworkers [8, 9], using the earlier works of Zisman [10] and Hornsby and Leja [11,12] concerning critical surface tension of solids and flotation, enables a deepened quantitative characteristics of fine surfaces, low-energy solids (such as coal) and determination of energetic diversity of coal particles in the given population. It may be assumed that the surface tension of wetting (wetting surface energy) are a measure of hydrophobicity of low-energy

dnorodności energetycznej ziarn węglowych w danej populacji. Można założyć, że wartości napięcia powierzchniowego zwilżania (energii powierzchniowej zwilżania) są miarą hydrofobowości powierzchni ciał niskoenergetycznych. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki dotychczasowych badań właściwości powierzchniowych węgla metodą FFP wykonanych przez autorów niniejszego artykułu.

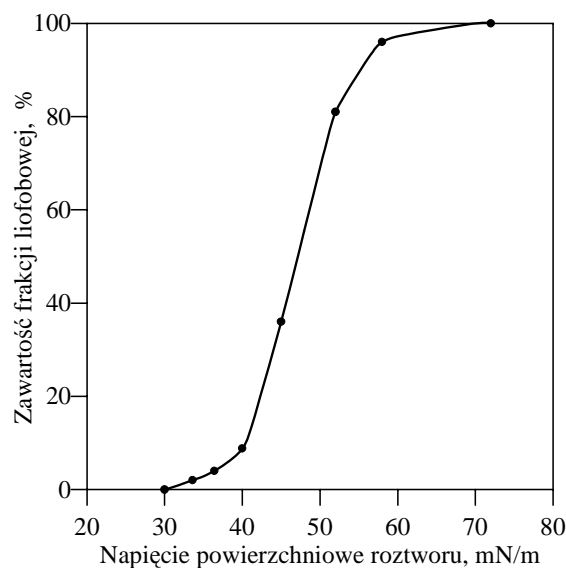
2. Istota metody FFP i jej podstawy teoretyczne

Opracowana przez Fuerstenau i jego współpracowników [8, 9] metoda FFP polega na umieszczeniu na powierzchni cieczy monowarstwy ziarn, które w zależności od ich napięcia powierzchniowego i napięcia powierzchniowego cieczy albo utrzymują się na powierzchni tej cieczy albo utoną. Użycie do badań cieczy o zmieniającym się napięciu powierzchniowym (np. malejącym) powoduje, że liczba ziarn utrzymujących się na powierzchni cieczy (liofobowych) maleje, zaś liczba ziarn tonących (liofilowych) rośnie. Badania węgla prowadzi się na powierzchni wody, metanolu oraz ich mieszanin o różnym składzie, a więc o różnym napięciu powierzchniowym w zakresie od 22 mN/m do 72 mN/m. Zakres ten można rozszerzyć stosując wodne roztwory chlorku sodu [13]. Uzyskane w wyniku takich badań dane umożliwiają konstrukcję dystrybucji rozkładu napięcia powierzchniowego zwilżania (energii powierzchniowej) ziarn w danym zbiorze (rys. 1) [14]. Bardziej szczegółowe informacje o technice badań metodą FFP, zawarte są przede wszystkim w pracach [8, 9] oraz cytowane także w pracach autorów niniejszego opracowania [4, 15].

solids. This study shows results of the hitherto research of surface coal properties using FFP method by the authors of this paper.

2. The principle of FFP method and its theoretical basis

The FFP method developed by Fuerstenau and coworkers [8, 9] consists in putting a mono-layer of particles on a liquid's surface, that depending of the particles' and liquid's surface tension results in the fact that the particles either will remain on the liquid's surface or they will sink. When the liquid used to the test has a variable (for example decreasing) surface tension, this results in the number of particles floating on the liquid's surface (lyophobic) decreases, and the number of sinking ones (lyophilic) increases. Coal tests are being performed on the surface of water, methanol and their mixes of various composition, and thus of various surface tensions in the range from 22 mN/m to 72 mN/m. This range may be expanded using water solutions of sodium chloride [13]. The data obtained as a result of such tests enable a construction of surface tension distribution curves of surface wetting (surface energy) of particles in each set (Fig. 1) [14]. The more detailed information concerning technique of FFP tests are contained, above all, in the works [8, 9] and are quoted also in the works of authors of this study [4, 15].



Rys. 1
Skumulowana krzywa rozdziału węgla bitumicznego Cambria otrzymana metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej

Fig. 1
Cumulated curve of separation of Cambria bituminous coal from the film flotation method

Analizując skumulowaną krzywą rozdziału (rys.1), skonstruowaną na podstawie wyników otrzymanych metodą FFP Fuerstenau i współpracownicy zdefiniowali cztery parametry charakteryzujące stan powierzchni ziarn w populacji:

- $\gamma_{c \min}$ — napięcie powierzchniowe roztworu zwilżającego wszystkie ziarna,
- $\gamma_{c \max}$ — napięcie powierzchniowe roztworu nie zwilżającego żadnych ziarn,
- $\bar{\gamma}_c$ — średnie napięcie powierzchniowe zwilżania ziarn,
- σ_{γ_c} — odchylenie standardowe od wartości średniej, miara niejednorodności energetycznej powierzchni ziarn

W przypadku populacji ziarn o powierzchniach energetycznie jednorodnych spełnione są zależności:

$$\gamma_{c \min} = \gamma_{c \max} = \bar{\gamma}_c \text{ oraz } \sigma_{\gamma_c} = 0$$

Średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania każdej populacji ziarn ciał niskoenergetycznych obliczone być może na podstawie histogramu częstości według wzoru:

$$\bar{\gamma}_c = \int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} \gamma_c f(\gamma_c) d\gamma_c$$

gdzie:

- γ_c — napięcie powierzchniowe zwilżania,
- $f(\gamma_c)$ — funkcja gęstości (histogram) napięcia powierzchniowego zwilżania ziarn.

Jako miarę niejednorodności energetycznej powierzchni populacji ziarn przyjęto wartość odchylenia standardowego od wartości średniej obliczoną według równania:

$$\sigma_{\gamma_c} = \sqrt{\int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} (\gamma_c - \bar{\gamma}_c)^2 f(\gamma_c) d\gamma_c}$$

Pogłębioną analizę fizykochemiczną metody FFP przeprowadzili Fuerstenau i jego współpracownicy [8], a wyniki tych rozważań przytoczono w pracach autorów niniejszego opracowania [4, 15, 22]. Wnioskiem najbardziej istotnym jest to, że zmiana energii międzyfazowej we flotacji powierzchniowej stanowi 85 % całkowitej zmiany energii, a kształt, rozmiary i gęstość ziarn w przypadku klasy ziarnowej 50– 420 μm mają niewielki tylko wpływ na wartość tej zmiany.

