

Jerzy SABLİK\*, Leokadia RÓG\*

## REFLEKSYJNOŚĆ I ENERGIA POWIERZCHNIOWA WĘGLI KAMIENNYCH

Refleksyjność witrynu jest wykorzystywana jako parametr umożliwiający charakterystykę węgla, ich klasyfikację i w konsekwencji wnioskowanie o sposobie ich utylizacji. Zakładając, że podobną rolę spełniać mogłyby wartości średniej krytycznej energii powierzchniowej przeprowadzono badania obu tych parametrów na próbkach węgla o różnym stopniu uwęglenia (zmetamorfizowania). Wykazano, że współczynnik korelacji między średnią krytyczną energią powierzchniową węgla a charakteryzującą uwęglenie zawartością pierwiastka C w substancji węglowej jest duży oraz istotny i wynosi  $-0,96$ . Ten sam współczynnik odniesiony do refleksyjności witrynu wynosi  $0,87$ .

### 1. WSTĘP

Węgiel to pojęcie zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i utylitarnego niejednoznaczne, opisujące wiele odmian tej ważnej kopaliny. Uwarunkowania genetyczne, jak i zachodzące w czasie metamorfizacji substancji węglowej zmiany powodują, że różne gatunki węgla różnią się istotnie zarówno właściwościami fizykochemicznymi, jak i technologicznymi, a więc także sposobem wzbogacania i wykorzystania. Fakt ten spowodował konieczność intensywnych badań nad właściwościami węgla, które mogłyby stać się podstawą opracowania systemu klasyfikacji umożliwiającego przekazywanie informacji o jakości węgla na podstawie prostego kodu. Spójny system klasyfikacji naturalnych paliw stałych powstał w Polsce już pod koniec lat czterdziestych bieżącego stulecia (Laskowski, Roga 1949). Prace z tego zakresu o zasięgu międzynarodowym, w których udział brała także Polska, zakończone zostały w roku 1956 przyjęciem Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla wg typów (International Classification 1956). Zarówno klasyfikacje międzynarodowe jak i polskie wykorzystywały niektóre podstawowe właściwości węgla jak zawartość pierwiastka węgla, zawartość części lotnych, ciepło spalania, spiekalność itp. do zaszeregowania danego węgla do określonego typu. Praktyka wykazała, że wprowadzony w 1956 r. system klasyfikacji wykazywał pewne braki. Opracowano zatem nową Międzynarodową Klasyfikację Węgla oraz system kodyfikacji uwzględniający między innymi nowy parametr charakteryzujący węgle – refleksyjność witrynu (Chruściel et al. 1984; Chruściel 1988; International Coalification System 1988).

---

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

Można zauważyć, że proces wykorzystania różnych właściwości węgla do doskonalenia systemów klasyfikacji, a także do oceny sposobów jego wzbogacania i utylizacji, nie jest zakończony. Nowe osiągnięcia na polu badań nad właściwościami substancji o tak złożonej budowie jak węgle mogą przynieść nowe rozwiązania w tym zakresie.

Jedną z ważnych właściwości węgla, zależnych od jego struktury jest energia powierzchniowa. Dopiero jednak pod koniec lat osiemdziesiątych opracowano stosunkowo prostą bezpośrednią metodę wyznaczania wartości energii powierzchniowej węgla, zwaną metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (film flotation) (Williams, Fuerstenau 1987; Diao, Fuerstenau 1991). Średnia wartość krytyczna energii powierzchniowej zależy w sposób istotny od stopnia uwęglenia substancji węglowej (Wierzchowski, Sablik 1991; Wierzchowski, Sablik 1993). Wartość ta może być wykorzystana zarówno do oceny właściwości węgla, jako rodzaj praparametru, jak i stanowić, podobnie jak refleksyjność wityrytu, wskaźnik w systemach klasyfikacji.

W dalszym ciągu pracy przedstawiono wyniki jednoczesnych badań refleksyjności wityrytu i energii powierzchniowej wybranych węgli o różnym stopniu uwęglenia i zależność między wartościami tych parametrów oraz stopniem zmetamorfizowania wyrażonym zawartością węgla pierwiastkowego w substancji węglowej.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1. Charakterystyka badanych węgli

Przedmiotem badań były próbki węgla z 11 kopalń wydobywających węgle o różnym stopniu uwęglenia. Charakterystykę tych węgli przedstawiono w tabeli 1.

Zawartości węgla w stanie suchym i bezpopiołowym mieszczą się w przedziale od ok. 78% do ok. 89%, a zawartość tlenu i azotu odpowiednio od ok. 20% do ok. 4,5%. Znaczy to, że próbki reprezentowały cały obszar węgli kamiennych subbitumicznych i bitumicznych. Zgodnie z klasyfikacją polską są to węgle od 31.1 do 36.

