

Leokadia RÓG*, Jerzy SABLIK*

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA I REFLEKSYJNOŚĆ FRAKCJI WĘGLOWYCH O RÓŻNEJ KRYTYCZNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Średnia wartość krytycznej energii powierzchniowej węgla jest jednym z parametrów charakteryzujących własności węgla. Zależy ona w sposób istotny od budowy chemicznej i stopnia uwęglenia substancji organicznej. Badano wydzielone z węgla kamiennych frakcje o różnej krytycznej energii powierzchniowej i wykazano, że ich skład petrograficzny zmienia się w sposób charakterystyczny w zależności od napięcia powierzchniowego roztworu użytego do rozdziału. We frakcjach o mniejszej energii powierzchniowej wzrasta udział macerałów grupy wityrnytu, a maleje udział macerałów grupy inertytnitu. Znacznie obniża się w nich zawartość substancji mineralnej. Skład chemiczny wydzielonych frakcji jest również zróżnicowany. Frakcje o mniejszej energii powierzchniowej wykazują większą zawartość węgla, wodoru i azotu. Refleksyjność macerałów o mniejszej energii powierzchniowej jest większa, szczególnie w przypadku macerałów inertytnitowych.

WSTĘP

Opracowana w latach osiemdziesiątych metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (Fuerstenau et al. 1991; Diao, Fuerstenau 1991) umożliwia badania dostarczające nowych lub bardziej precyzyjnych informacji o niektórych właściwościach węgla. Wyznaczana tą metodą krytyczna energia powierzchniowa może być rozważana jako odzwierciedlenie złożonej budowy węgla, może być zatem miarą niektórych jego właściwości, takich jak stopień uwęglenia (Wierzchowski, Sablik 1991; Sablik, Róg 1995), hydrofobowość powierzchni (Fuerstenau et al. 1990), stopień utlenienia powierzchni (Fuerstenau et al. 1989) itp. Metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej może dostarczyć także informacji o zmianach własności powierzchniowych węgla lub innych minerałów, będących skutkiem zwilżania ich powierzchni różnymi odczynnikami chemicznymi (Sablik, Wierzchowski 1992; Sablik, Wierzchowski 1994; Sablik, Wierzchowski 1995). Wyniki badań uzyskiwane na tej drodze są wykorzystywane zarówno w rozważaniach teoretycznych, jak i do celów użytkowych, w przypadku takich procesów, jak: flotacja, aglomeracja olejowa, sedymentacja, odwadnianie i inne.

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

W dalszym ciągu niniejszego opracowania przedstawiono wyniki badań frakcji węglowych wydzielonych metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej, z punktu widzenia ich budowy chemicznej, petrograficznej oraz stopnia uwęglenia określonego wskaźnikiem refleksyjności.

PRZEDMIOT BADAŃ

Przedmiotem badań były próbki węgla gazowo-płomiennego z KWK „Halemba” oraz ortokoksowego z KWK „Zofiówka”. Charakterystykę węgla wyjściowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka węgla wyjściowych*
Coal characterisation*

Kopalnia	Typ węgla	A^a	Grupy macerałów (% obj.)			Substancje mineralna (% obj.)
			Witrynit	Liptynit	Inertynit	
„Halemba”	32,2	7,76	68	9	20	3
„Zofiówka”	35,1	6,55	82	2	13	3

*Typ węgla według PN-82/G-97002

Średnia krytyczna energia powierzchniowa węgla z kopalni „Halemba” wynosi $47,9 \text{ mJ/m}^2$, a niejednorodność energetyczna powierzchni ziarn $10,2 \text{ mJ/m}^2$. Dla węgla z kopalni „Zofiówka” liczby te wynoszą odpowiednio $43,2 \text{ mJ/m}^2$ i $6,9 \text{ mJ/m}^2$.