3. Przedmiot badań

Przedmiotem badań były węgle GZW o różnym stopniu katagenezy i metamorfizmu, a więc węgle subbitumiczne i bitumiczne zawierające od około

By analyzing an cumulated distribution curve (Fig. 1) constructed on the basis of results obtained by FFP method, Fuerstenau and coworkers have defined four parameters, that characterize the condition of particle surface in a population:

- $\gamma_{c \min}$ — surface tension of a solution wetting all particles,
- $\gamma_{c \max}$ — surface tension of a solution not wetting any particle,
- $\bar{\gamma}_c$ — mean surface tension of particle wetting,
- σ_{γ_c} — standard deviation from the mean value, measure of a energeting nonhomogeneity of particle surfaces

In the case of particle population with energetically homogenous surfaces the following functions are fulfilled:

The mean critical wetting surface tension of each low energy solid particle population may be calculated on the basis of a frequency histogram according to the formula:

where:

- γ_c — surface tension of wetting,
- $f(\gamma_c)$ — density function (histogram) of particle surface tension of wetting.

As a measure of energy surface nonhomogeneity for a particle population there was assumed a value of standard deviation from the mean value as calculated using the following equation:

A detailed physical and chemical analysis of FFP method was carried out by the Fuerstenau and coworkers [8], and result of these considerations was referenced in the works of the authors of this paper [4, 15, 22]. A most important conclusion is that the interfacial energy changes in the film flotation constitutes 85% of the total energy change, and shape, sizes and density of particles in the case of particle class 50-420 μm are of only minor influence on the value of this change.

3. Samples for testing

Samples for tests were a GZW (Upper Silesia Coal Basin) coals with various degree of catagenesis and metamorphism, thus semi-bituminous and

75 % do około 88 % węgla pierwiastkowego (C^{daf}). Dokładniejszą fizykochemiczną charakterystykę badanych węgli podano w cytowanych, w dalszym ciągu pracy publikacjach, a szczególnie w pracach [13, 15, 16]. Próbkę do badań pozyskiwano z kopalń eksploatujących węgiel z różnych pokładów i warstw stratygraficznych GZW.

4. Wyniki badań

4.1. Zależność wartości γ_c od uwęglenia węgla kamiennego

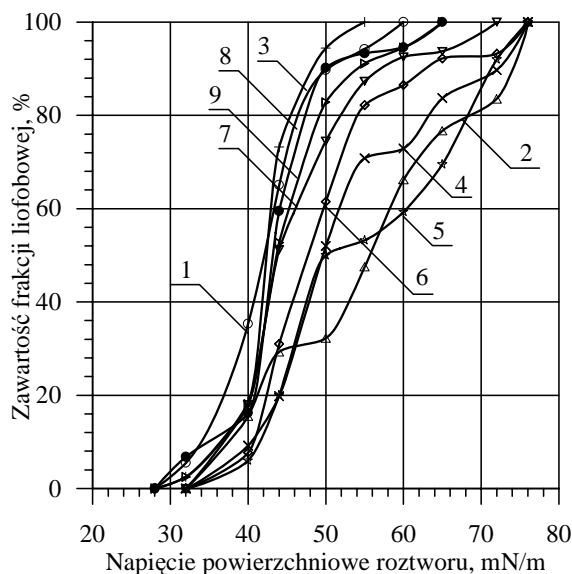
Na rys. 2 przedstawiono dystrybuanty rozkładu krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania (rodzaju energii powierzchniowej) w zależności od stopnia uwęglenia węgla pochodzącego z różnych kopalń, a na rys. 3 zmienność wartości $\gamma_{c\ max}$, $\gamma_{c\ min}$, i $\bar{\gamma}_c$ (średnie) w zależności od zawartości węgla pierwiastkowego (C^{daf}) w węglu kamiennym. Wartości tych parametrów maleją ze wzrostem uwęglenia węgla kamiennego. Średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania wynosi dla najniższej uwęglonych węgli energetycznych 55–53 mJ/m², zaś dla węgli ortokoksowych 45–42 mJ/m² [4, 15, 17].

bituminous containing from ca. 75% to 88% of carbon (C^{daf}). A more detailed physical and chemical characteristics of coals tested were described in the publications referenced hereinafter, and especially in the works [13, 15, 16]. Samples for testing were acquired in the mines producing coal from various stratigraphic layers of GZW.

4. Results

4.1. Dependence of γ_c on coalification of hard coal

Fig. 2. presents distribution curves of critical surface tension of wetting (type of surface energy) depending on coalification of coal coming from various mines. Fig. 3. shows variability of $\gamma_{c\ max}$, $\gamma_{c\ min}$, and $\bar{\gamma}_c$ (mean) values depending on the content of carbon (C^{daf}) in hard coal. Values of these parameters decrease with increase of hard coal coalification grade. The mean critical surface tension of wetting for the lowest rank steam coals is in the range of 55–53 mJ/m², and for ortho-coking coals 45–42 mJ/m² [4, 15, 17].



Rys. 2. Krzywe hydrofobowości węgla otrzymane metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej. 1 – Pniówek ($C^{daf} = 87,1$), 2 – Jaworzno (79,3), 3 – 1-Maja (88,6), 4 – Siersza (76,3), 5 – Komuna Paryska (80,9), 6 – Sośnica (82,9), 7 – Bolesław Śmiały (81,5), 8 – Borynia (87,0), 9 – Rydułtowy (84,5).

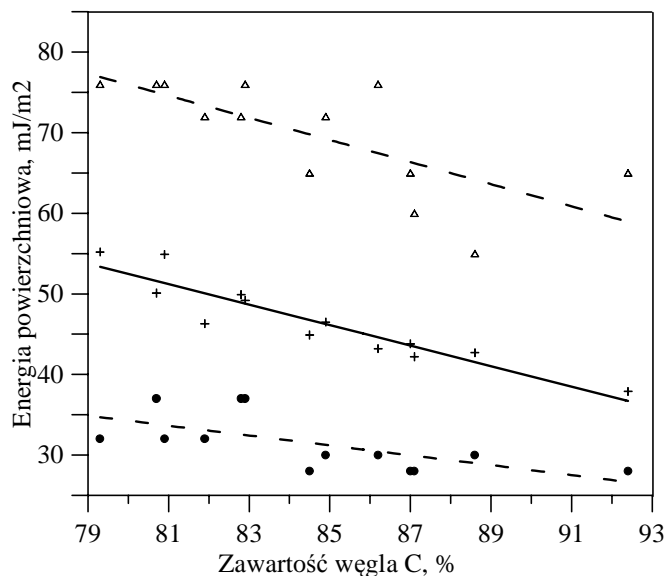
Fig. 2. Hydrophobicity distribution curves for coal found by the film flotation method (notations of mines as in the Polish description).

