

Jerzy SABLİK\*

## FLOTOWALNOŚĆ MUŁÓW WĘGLOWYCH JAKO FUNKCJA KRYTYCZNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ ZWILŻANIA WĘGLA

Przedstawiono wyniki badań zależności flotowalności mułów węglowych, określanej na podstawie uzysku substancji palnej w koncentracji, od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego  $\bar{\gamma}_c$ , zdefiniowanego jako graniczne napięcie powierzchniowe roztworu wodnego metanolu, dla którego ziarna umieszczone na powierzchni tego roztworu toną. Stwierdzono, że zależność ta ma charakter eksponencjalny, a uzysk substancji palnej w zależności od  $\bar{\gamma}_c$  zmniejsza się od 90% dla węgla średnio uwęglonych do 0% dla węgla nisko uwęglonych. Wykorzystując uzyskane wyniki oraz wyniki wcześniejszych publikacji dokonano analizy przyczyn zróżnicowania standardowej aktywności flotacyjnej różnych węgla.

### WSTĘP

Flotowalność mułów węglowych jest funkcją wielu zmiennych, a przede wszystkim właściwości powierzchniowych węgla. Cechą charakterystyczną powierzchni, warunkującą aktywność flotacyjną, jest jej hydrofobowość, będąca odzwierciedleniem stanu energetycznego powierzchni. Miarą ilościową tej właściwości może być napięcie powierzchniowe węgla.

Opracowana w latach osiemdziesiątych przez Fuerstenau'a i współpracowników (1991) metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (*film flotation*) umożliwia stosunkowo łatwe, szybkie i bezpośrednie wyznaczenie energii powierzchniowej ciał nisko energetycznych, do których zalicza się także węgiel kamienny. Można założyć, że wyznaczone tą metodą średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania węgla, zdefiniowane jako graniczne napięcie powierzchniowe roztworu wodnego metanolu, przy którym ziarna umieszczone na powierzchni tego roztworu toną, stanowi miarę hydrofobowości jego powierzchni (Williams, Fuerstenau 1987), na którą składają się energetyczne oddziaływania apolarnych i polarnych elementów struktury substancji węglowej. Potwierdzają to badania zależności między średnim krytycznym napięciem powierzchniowym węgla ( $\bar{\gamma}_c$ ) a stopniem jego

---

\* Główny Instytut Górnictwa, 40-166 Katowice, pl. Gwarków 1.

zmetamorfizowania (określonym za pomocą zawartości węgla pierwiastkowego  $C^{daf}$  w węglu). Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia maleje napięcie powierzchniowe od około  $55 \text{ mJ/m}^2$  do około  $42 \text{ mJ/m}^2$ , przy czym stopień korelacji zależności  $\bar{\gamma}_c = f(C^{daf})$  wynosi

$-0,95$  (Wierzchowski, Sablik 1991, 1993; Sablik, Róg 1995). Badania flotowalności mułów węglowych prowadzone w warunkach standardowych, to znaczy jednakowych dla różnych typów węgla (np. wg ISO) wykazały, że aktywność flotacyjna mierzona uzyskiem substancji palnej w koncentracji, zmienia się od około 0% dla najniższej uwęglonych węgli energetycznych do około 90% dla średnio uwęglonych węgli koksowych (Sablik, Brzezina 1992).

Wychodząc z założenia, że średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla powinno lepiej charakteryzować węgiel jako przedmiot flotacji badano zależność flotowalności standardowej od tego parametru. Wyniki badań takiej zależności przedstawiono w dalszej części opracowania.

## CHARAKTERYSTYKA MUŁÓW WĘGLOWYCH

Badania przeprowadzono na próbkach węgla i mułu węglowego o różnym stopniu zmetamorfizowania, od najniższej uwęglonych, charakteryzujących się małym stopniem aromatyzacji i zawierających grupy funkcyjne tlenowe hydroksylowe i karboksylowe (Ihnatowicz 1952), do wysoko zmetamorfizowanych, w których tlen występuje wyłącznie w połączeniach organicznych, a stopień aromatyzacji oraz uporządkowanie struktury wewnętrznej węgla są wysokie (Łazarow, Angielowa 1976). Charakterystykę badanych mułów węglowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych mułów węglowych