METODYKA BADAŃ

Wydzielanie frakcji węglowych różniących się krytyczną energią powierzchniową

Próbki badanych węgla rozdrabniano stopniowo do uziarnienia poniżej $300 \mu\text{m}$, a następnie wydzielono klasę ziarnową $200\text{--}300 \mu\text{m}$. Otrzymane ziarna poddawano rozdziałowi metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej na powierzchniach wodnych roztworów metanolu o napięciach powierzchniowych 60 mN/m , 50 mN/m i 40 mN/m metodą opisaną wcześniej (Fuerstenau et al. 1991). Uzyskane frakcje analizowano następnie ze względu na skład chemiczny, skład petrograficzny oraz refleksyjność.

Analiza zawartości macerałów i substancji mineralnej we frakcjach

Analizę budowy petrograficznej frakcji wykonano na zglądach ziarnowych przygotowanych według PN-92/G-04563. Jako substancji wiążącej użyto żywicy syntetycznej Epidian 5 zmieszanej z utwardzaczem w stosunku 5:1. Po wyszlifowaniu i wypolerowaniu zglądy

analizowano w świetle odbitym, niespolaryzowanym w imersji olejowej (zastosowano olejek imersyjny, nieschnący o współczynniku załamania światła $n_{D23} = 1,5180 \pm 0,0004$). W analizie wykorzystano mikroskop firmy Reichert. Oznaczanie zawartości macerałów i substancji mineralnej przeprowadzono metodą punktową. Wykonano 500 odczytów dla każdego zglądu, pokrywając jego powierzchnię siatką punktów pomiarowych. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono procentowy udział macerałów grupy wityrynytu, liptynytu i inertynytu oraz substancji mineralnej w % objętościowych.

Oznaczanie refleksyjności składników petrograficznych frakcji

Wskaźnik refleksyjności (R) jest jednym z podstawowych parametrów oceny stopnia uwęglenia substancji organicznej węgla. Oznaczanie polega na pomiarze natężenia fotonów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od wypolerowanej powierzchni badanego węgla. Pomiarów współczynnika refleksyjności składników petrograficznych wydzielonych frakcji dokonano na tych samych zglądach ziarnowych, na których oznaczono zawartość macerałów. Oznaczanie wykonano zgodnie z PN-92/G-04524, mikroskopem firmy Optron, wyposażonym w fotopowielacz, w świetle odbitym w imersji olejowej (parametry olejku podano wcześniej). Pomiary wykonano na macerałach grupy wityrynytu (kolinicie), grupy liptynytu (sporynicie) i grupy inertynytu (semifuzynicie i fuzynicie). Odczytów dokonywano dla punktów wzdłuż linii rozmieszczonych równomiernie na całej powierzchni zglądu. W przypadku oznaczania średniej refleksyjności wityrynytu i liptynytu wykonano 100 pomiarów, w przypadku inertynytu, z powodu dużego rozrzutu między wartościami, dokonano 300 odczytów. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono średnią refleksyjność poszczególnych macerałów w % objętościowych.

Analiza chemiczna frakcji

Badania budowy chemicznej wydzielonych frakcji objęły podstawowe parametry analizy technicznej, tzn.: zawartość wilgoci (W^a), i popiołu (A^a) oraz analizę składu elementarnego obejmującą: zawartość węgla (C^a), wodoru (H^a) i azotu (N^a). Wszystkie oznaczania wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami:

- zawartość wilgoci i popiołu według PN-92/G-04560;
- zawartość węgla, wodoru i azotu według procedury zgodnej z normami klasycznymi (normy PN-90/G-04525 i PN-79/G-04523), opracowanej w Laboratorium Oceny i Prognoz Jakości Węgla GIG, automatycznym analizatorem LECO-CHN-600.

Wyniki analizy elementarnej przeliczono na stan suchy bezpopiołowy (daf) według PN-91/G-04510.

WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Wyniki analiz mikroskopowych frakcji o różnej energii powierzchniowej zestawiono w tabeli 2. Zawartość macerałów jest zróżnicowana. Z dwóch frakcji uzyskanych

z jednego węgla, przy użyciu cieczy o danym napięciu powierzchniowym, frakcja pływająca w porównaniu z frakcją tonącą wykazuje wyższą zawartość macerałów grupy wityrynytu, niższą zawartość macerałów grupy inertynitu oraz, z wyjątkiem jednego przypadku, znacznie niższą zawartość substancji mineralnej. Wyjątkiem tym są frakcje uzyskane z węgla KWK „Halemba” przy użyciu cieczy o napięciu powierzchniowym 60 mN/m, w których substancja mineralna, oznaczona mikroskopowo, rozłożyła się równomiernie w frakcji pływającej i tonącej.

Udział liptynitu w budowie frakcji nie wykazuje regularności. Procentowo, w większości przypadków, jest go więcej w frakcjach pływających.

W miarę obniżania napięcia powierzchniowego roztworu użytego do rozdzielania, zmienia się charakterystycznie skład maceralny frakcji pływających i tonących. Wzrasta procentowy udział wityrynytu od 69% obj. do 84 % obj. w frakcjach pływających uzyskanych z węgla KWK „Halemba” i od 82% obj. do 87% obj. w frakcjach pływających z KWK „Zofiówka”. Równocześnie maleje zawartość macerałów grupy inertynitu, mniej regularnie od 20% obj. do 10% obj. w frakcjach pływających KWK „Halemba” oraz z większą regularnością od 15% obj. do 10% obj. w przypadku frakcji pływających otrzymanych z węgla KWK „Zofiówka”.

Zawartość substancji mineralnej we wszystkich frakcjach pływających jest niska, maksymalnie 2% obj. O stopniu czystości frakcji pływających świadczą pośrednio udziały procentowe substancji mineralnej w frakcjach tonących. Na przykład w przypadku próbki nr 4 (tab. 2) zawartość ta wynosi 26% obj. (w węglu wyjściowym zawartość substancji mineralnej wynosiła 3% obj.).

Zarówno w przypadku węgla KWK „Halemba”, jak i węgla KWK „Zofiówka”, najkorzystniejszy skład petrograficzny, z technologicznego punktu widzenia, wykazują frakcje uzyskane przy użyciu roztworu o napięciu powierzchniowym 40 mN/m. Frakcje pływające w obu tych przypadkach wykazują najwyższą zawartość wityrynytu, najniższą zawartość inertynitu i bardzo niską zawartość substancji mineralnej.

Wyniki oznaczania refleksyjności składników petrograficznych wydzielonych frakcji zestawiono w tabeli 2. Wartości wskaźników refleksyjności są mało zróżnicowane, chociaż prawie w każdym przypadku refleksyjność wityrynytu frakcji pływającej jest nieco wyższa od refleksyjności wityrynytu odpowiadającej jej frakcji tonącej. Silniej zaznaczone tendencje tego typu stwierdzono w przypadku refleksyjności inertynitu we frakcjach o różnej energii powierzchniowej. Ponadto w przypadku węgla z obu kopalń, w frakcjach pływających, uzyskanych przy użyciu roztworu o napięciu powierzchniowym 40 mN/m, refleksyjność inertynitu jest najniższa w porównaniu z refleksyjnością inertynitu w pozostałych frakcjach pływających.

Wyniki analiz chemicznych wydzielonych frakcji przedstawiono w tabeli 3. Porównując zawartość popiołu w frakcjach pływającej i tonącej uzyskanych z tej samej prób-

Tabela 2. Skład petrograficzny i refleksyjność składników petrograficznych w frakcjach o różnej energii powierzchniowej.
Petrographic composition and reflectance of petrographic components in fractions with different surface energies.