W tabeli 1 [18] przedstawiono charakterystyki energetyczne populacji ziarn węgla o różnym stopniu uwęglenia. Wychód ziarn o określonym napięciu powierzchniowym zwilżania zależy od stopnia uwęglenia. W przypadku wybranego węgla typu 35, napięciem powierzchniowym mniejszym od 44 mJ/m²

Table 1 [18] contains energetic characteristics of coal particle sets with various degree of coalification (rank). Output of particles with determined surface tension of wetting depends on the degree of coalification grade. In the case of selected coal of coking type, 72% of particles feature surface tension of

charakteryzuje się 72 % ziarn, a w przypadku węgla typu 31.1 takich ziarn jest tylko 16 %. Węgiel typu 35 nie zawiera ziarn o $\gamma_c > 55 \text{ mJ/m}^2$, zaś węgiel typu 31.1 zawiera ich około 50 %.

less than 44 mJ/m^2 , and for coal of steam type there is only 16% of such particles. Coking coal does not contain particles with $\gamma_c > 55 \text{ mJ/m}^2$, where as steam coal contains ca. 50% of them.



Rys. 3.
Zależność $\bar{\gamma}_c, \gamma_{c \min}, \gamma_{c \max}$ od stopnia zmetamorfizowania węgla:
+ – wartości średnie krytyczne,
• – wartości minimalne,
Δ – wartości maksymalne.

Fig. 3.
Relations between $\bar{\gamma}_c, \gamma_{c \min}$, and $\gamma_{c \max}$ and the coalification grade of coal:
+ – mean critical values,
• – minimum values,
Δ – maximum values

Tablica 1
Charakterystyki energetyczne populacji ziarn o różnych stopniach zmetamorfizowania

Table 1
Energetic characteristics of particle sets with different metamorphism grade

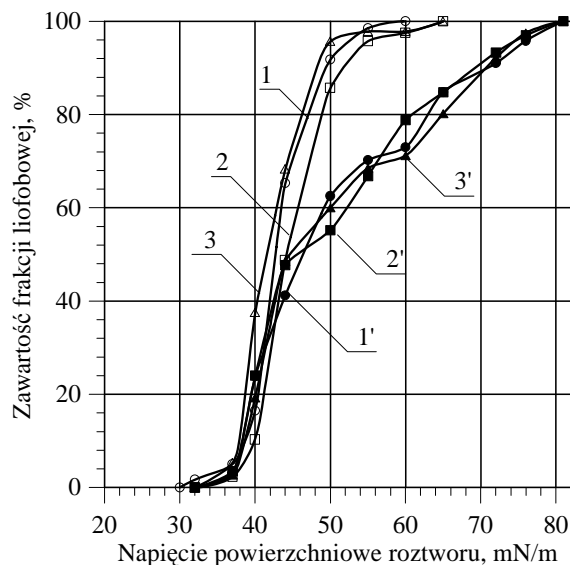
| Typ węgla Type of coal | Udział ziarn o napięciu powierzchniowym, % Share of particles with surface tension, % | | |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| | $\gamma_c < 44 \text{ mJ/m}^2$ | $44 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_c < 55 \text{ mJ/m}^2$ | $\gamma_c > 55 \text{ mJ/m}^2$ |
| 31.1 – 32.1 | 16–28 | 30–60 | 35–55 |
| 32.2 – 34 | 50–55 | 20–30 | 15–20 |
| 35 | 60–75 | 15–30 | 0-10 |
| Wybrany węgiel Selected coal 31.1 | 16 | 34 | 50 |
| Wybrany węgiel Selected coal 35 | 72 | 28 | 0 |

Podczas dłuższego składowania węgla wartości średniego napięcia powierzchniowego zwilżania ulegają zmianie. Na rys. 4 przedstawiono wyniki badań napięcia powierzchniowego zwilżania węgla bitumicznego składowanego przez 300 dni w wodzie. $\bar{\gamma}_c$ ziarn rośnie w tych warunkach o 5–8 mJ/m^2 , i dotyczy to przede wszystkim ziarn, których war-

During prolonged periods of coal storage, the values of mean surface tension of wetting change. Fig. 4. presents results of surface tension of wetting tests for bituminous coal stored in water for 300 days. $\bar{\gamma}_c$ of particles grows in such conditions by 5–8 mJ/m^2 and it applies mainly to particles with their γ_c

tości γ_c były już przed rozpoczęciem składowania większe od około 45 mJ/m² [19].

more than ca. 45 mJ/m² already at the moment before beginning of storage [19].



Rys. 4

Zmiany napięcia powierzchniowego zwilżania węgla bitumicznego podczas składowania przez 300 dni pod wodą:
1,1' – Jastrzębie, 2,2' – Zofiówka, 3,3' – Dębieńsko,
1, 2, 3 — na początku doświadczenia,
1', 2', 3' — po 300 dniach składowania

Fig. 4

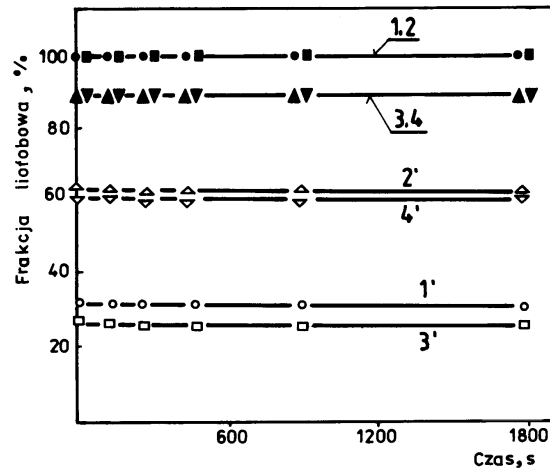
Shifts of bituminous coals surface energy distribution curves after about 300 days storage under water:
1, 1' – Jastrzębie, 2,2' – Zofiówka, 3,3' – Dębieńsko,
1, 2, 3 — values on the start of investigation,
1', 2', 3' — values after about 300 days of storage

4.2. Zmiany wartości γ_c pod wpływem chemicznych odczynników technologicznych

Warunkiem określenia zmian wartości γ_c jako skutku zwilżenia powierzchni węgla odczynnikami technologicznymi było opracowanie techniki zwilżania powierzchni ziarn węgla tymi odczynnikami poza środowiskiem danej operacji technologicznej (np. flotacji). Opracowana przez Sablika i Wierzychowskiego [20, 21, 22] technika zwilżania, umożliwiła badanie wpływu odczynników na omawiane właściwości powierzchniowe ziarn. Aby taki sposób badań uwiarygodnić, określono wpływ czasu przebywania ziarn na powierzchni cieczy rozdzielającej na wychód ziarn liofobowych oraz przeprowadzono analizę statystyczną wyników uzyskanych opracowaną metodą zwilżania [4, 21]. Wykazano, że utworzone na powierzchni ziarn węglowych filmy odczynników (prawdopodobnie monowarstwowe) nie ulegają destrukcji po zetknięciu z wodą lub roztworem metanolu, ponieważ wychody ziarn liofobowych nie ulegają zmianie w czasie znacznie większym od potrzeb doświadczalnych (rys. 5). Wyznaczone według testu „t” Studenta przedziały ufności dla wartości średnich napięcia powierzchniowego zwilżania węgla energetycznych i koksowych są stosunkowo małe (tab. 2) co dowodzi dostatecznej powtarzalności wyników.