Typ węgla	Zawartość węgla $C^{daf}$ , %	Zawartość popiołu, %		Zawartość tlenu $O^{daf}$ , %	Klasa ziarnowa, $\mu\text{m}$ , %		
		w mule węglowym	w czystej skale węglowej		> 300	300–100	< 100
31,1	78,3	42,2	0,2	13,2	1,9	11,3	86,8
31,2	79,2	52,5	2,9	12,0	1,8	13,6	84,6
32,1	79,9	27,8	5,0	11,3	14,8	28,3	56,9
32,2	81,9	45,0	6,8	10,2	10,5	25,0	64,5
33	84,1	33,1	4,5	8,1	8,9	21,4	69,7
34	85,9	25,6	4,9	6,4	21,8	26,3	51,9
35,1	87,2	22,4	3,1	5,2	11,1	39,5	53,0
35,1	87,6	18,6	2,6	5,0	5,0	37,3	57,7

37	89,9	34,6	7,5	3,2	7,8	19,1	73,1
----	------	------	-----	-----	-----	------	------

## METODYKA BADAŃ

Celem badań było określenie flotowalności mułów węglowych w warunkach standardowych, podobnych do opisanych w standardzie ISO (8858-1). Doświadczenia flotacyjne prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej subaeracyjnej o pojemności komory 1 dm<sup>3</sup>, a liczba obrotów wirnika wynosiła 1200 min<sup>-1</sup>. Maszyna była wyposażona w mechaniczny zgarniacz piany. Odczynnik podawano na początku flotacji w postaci mieszaniny złożonej z 90% *n*-dodekanu (DD) ze środkiem pianotwórczym MIBC (10%) i kondycjonowano przez 30 sekund. Dawka odczynnika wynosiła 1 kg/Mg mułu. Flotację prowadzono dla koncentracji części stałych w zawiesinie równej 100 kg/m<sup>3</sup>. Proces flotacji prowadzono do momentu pojawienia się tzw. pustej piany. Produkty flotacji odwadniano, suszono i ważono, a następnie oznaczano w nich zawartość popiołu. Jako parametr służący ocenie wyników wzbogacania zastosowano uzysk substancji palnej w koncentracie  $\varepsilon$ . Obliczono go z zależności:

$$\varepsilon = \frac{\gamma(100 - \nu)}{100 - \alpha}$$

gdzie:

$\gamma$  – wychód koncentratu, %

$\nu$  – zawartość popiołu w koncentracie, %

$\alpha$  – zawartość popiołu w nadawie, %

Średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla  $\bar{\gamma}_c$  wyznaczono metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej znanej z literatury (Fuerstenau et al. 1991, Wierzchowski, Sablik 1993). Rozdzielenie zbioru ziarn na frakcje liofilowe i liofobowe na powierzchniach kilku roztworów metanolu w wodzie o różnym napięciu powierzchniowym umożliwia wyznaczenie krzywej rozkładu energii powierzchniowej dla tego zbioru.

Z równania (Diao, Fuerstenau 1991):

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

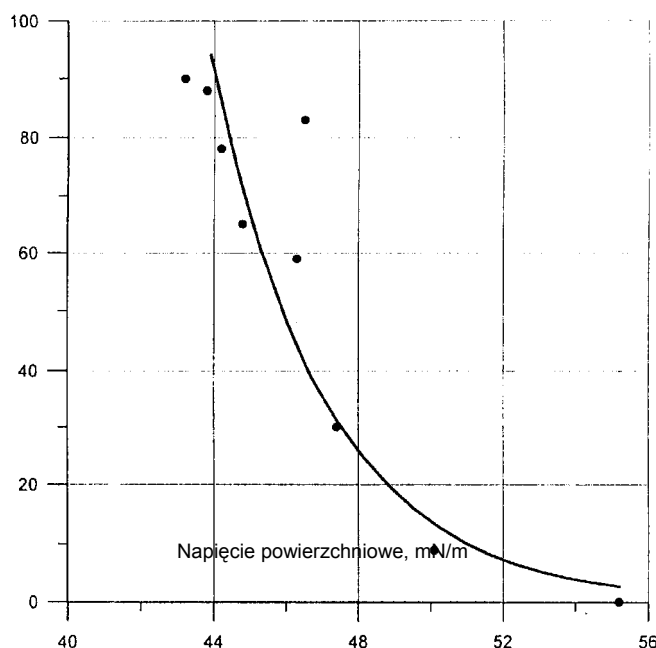
gdzie:

$\gamma_c$  – napięcie powierzchniowe

$f(\gamma_c)$  – histogram krytycznego napięcia powierzchniowego zbioru ziarn (funkcja gęstości) można obliczyć wartości średniego krytycznego napięcia powierzchniowego powierzchni węgla.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań przedstawiono jako funkcję zależności uzysku substancji palnej w koncentracji flotacyjnym od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla ( $\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$ ) na rysunku. Wzrastającemu napięciu powierzchniowemu węgla towarzyszy spadek aktywności flotacyjnej węgla i w konsekwencji zmniejszenie się uzysku substancji palnej w koncentracji. Dla badanych próbek węgla średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zmienia się w granicach od około 42 mJ/m<sup>2</sup> do około 55 mJ/m<sup>2</sup>, zaś uzysk substancji palnej w koncentracji od około 90% do 0%.



Rys. Zależność flotowalności standardowej mułów węglowych, której miarą jest uzysk substancji palnej w koncentracji od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla

Przedstawione na rysunku krzywe zależności funkcji  $\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$  można opisać równaniem:

$$\varepsilon = \exp(-0,315223\bar{\gamma}_c) \cdot 9,6367 \cdot 10^7$$

przy czym współczynnik korelacji wynosi  $-0,91$ .

We wcześniejszej pracy autora (Sablik, Brzezina 1992) został przedstawiony pogląd, że wyniki badania standardowej aktywności flotacyjnej węgla mogą być wykorzystane przede wszystkim do rozważań nad mechanizmem flotacji węgla. Dla

celów praktycznych należy określić tzw. flotowalność technologicznie optymalną, którą uzyskuje muł węglowy, kiedy wszystkie przedstawione parametry procesu są optymalne, nie zaś jednakowe, jak w przypadku badania aktywności flotacyjnej standardowej. Zróżnicowaną flotowalność standardową różnych węgli wyjaśnia się różną zawartością tlenowych grup funkcyjnych w węglu oraz stopniem aromatyzacji organicznych związków węgla, a także ilością substancji mineralnych zdyspergowanych w masie węgla. Wszystkie te czynniki wpływają znacznie na hydrofobowość powierzchni węgla. Wartości napięcia powierzchniowego węgla  $\gamma_c$  są odzwierciedleniem tych różnych oddziaływań uwarunkowanych budową chemiczną węgla.

Badania wykonane metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej wykazały, że w danym zbiorze ziarn poddawanych flotacji może wystąpić bardzo duże ich zróżnicowanie ze względu na energię powierzchniową, w granicach od około 30  $\text{mJ/m}^2$  do około 80  $\text{mJ/m}^2$  (Wierzchowski, Sablik 1991, Wierzchowski, Sablik 1993, Sablik, Wierzchowski 1994). W tabelicy 2 przedstawiono przykładowe rozkłady ziarn o różnych napięciach powierzchniowych w danej populacji w zależności od typu węgla. W przypadku węgla koksowych udział ziarn o napięciu powierzchniowym mniejszym od 44  $\text{mJ/m}^2$  może w danej populacji wynosić 75%, podczas gdy w przypadku nisko uwęglonych węgla energetycznych tylko 16–28%. W zbiorach ziarn węgla o mniejszym uwęgleniu większość stanowią ziarna o większych napięciach powierzchniowych. Powoduje to, że pod wpływem standardowego odczynnika flotacyjnego średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla koksowych może zostać obniżone do około 30  $\text{mJ/m}^2$ , węgla energetycznych zaś tylko do 39–42  $\text{mJ/m}^2$  (Sablik, Wierzchowski 1994, 1995). Powierzchnie ziarn o wyższej energii powierzchniowej są dodatkowo podatne na okluzję bardzo drobno zdyspergowanymi cząstkami minerałów ilastych

Tabela 2. Charakterystyki energetyczne populacji ziarn węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania

Typ węgla	Udział ziarn o napięciu powierzchniowym, %		
	$\gamma_c < 44 \text{ mJ/m}^2$	$44 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_c < 55 \text{ mJ/m}^2$	$\gamma_c > 55 \text{ mJ/m}^2$
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 31.1	16	34	50
Wybrany węgiel 35	72	28	0

(Sablik 1980), które towarzyszą węglom o niskim stopniu zmetamorfizowania, powodując ich depresję. W efekcie flotowalność standardowa mułu węglowego o napięciu powierzchniowym ziarn wynoszącym około 55  $\text{mJ/m}^2$  może wykazywać

wartości zbliżone do zera. W przypadku węgla o wyższym stopniu zmetamorfizowania, gdzie mniejsze napięcie powierzchniowe jest uwarunkowane przede wszystkim działaniem sił dyspersyjnych, istnieją korzystne warunki do adhezji odczynników apolarnych, flotowalność standardowa mierzona uzyskiem substancji palnej w koncentracji może osiągnąć wartość około 90%. Są to wartości zbliżone do osiąganych w warunkach optymalnych dla mułów węgla o wyższym stopniu zmetamorfizowania. Podobnie jak średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zmienia się w sposób ciągły od wartości najmniejszej do największej dla badanych węgla tak i flotowalność standardowa ma w zależności od typu węgla wartości pośrednie, a więc większe od 0% i mniejsze od 90%.

Wyniki badań i ich dyskusja dowodzą, że średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla może być wykorzystane do prognozowania flotowalności standardowej mułów węglowych. Bardziej szczegółowo różnice we flotowalności standardowej różnych typów węgla można uzasadnić różnym udziałem ziarn o wyższej lub niższej energii powierzchniowej w danej populacji.

#### LITERATURA

- DIAO J., FUERSTENAU D. W., 1991, *Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part II: Theoretical analysis*, Colloids and surfaces, 60, 145–160.
- FUERSTENAU D. W., DIAO J., WILLIAMS M. C., 1991, *Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part I: Experimental investigation*, Colloids and Surfaces, 60, 127–144.
- IHNATOWICZ A., 1952, *Badania nad grupami tlenowymi w węglu kamiennym*, Prace GIG, Komunikat nr 125, Katowice.
- ISO 8858–1, Hard coal. Froth flotation testing. Part 1. Laboratory procedure.
- ŁAZAROW Ł., ANGLEŃOWA G., 1976, *Structure of hard coal*, *Chimia Twierdого Topliwa* nr 3 (in Russian).
- SABLİK J., 1980, *Flotowalność polskich węgla kamiennych jako funkcja stopnia ich uwęglenia*, Prace GIG, Seria dodatkowa, Katowice.
- SABLİK J., BRZEZINA R., 1992, *Aktywność flotacyjna mułów węglowych w warunkach standardowych i technologicznie optymalnych*, *Przeł. Górn.*, 48, 4, 22–28.
- SABLİK J., RÓG L., 1995, *Refleksyjność i energia powierzchniowa węgla kamiennych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 29, 39–46.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K., 1994, *The effect of prewetting with flotation reagents on the surface energy of coal*, *Coal Preparation*, 15, 25–34.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K., 1995, *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation reagents*, *Archives of Mining Sciences*, 40, 1, 111–120.
- WILLIAMS M. C., FUERSTENAU D. W., 1987, *A simple flotation method for rapidly assessing the hydrophobicity of coal particles*, *International Journal of Mineral Processing*, 20.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J., 1991, *Wartości krytyczne energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą „film flotation”*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 173–178.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J., 1993, *Energia powierzchniowa ziarn w mułach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, *Prace naukowe GIG*, No. 775, Katowice.

**Sablik J.**, Dependence of coal slurries flotability on the mean critical surface tension of coal. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 235–240 (in Polish)

Investigation results of the dependence of coal slurries flotability, the measure of which was the recovery of combustible, on mean critical surface tension  $\bar{\gamma}_c$  defined as such a border value of the methanol–water solution surface tension, that a particle placed on this surface sink, are presented. It was found that the equation describing the phenomenon was exponential and the recovery of combustible depending on  $\bar{\gamma}_c$  decreases from 90% for middle rank coal to 0% for low rank coal. Making advantage of these results and some results published earlier, the analysis for reasons for the differentiation of coals standard flotability has been conducted.