Kopalnia	Numer próbki	Napięcie powierzchniowe roztworu (mN/m)	Frakcja	Wychód frakcji (% wag.)	Grupy macerałów (%obj.)			Substancja mineralna SM (%obj.)	Refleksyjność (%)		
					Witrynit	Liptynit	Inertynit		Witrynit R_{vit}	Liptynit R_{ol}	Inertynit R_{ot}
„Halemba”	1	60	plywająca tonąca	80	69	10	19	2	0,71	0,20	1,91
	2	50	plywająca tonąca	20	63	10	25	2	0,69	0,20	1,74
Typ węgla 32.2	3	40	plywająca tonąca	68	70	10	20	śl	0,72	0,20	1,73
	4	60	plywająca tonąca	32	60	9	21	10	0,71	0,21	1,61
„Zofiówka”	5	50	plywająca tonąca	15	84	5	10	1	0,71	0,22	1,72
	6	40	plywająca tonąca	85	69	7	21	3	0,72	0,22	1,61
Typ węgla 35.1	7	60	plywająca tonąca	90	82	2	15	1	1,09	0,66	2,14
	8	50	plywająca tonąca	10	61	1	12	26	1,08	0,72	2,04
	9	40	plywająca tonąca	87	84	1	13	2	1,09	0,69	2,09
	10	50	plywająca tonąca	13	72	2	14	12	1,07	0,66	1,89
	11	60	plywająca tonąca	52	87	3	10	śl	1,04	0,71	1,94
	12	40	plywająca tonąca	48	79	2	16	3	1,09	0,66	1,85

Typ węgla wg PN-82/G-97002

Tabela 3. Wyniki analiz chemicznych frakcji węglowych o różnej energii powierzchniowej
Chemical analysis results of coal fractions with different surface energies

Kopalnia	Numer próbki	Napięcie powierzchniowe roztworu (mN/m)	Frakcja	Wychód frakcji (% wag.)	Zawartość (% wag.)						
					A ^a	C ^a	H ^a	N ^a	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}
„Halemba”	1	60	plywająca	80	6.37	74.94	5.66	1.07	82.43	6.23	1.18
	2	50	tonąca	20	11.62	69.93	4.83	0.93	81.82	5.65	1.09
Typ węgla 32.2			plywająca	68	6.16	74.42	6.08	1.02	81.86	6.09	1.12
	3	40	tonąca	32	10.96	70.27	4.53	0.93	81.54	5.25	1.08
„Zofiówka”			plywająca	15	4.49	75.03	5.62	1.05	81.78	6.13	1.14
	4	60	tonąca	85	9.00	71.66	4.82	0.97	81.30	5.45	1.09
Typ węgla 35.1			plywająca	90	4.58	82.28	5.35	1.25	87.35	5.67	1.33
	5	50	tonąca	10	27.67	58.48	2.95	0.92	82.15	4.13	1.23
			plywająca	87	4.26	82.63	5.54	1.20	87.40	5.87	1.27
	6	40	tonąca	13	23.32	63.57	3.21	0.95	84.04	4.24	1.25
			plywająca	52	2.41	84.79	5.71	1.29	88.12	5.94	1.34
			tonąca	48	9.74	77.26	4.21	1.14	86.71	4.72	1.28

Objasnienie: typ węgla wg PN-82/G-97002

()^a – wartości parametrów w próbie analitycznej (stan powietrzno suchy)

()^{daf} – wartość parametrów przeliczona na stan suchy bezpopiołowy

ki obserwuje się znacznie, czasem kilkukrotnie, wyższą zawartość popiołu w frakcjach tonących, natomiast we wszystkich frakcjach pływających zawartość popiołu jest niższa od zawartości popiołu w węglu, z którego zostały wydzielone. W miarę obniżania napięcia powierzchniowego użytego do rozdziału, zawartość popiołu w frakcjach pływających maleje od 6,37% wag. do 4,49% wag. w przypadku węgla z KWK „Halemba” oraz od 4,58% wag. do 2,41% wag. w przypadku węgla KWK „Zofiówka”.