4.2. Changes of γ_c values under the influence of chemical process reagents.

A condition for determination of γ_c value changes as a result of coal surface wetting with process reagents was development of a technique of coal particle coating with these reagents out of the medium of a particular process operation (such as flotation). This wetting technique developed by Sablik and Wierzychowski [20, 21, 22] enabled testing of influence of reagents on the discussed particle surface properties. In order to make such test method reliable, the influence of particle presence duration on the surface of separating liquid upon the lyophobic particle output was determined, as well as statistical analysis of results obtained using the developed wetting method [4, 21] was performed. It was shown that the reagent film created on the surface of coal particles (probably of mono-layer type) are not subject to destruction in contact with water or methanol solution, because lyophobic particle output do not change over a much longer time than required for the experiment (Fig. 5). Confidence ranges established using “t” Student’s test for mean values surface tension of wetting for power and coking coal are relatively small (Tab. 2.) which proves repeatability of results.



Rys. 5

Wpływ czasu przebywania na powierzchni cieczy rozdzielającej ziarn węgla niskozmetamorfizowanego pokrytych odczynnikami na wychód frakcji liofobowej:

- 1–4 — woda redestylowana,
- 1'–4' — 40 % roztwór metanolu w wodzie,
- 1,1'– ziarna pokryte dodekanem,
- 2,2'– ziarna pokryte olejem napędowym,
- 3,3'– ziarna pokryte MIBC,
- 4,4'– ziarna pokryte odczynnikiem AC

Fig. 5

Influence of time of remaining on the surface of a separation liquid particles of bituminous coal covered with reagents on yield of lyophobic fraction:

- 1–4 — redistilled water,
- 1'–4' — 40 % methanol solution in redistilled water,
- 1,1' – particles wetted with dodecane,
- 2,2' – particles wetted with fuel oil,
- 3,3' – particles wetted with MIBC,
- 4,4' – particles wetted with AC frother

Tablica 2

Analiza statystyczna wyników badań energii powierzchniowej węgla o powierzchniach naturalnych („czystych”) i zwilżonych odczynnikiem flotacyjnym

Table 2

Statistical evaluation of results of tests on surface tension of coals with natural surfaces and coated with a reagent film

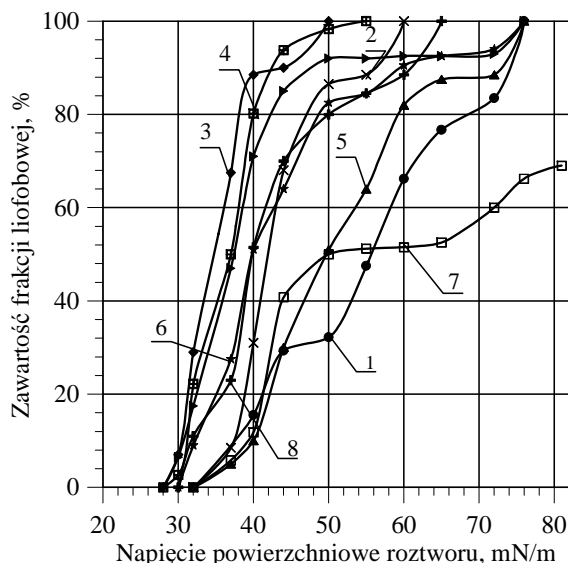
| Typ węgla Type of coal | Średnia wartość energii w serii pomiarowej, Mean value of energy in a measurement series, mJ/m ² | | Średnia wartość odchylenia w serii pomiarowej, Mean value of deviation in a measurement series, mJ/m ² | | Przedział ufności dla $\bar{\gamma}_c$ w serii pomiarowej wg testu Studenta na poziomie istotności 99 %, Confidence range $\bar{\gamma}_c$ in a measurement series per Student test at the validity level 99 %, mJ/m ² | |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| | powierzchnia Surface | | powierzchnia Surface | | powierzchnia Surface | |
| | „czysta” “clean” | zwilżona coated | „czysta” “clean” | zwilżona coated | „czysta” “clean” | zwilżona coated |
| Koksowy Coking | 43,6 | 30,5 | 6,4 | 3,5 | 43,6±0,8 | 30,5±0,9 |
| Energetyczny Steam | 51,5 | 36,4 | 12,5 | 7,1 | 51,5±2,0 | 36,4±1,4 |

Wpływ różnych odczynników flotacyjnych na napięcie powierzchniowe zwilżania węgla energetycznych (kop. Jaworzno) i koksowych (kop. Zofiówka) przedstawiono na rys. 6 i 7. Zmiana rozkładu γ_c i wartości $\bar{\gamma}_c$ zależy zarówno od chemicznej struktury odczynnika, jak i od uwęglenia badanego węgla. W tabeli 3 zestawiono wartości $\bar{\gamma}_c$ węgla, których dystrybuanty rozkładów γ_c zamieszczono na rys. 6 i 7. W przypadku węgla niskouwęglonych wartości $\bar{\gamma}_c$ obniżyć można do około 37 mJ/m², zaś w przypadku węgla koksowych do wartości mniejszych od

Influence of various flotation reagents on the surface tension of wetting for steam coal (Jaworzno mine) $\bar{\gamma}_c$ and coking coal (Zofiówka mine) are presented in Fig 6 and 7. Change of γ_c distribution and $\bar{\gamma}_c$ value depends on the chemical structure of reagent and on the coalification of the tested coal. $\bar{\gamma}_c$ value for coals with distribution functions γ_c presented in Fig. 6 and 7 are given in Table 3. In the case of low-rang coals values of $\bar{\gamma}_c$ may be reduced to ca. 37 mJ/m², and for coking coals till less than 30 mJ/m². The MIBC reagent may increase the $\bar{\gamma}_c$

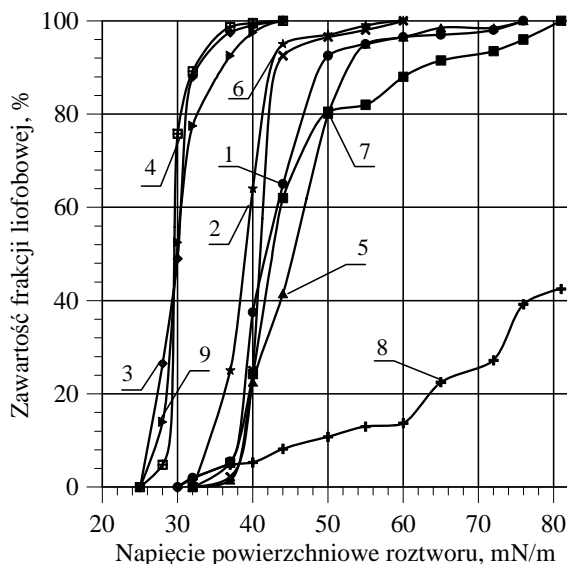
30 mJ/m². Odczynnik MIBC może zwiększyć wartość $\bar{\gamma}_c$ w porównaniu z wartością dla powierzchni ziarn niezwilżonych. W pracy [23] wykazano, że MIBC zwiększa wartość $\bar{\gamma}_c$ powierzchni ziarn węgla, jeżeli zawartość węgla pierwiastkowego C^{daf} w węglu kamiennym przekracza 84,3 %. Podobne efekty powoduje Rokacet 07 [24].

value in comparison with values for clean particle surfaces. Studies [23] show that MIBC increases the value of $\bar{\gamma}_c$ of coal particle surfaces, if the contents of carbon C^{daf} in hard coal exceeds 84,3 %. Similar effects are provoked by Rokacet 07 [24].



Rys. 6
 Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej ziarn węgla niskoizmetamorfizowanego (kop. „Jaworzno”) nie zwilżonych i zwilżonych wybranymi odczynnikami:
 1 – ziarna nie zwilżone, 2 – dodekan (DD), 3 – olej napędowy (ON), 4 – naftogig (NFG), 5 – metyloizobutylokarbinol (MIBC), 6 – alkohole ciężkie, 7 – floton C (FLC), 8 – rokacet (Rc), 9 – odczynnik o składzie optymalnym

Fig. 6
 Probability function for particle surface tension distribution for subbituminous coal from Jaworzno mine in clean state and coated with reagents (notations as in Polish description)



Rys. 7
 Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej ziarn węgla średnioizmetamorfizowanego (kop. „Zofiówka”) nie zwilżonych i zwilżonych wybranymi odczynnikami; oznaczenia jak na rys. 6

Fig. 7
 Probability function for particle surface tension distribution for bituminous coal from Zofiówka mine in clean state and coated with reagents (notations as in Fig. 6)

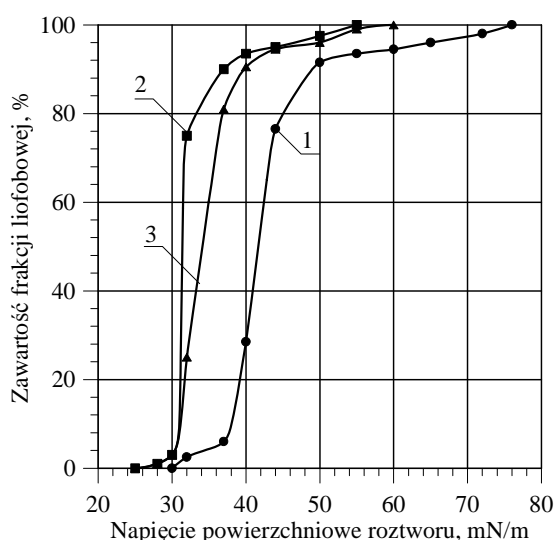
Tablica 3
Wartości średnie γ_c ziarn niezwilżonych i zwilżonych odczynnikami

Table 3
Mean values of γ_c for particles in clean state and coated with reagents

| Wyszczególnienie Specification | Wartości energii powierzchniowej ziarn węgla niezwilżonych i zwilżonych, Values of mean surface tension for clean and coated particles mJ/m ² | |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| | Jaworzno | Zofiówka |
| Kopalnia Mine | | |
| Ziarna niezwilżone Clean particles | 55,2 | 43,2 |
| Dodekan Dodekan | 43,4 | 41,1 |
| Olej napędowy Engine oil | 38,1 | 30,0 |
| Naftogig Naftogig | 36,7 | 29,8 |
| MIBC MIBC | 51,8 | 45,8 |
| Rokacet 07 Rokacet 07 | 43,7 | 39,2 |
| Odczynnik optymalny Optimum reagent | 42,2 | — |
| Odczynnik optymalny Optimum reagent | 39,8 | 29,6 |

Badano także wartości $\bar{\gamma}_c$ ziarn węglowych z koncentratów uzyskanych w procesie flotacji. Na rys. 8 przedstawiono dystrybuanty rozkładu γ_c węgla z kop. Murcki, które dowodzą, że wartości γ_c na powierzchniach zwilżonych poza środowiskiem flotacji ($\bar{\gamma}_c = 33 \text{ mJ/m}^2$) są zbliżone do wartości γ_c tych samych ziarn węgla z koncentratów flotacyjnych ($\bar{\gamma}_c = 35,3 \text{ mJ/m}^2$) [25].

Tested were also the values of $\bar{\gamma}_c$ of coal particles from concentrates obtained as a result of flotation processes. Fig. 8 presents distribution functions γ_c of coal from Murcki mine. They prove that the γ_c values of the coated surfaces out of the flotation medium ($\bar{\gamma}_c = 33 \text{ mJ/m}^2$) are close to the values γ_c of the same coal particles from flotation concentrates ($\bar{\gamma}_c = 35,3 \text{ mJ/m}^2$) [25].