Skład elementarny wydzielonych frakcji nie wykazuje charakterystycznych zmian. W przypadku wszystkich próbek, frakcja pływająca wykazuje wyższe zawartości węgla (C^{daf}), wodoru (H^{daf}) i azotu (N^{daf}) w porównaniu z odpowiadającą jej frakcją tonącą, co pośrednio świadczy o niższej zawartości w niej tlenu (O^{daf}). Zawartość węgla w frakcjach pływających z KWK „Halemba” maleje przy obniżaniu napięcia powierzchniowego, co związane jest najprawdopodobniej ze zmniejszaniem się zawartości inertynitu, macerału bogatego w węgiel. W węglu z KWK „Zofiówka” natomiast zawartość C^{daf} w frakcjach pływających wzrasta w tym samym kierunku, pomimo obniżania zawartości inertynitu. Spowodowane jest to tym, że zawartość pierwiastka C w witrynicie, którego zawartość wyraźnie wzrasta, jest wysoka i to rekompensuje ubytek pierwiastka C, związany z obniżaniem się zawartości inertynitu.

WNIOSKI

Budowa chemiczna i petrograficzna frakcji węglowych o różnej energii powierzchniowej jest zróżnicowana. Z dwóch frakcji uzyskanych z jednego węgla metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej, frakcja pływająca, w porównaniu z frakcją tonącą, wykazuje wyższą zawartość macerałów grupy witrynit, niższą zawartość macerałów grupy inertynitu oraz znacznie niższą zawartość substancji mineralnej. W miarę obniżania napięcia powierzchniowego cieczy użytej do rozdzielania, w otrzymanych frakcjach pływających wzrasta procentowy udział witrynit i maleje zawartość inertynitu. Refleksyjność (R_o) wszystkich składników petrograficznych w frakcjach pływających jest nieco wyższa od ich refleksyjności w frakcjach tonących. Szczególnie wyraźnie uwidacznia się to w przypadku inertynitu.

Zawartość popiołu (A^a) w każdej frakcji pływającej jest niższa, czasem nawet kilkukrotnie, od zawartości popiołu w frakcji tonącej uzyskanej przy użyciu cieczy o tym samym napięciu powierzchniowym i niższa od zawartości w próbce wyjściowej węgla.

Frakcja pływająca wykazuje wyższą zawartość węgla (C^{daf}), wodoru (H^{daf}) i azotu (N^{daf}) w porównaniu z zawartością tych pierwiastków w frakcji tonącej uzyskanej z tej samej próbki węgla przy użyciu cieczy o tym samym napięciu powierzchniowym.

LITERATURA

- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterisation of wettability of solid parties by film flotation II. Theoretical analysis*, Coloids and Surfaces 60, 145–160.

- FUERSTENAU D.W., DIAO J., Yang C.C (1989), *On the dry thermal and wet chemical oxidation of coal*, Fluid Particle Separation Journal 2, 3.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., HANSON J.S. (1990), *Estimation of the distribution of surface sites and contact angles on coal particles from film flotation data*, Energy and Fuels 4, 34, 34–37.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., WILLIAMS M.C. (1991), *Characterization of wettability of solid particles by film flotation I. Experimental investigation*, Colloids and Surfaces 60, 127–144.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K. (1992), *Evaluation of the influence of flotation reagents on the hydrophobicity of coal using the film flotation method*, Fuel 4, 71, 474–475.
- 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., RÓG L. (1995), *Refleksyjność i energia powierzchniowa*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 29, 39–46.
- 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.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1991), *Wartości krytyczne energii powierzchniowej polskich węgli kamiennych określone metodą „film flotation”*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 173–178.

Róg L., Sablik J. (1996), Petrographical characteristic and reflectance of coal fractions of different critical surface energies, Physicochemical Problems of Mineral Processing 30, 41–48 (Polish Text).

Mean critical surface energy of coal is one of the parameters which can be used for characterisation of coal properties. The critical surface energy depends on the chemical structure and coalification degree of carbonaceous matter in coal. Selected from coal fraction with different surface energy were tested. It was shown that the petrographic composition of the fractions change according to the surface tension of the solution used for separation. The fractions of low critical surface energy contained more macerals of the vitrinite group and less macerals of the inertinite group. The content of mineral matter in this fractions was significantly lower. The chemical composition of the tested fractions was also different because the fractions of low critical surface energy had a greater content of carbon, hydrogen and nitrogen. The reflectance of the macerals of low critical surface energy fractions, was higher especially in the case of the inertinite macerals group.