Rys. 8
Dystrybuanty rozkładów napięcia powierzchniowego zwilżania węgla z KWK „Murcki”: 1 – ziarna „czyste”, 2 – ziarna zwilżone poza środowiskiem flotacji, odczynnik ON+20%OKT, 3 – ziarna zwilżone w procesie flotacji, odczynnik ON+20%OKT, dawka 1,5kg/Mg

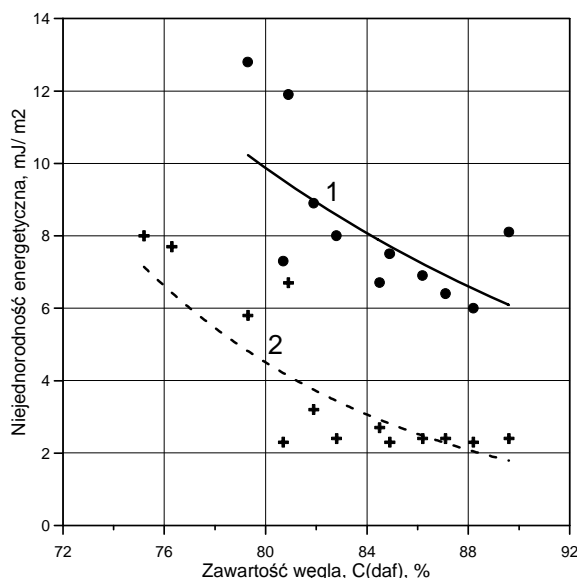
Fig. 8
Distribuants for surface tension of wetting distribution of “Murcki” coal mine: 1 – “clean” particles, 2 – particles coated out of flotation environment, reagent ON+20%OKT, 3 – particles coated in flotation process, reagent ON+20%OKT, dose of reagent 1,5kg/T

4.3. Niejednorodność energetyczna powierzchni w zbiorze drobnych ziarn węglowych

Ważnym parametrem charakteryzującym populację drobnych ziarn węglowych jest niejednorodność energetyczna powierzchni tych ziarn (σ_{γ_c}). Na rys. 9 przedstawiono wyniki badań zależności σ_{γ_c} w populacji ziarn niezwilżonych oraz zwilżonych odczynnikami zmniejszającym maksymalnie σ_{γ_c} od stopnia uwęglenia substancji węglowej [26]. Niejednorodność energetyczna powierzchni maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia odpowiednio od około 12,5 mJ/m² ($C^{daf} \approx 80\%$) do około 6 mJ/m² ($C^{daf} \approx 88\%$). Odczynniki flotacyjne zmniejszają wartości σ_{γ_c} w przypadku węgla niskozmetamorfizowanych o kilka procent, zaś w przypadku węgla kokowych o ponad 80%. Zróznicowanie wartości σ_{γ_c} w populacji drobnych ziarn węglowych wynosi około 20 mJ/m² dla węgla energetycznych i około 7 mJ/m² dla węgla kokowych. Można założyć, że obok $\bar{\gamma}_c$, na właściwości technologiczne drobnych ziarn węglowych σ_{γ_c} ma istotny wpływ.

4.3. Surface energy nonhomogeneity in a set of fine coal particles.

An important parameter that characterizes the population of fine coal particles is energy nonhomogeneity of surfaces of these particles (σ_{γ_c}). Fig. 9 presents results of σ_{γ_c} tests in a population of non-coated particles and particles coated with a reagent that yields the maximum reduction of σ_{γ_c} , in dependence of the coal rank. [26]. Energy nonhomogeneity of the surface drops with increase of coal rank respectively from 12,5 mJ/m² ($C^{daf} \approx 80\%$) till ca. 6 mJ/m² ($C^{daf} \approx 88\%$). Flotation reagents have a reducing effect of some percent on σ_{γ_c} values in the case of low metamorphism grade, but in the case of coking coals this effect amounts to over 80%. Differentiation of σ_{γ_c} value in a population of fine coal particles amounts to ca. 20 mJ/m² for steam coal and 7 mJ/m² for coking coal. One may assume that besides $\bar{\gamma}_c$, σ_{γ_c} has also a considerable influence on process properties of fine coal particles.



Rys. 9

Zależność niejednorodności energetycznej powierzchni w zbiorze drobnych ziarn węglowych od stopnia zmetamorfizowania węgla: 1 – ziarna „czyste”, 2 – ziarna zwilżone odczynnikami minimalizującym maksymalnie niejednorodność energetyczną powierzchni

Fig. 9

Dependence of surface energetic nonhomogeneity for sets of fine coal particles on the grade of coalification: 1 – particles in clean state, 2 – particles coated with reagent which causes maximum decrease of nonhomogeneity

4.4. Wartości $\bar{\gamma}_c$ a inne właściwości charakteryzujące węgiel

Na rys. 10 przedstawiono zależność refleksyjności wityryny (R_o) od $\bar{\gamma}_c$. Zależność $R_o = f(\bar{\gamma}_c)$ można opisać równaniem $R_o = 55315\bar{\gamma}_c^{(-2,91)}$. Współczynnik korelacji wynosi $-0,86$. Badano także zależności $\bar{\gamma}_c = f(C^{daf})$ oraz $R_o = f(C^{daf})$ i stwierdzono, że współczynniki korelacji wynoszą odpowiednio $-0,95$ i $0,87$. Można założyć, że wartości $\bar{\gamma}_c$

4.4. Values of $\bar{\gamma}_c$ versus other properties characterizing coal.

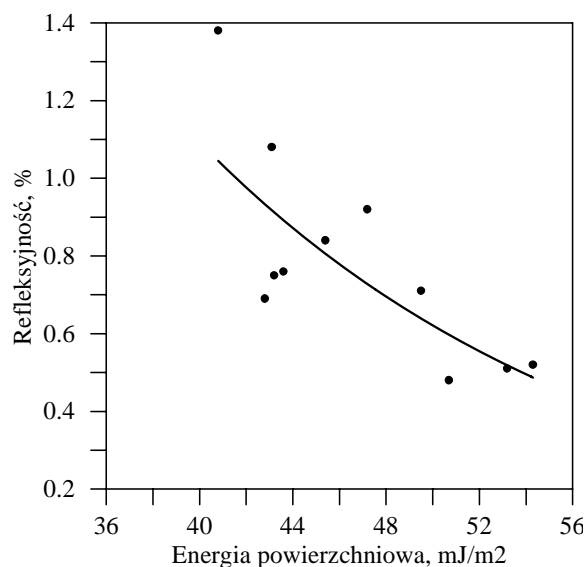
Fig. 10 presents a mutual dependency between reflectance ability of vitrinite (R_o) and $\bar{\gamma}_c$. The function $R_o = f(\bar{\gamma}_c)$ may be described with equation $R_o = 55315\bar{\gamma}_c^{(-2,91)}$, and the correlation coefficient amounts to $-0,86$. Tested were also functions $\bar{\gamma}_c = f(C^{daf})$ and $R_o = f(C^{daf})$ and the results of these tests were that correlation coefficients were $-0,95$

lepiej charakteryzują właściwości będące wynikiem kataganezy węgla. Wartość $\bar{\gamma}_c$ w odróżnieniu od R_o wityritu jest funkcją chemicznych i petrograficznych elementów struktury powierzchni węgla [27, 28, 29].

Stwierdzono ponadto, że frakcje tego samego węgla o mniejszej wartości $\bar{\gamma}_c$ różnią się składem elementarnym i petrograficznym od frakcji o wyższej wartości $\bar{\gamma}_c$. Frakcje o mniejszej wartości $\bar{\gamma}_c$ mają większą zawartość węgla (C^{daf}), wodoru (H^{daf}) i azotu oraz większą zawartość macerałów grupy wityritu, mniej macerałów grupy inertynitu oraz znacznie mniejszą zawartość substancji mineralnej. Refleksyjność wszystkich składników petrograficznych w tych frakcjach jest nieznacznie większa od refleksyjności tych składników w frakcjach o większej wartości $\bar{\gamma}_c$ [28, 29, 30].

and 0,87 respectively. We may assume that $\bar{\gamma}_c$ values better characterize the properties that result from coal catagenesis. The value of $\bar{\gamma}_c$, contrary to the value of R_o for vitrinite is a function of chemical and petrographical components of coal surface structure [27, 28, 29].

It was also stated that fraction of the same coal with lower $\bar{\gamma}_c$ differ from fractions with higher values of $\bar{\gamma}_c$ with their elementary and petrographic composition. Fractions with lower $\bar{\gamma}_c$ value have higher contents of carbon (C^{daf}), hydrogen (H^{daf}) and nitrogen, and higher contents of macerals from vitrinite group, less macerals from inertinite group and considerably lower contents of mineral matter. Reflective ability of all petrographic components in these fractions is slightly higher than that of these components in fractions of higher value of $\bar{\gamma}_c$ [28, 29, 30].



Rys. 10
Zależność refleksyjności wityritu od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla

Fig. 10
Dependence of vitrinite reflectance on the mean critical surface tension of coal

4.5. Wartości $\bar{\gamma}_c$ węgla a jego właściwości technologiczne

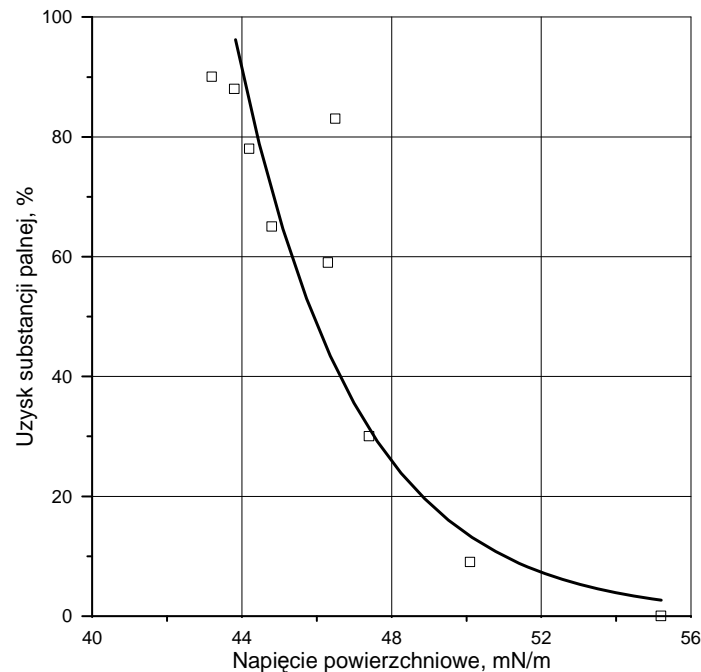
Charakterystykę powierzchni węgla za pomocą wartości $\bar{\gamma}_c$ i σ_{γ_c} wykorzystać można do prognozowania aktywności flotacyjnej węgla i oceny wpływu odczynników flotacyjnych na wzrost hydrofobowości powierzchni, parametru decydującego istotnie o tej aktywności. Określono zależność flotowalności naturalnej [31], i standardowej [18] od średniej krytycznej energii powierzchniowej zwilżania. Na rys. 11 przedstawiono graficznie zależność $\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$, gdzie miarą flotowalności jest uzysk substancji palnej w koncentracji (ε) [18]. Przedstawioną na rys. 11 krzywą tej zależności można opisać równaniem: $\varepsilon = \exp(-3152\bar{\gamma}_c) \cdot 9,637 \cdot 10^7$, przy

4.5. Properties of coal $\bar{\gamma}_c$ versus its process properties

The characteristics of coal surface using $\bar{\gamma}_c$ and σ_{γ_c} values may be used for forecasts of flotation response of coal and for assessment of effect exerted by flotation reagents on the increase of surface hydrophobicity, the latter being a parameter of considerable importance for this response. A dependence of natural [31] and standard [18] flotation ability was determined from the mean critical surface energy of wetting. Fig. 11 shows a graphic representation of function $\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$, where the measure of flotability is recovery of combustible matter in to the concentrate (ε) [18]. The dependence curve presented on Fig. 11 may be described by the following

czym współczynnik korelacji zmiennych wynosi $-0,91$. Jeżeli wartość $\bar{\gamma}_c$ zmienia się od około 42 mJ/m^2 do około 55 mJ/m^2 to uzysk substancji palnej w koncentracji flotacyjnej maleje od około 90% do 0% .

equation: $\varepsilon = \exp(-3152\bar{\gamma}_c) \cdot 9,637 \cdot 10^7$, where correlation coefficient of variables amounts to $-0,91$. If $\bar{\gamma}_c$ value changes from ca 42 mJ/m^2 to ca. 55 mJ/m^2 recovery of combustable matter in the flotation concentrate drops from ca 90% to 0% .



Rys. 11
Zależność flotowalności standardowej mułków węglowych, wyrażonej uzyskiem, od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla

Fig. 11
Relationship between standard floatability, given by recovery, and mean critical surface tension of coal

W tabelicy 4 zestawiono wyniki badań wpływu dwu odczynników na wartości $\bar{\gamma}_c$ i σ_{γ_c} zbioru ziarn węglowych. Tylko odczynnik A zwiększa hydrofobowość badanego węgla i może być stosowany jako odczynnik flotacyjny. Odczynnik B zmniejsza aktywność flotacyjną węgla [32].

Table 4 presents the results of tests performed in order to establish influence of two reagents on the values of $\bar{\gamma}_c$ and σ_{γ_c} of coal particle population. Only the reagent A increases hydrophobicity of tested coal and may be used as a flotation reagent. Reagent B reduces flotability of coal [32].

Tablica 4
Wartości $\bar{\gamma}_c$ i σ_{γ_c} węgla zwilżonych różnymi odczynnikami A i B

Table 4
Mean Values of $\bar{\gamma}_c$ and σ_{γ_c} for coal particles coated with two different A and B reagents

| Odczynnik Reagent | Kopalnia Jastrzębie Coal Mine Jastrzębie | | Kopalnia Zofiówka Coal Mine Zofiówka | |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|
| | $\bar{\gamma}_c$ | σ_{γ_c} | $\bar{\gamma}_c$ | σ_{γ_c} |
| Ziarna niezwilżone Non coated particles | 43,3 | 4,5 | 45,3 | 5,2 |
| Ziarna zwilżone odczynnikami A Particles coated with reagent A | 32,4 | 4,4 | 32,2 | 4,5 |
| Ziarna zwilżone odczynnikami B Particles coated with reagent B | 45,8 | 10,8 | 46,3 | 10,7 |

5. Literatura — References

1. Eliaszcwicz M.G.: *Krajevye ugli smacivanija kak kriterij flotacjonij sposobnosti uglej. Trudy Doneckogo Industrialnogo Instituta, 1941.*
2. Gutierrez J. A., Purcell R.J., Aplan F.F.: *Estimating the hydrophobicity of coal. Colloids and Surfaces, 1984, vol. 12.*
3. Sablik J.: *Własności powierzchniowe węgla kamiennych i stymulatory ich aktywności flotacyjnej. Prace Naukowe GIG, seria dodatkowa, Katowice 1986.*
4. Sablik J.: *Flotacja węgla kamiennych. Wyd. GIG 1998.*
5. Popowa L.A., Petuchow V.N.: *Issledovanije floturijemosti uglej rozlicnych stadii metamorfizma putem zamera teplowych efektow smacivanija. Chimia Tverdogo Topliva 1976, nr 1.*
6. Jessop R.R., Stretton J.L.: *Electrokinetic measurment on coal and a criterion for its hydrophobicity. Fuel, 1969, 48, p. 317.*
7. Pregorlinskaja R.V., Zubkova J.N.: *Vljanije metamorfizma kamiennych uglej na izmenenije energii adsorpcii DF. Chimia Tverdogo Topliva 1978, nr 5.*
8. Diao J., Fuerstenaum D. W.: *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation., Part II: Theoretical analysis., Colloids and Surfaces., 60, 1991.*
9. Fuerstenaum D.W., Diao J., Williams M.C.: *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation., Part I: Experimental investigation., Colloids and Surfaces., 60, 1991.*
10. Zisman W. A.: *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. "Contact Angle, Wettability and Adhesion". ACS Advances in Chem. Ser. Washington D. C., v. 43, 1964.*
11. Hornsby D. T., Leja J.: *Chritical Surface Tension and the Selective Separation of Inherently Hydrophobic Solids., Coal and Surfaces., v. 1, 1980, s. 425.*
12. Hornsby D. T., Leja J.: *A technique for evaluating flotability of coal fines using metanol solutions., Coal Preparation., vol 1, 1984.*
13. Wierzchowski K., Sablik J.: *Zmiany energii powierzchniowej węgla pod wpływem odczynników stosowanych do flotacji. Prace GIG Nr 821, Katowice 1996.*
14. Williams M. C., Fuerstenaum D.W.: *A simple flotation method for rapidly assessing the hydrophobicity of coal particles. International Journal of Mineral Processing 1987, vol.20.*
15. Wierzchowski K., Sablik J.: *Energia powierzchniowa ziarn w mułach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania. Prace Naukowe GIG Nr 775, Katowice 1993.*
16. Sablik J., Wierzchowski K.: *The Effect of Pre-wetting with Flotation Reagents on the Surface Energy of Coals, Coal Preparation, 1994, Vol. 15, pp. 25–34.*
17. Wierzchowski K., Sablik J.: *Wartości krytyczne swobodnej energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą „film flotation”. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 1991, ss. 173–178.*
18. Sablik J.: *Flotowalność mułków węglowych jako funkcja krytycznej energii powierzchniowej zwilżania węgla. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 31, 1997.*
19. Wierzchowski K., Sablik J.: *Effect of storage on surface energy of bituminous coals. Proceedings: Processing of hydrophobic minerals and fine coal, ed. J. Laskowski and G.W. Poling. Vancouver, Canada 1995.*
20. Sablik J., Wierzchowski K.: *Evaluation of the influence of flotation reagents on the hydrophobicity of coal using the film flotation method. Fuel 71, 4, 1992 pp. 474–475.*
21. Sablik J., Wierzchowski K.: *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation reagents. Archives of Mining Sciences Vol. 40 1995 nr 1.*

22. Wierzchowski K.: *Zależność aktywności flotacyjnej węgla od jego energii powierzchniowej*. Praca doktorska, GIG, Katowice 1993.
23. Wierzchowski K., Sablik J.: *Wpływ metyloizobutylokarbinolu na energię powierzchniową zwilżania różnych węgli*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 25, 1992, ss. 41–46.
24. Wierzchowski K., Sablik J.: *Wpływ stymulatora Rokacet 07 na energię powierzchniową węgla*. Zbiór referatów na XXVI Krakowską Konferencję Naukowo Techniczną Przeróbki Kopaliny nt.: *Techniki i technologie w procesach wzbogacania surowców mineralnych i odpadowych AGH Kraków, Centrum PPGSMiE PAN Kraków, Ustroń, wrzesień 1994, ss. 13–18*.
25. Wierzchowski K., Lenartowicz M., Sablik J.: *Napięcie powierzchniowe zwilżania ziarn węglowych wzbogaconych w procesie flotacji*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 2000, *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 88, XXXVII Seminarium: Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*.
26. Sablik J.: *Niejednorodność krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania w zbiorze bardzo drobnych ziarn węglowych*. *Inżynieria Mineralna*, 2000, vol.1, 1.
27. Sablik J., Róg L.: *Refleksyjność i energia powierzchniowa węgla kamiennych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 29, 1995, ss. 39–46.
28. Sablik J., Róg L., Wierzchowski K.: *Selected properties of different coal types in the light of their critical surface tension*, *Proceedings of the 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Buenos Aires, Intemin-Segemar, Argentyna 1997*.
29. Sablik J., Róg L., Wierzchowski K.: *Critical Surface Tension and selected Properties of Different Types of Coal*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 15 1999, IGSMiE PAN*.
30. Róg L., Sablik J.: *Charakterystyka petrograficzna i refleksyjność frakcji węglowych o różnej krytycznej energii powierzchniowej*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 30, 1996, ss. 41–48.
31. Wierzchowski K., Sablik J.: *Dependence of Natural and Reagent Activated Standard Coal Flotation Response on the Surface Energy*, *New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipment, 12 Int. Coal Preparation Congress Cracow, May 1994 pp. 953–959*.
32. Wierzchowski K.: *Ocena odczynników do flotacji węgla metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej*. Zbiór referatów na XI Naukowo-przemysłowe Seminarium „Flotacja węgla”, 1992.