### 2. Wyznaczenie wskaźnika refleksyjności wityrytu badanych węgli

**Refleksyjność** jest to stosunek natężenia światła, o określonej długości fali, odbitego od wypolerowanej powierzchni zglądu do natężenia światła padającego prostopadle na tę powierzchnię. Metoda wyznaczania wskaźnika refleksyjności polega na pomiarze fotoprądów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od wypolerowanej powierzchni kolinitu.

Pomiary wskaźnika refleksyjności wityrytu dla badanych węgli wykonano na zglądach ziarnowych, przygotowanych według PN-92/G-04563 z reprezentatywnych próbek węgla o uziarnieniu poniżej 1,00 mm. Jako substancję wiążącą do sporządzania zglądów zastosowano żywicę syntetyczną – Epidian 5 z utwardzaczem (zmieszanych w stosunku 10:1). Po wyszlifowaniu i wypolerowaniu, zglądy

Tabela 1. Charakterystyka badanych węgla

| Kopalnia         | Typ węgla | Zawartość<br>popiołu, $A_{ar}$ ,<br>% | Zawartość<br>części lotnych,<br>$V^{daf}$ , % | Zawartość<br>węgla, $C^{daf}$ ,<br>% | Zawartość<br>tlenku i azotu,<br>$(O+N)^{daf,0}$ , % |
|------------------|-----------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>Janina</i>    | 31.1      | 3                                     | 38,2                                          | 79,2                                 | 20,5                                                |
| <i>Jan Kanty</i> | 31.1      | 6,6                                   | 40                                            | 79,4                                 | 12,1                                                |
| <i>Siersza</i>   | 31.1      | 5,5                                   | 44                                            | 78,4                                 | 18,5                                                |
| <i>Murcki</i>    | 32.1      | 2,9                                   | 40,6                                          | 80,5                                 | 12,2                                                |
| <i>Rydultowy</i> | 33        | 9,6                                   | 35,7                                          | 83,1                                 | 9,2                                                 |
| <i>Knurów</i>    | 33/34     | 4,6                                   | 352                                           | 85                                   | 8,1                                                 |
| <i>Sośnica</i>   | 34        | 3,8                                   | 36,1                                          | 85,8                                 | 11,5                                                |
| <i>Borynia</i>   | 35        | 4,2                                   | 29                                            | 87,1                                 | 5,6                                                 |
| <i>Zofiówka</i>  | 35        | 1,4                                   | 30,7                                          | 86,6                                 | 7,5                                                 |
| <i>1 Maja</i>    | 35        | 2,4                                   | 24,1                                          | 87,1                                 | 6,1                                                 |
| <i>Gliwice</i>   | 36        | 6,9                                   | 20,2                                          | 89,3                                 | 4,4                                                 |

analizowano w świetle odbitym niespolaryzowanym, mikroskopem firmy OPTON przy długości fali świetlnej 546 nm. Zastosowano olejek imersyjny, nieschnący Cargille o współczynniku załamania światła  $n_{D23} = 1,5180$ . Pomiary wykonywano na ziarnach kolinitu wzdłuż linii pomiarowych rozmieszczonych równomiernie na całej powierzchni zglądu. Na każdym preparacie wykonano 100 pomiarów, których średnia stanowi wskaźnik refleksyjności witrinitu badanego węgla ( $R_o$ ).

### 3. Wyznaczanie średniej energii powierzchniowej badanych węgla

Metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej polega na rozdzieleniu na powierzchniach cieczy o różnym napięciu powierzchniowym zbioru ziarn badanego węgla. Umieszczone na powierzchni cieczy ziarna albo natychmiast toną albo pozostają na powierzchni utrzymywane siłami kapilarnymi. Użycie do rozdziału danego zbioru ziarn szeregu roztworów o malejącym napięciu powierzchniowym umożliwia rozdzielenie próbki na szereg frakcji tonących (liofilowych) i pływających (liofobowych). Jako roztwory o różnym napięciu powierzchniowym stosuje się mieszaniny wody destylowanej i metanolu. Mieszając wodę z metanolem w odpowiednim stosunku, można otrzymać roztwory o dowolnym napięciu powierzchniowym w granicach od 22,5 mN/m (napięcie powierzchniowe czystego metanolu) do 72,8 mN/m (napięcie powierzchniowe wody destylowanej). Dla zbioru ziarn energetycznie niejednorodnych określić można wartości maksymalnej ( $\gamma_{c\max}$ ) oraz minimalnej ( $\gamma_{c\min}$ ) energii powierzchniowej oraz wyznaczyć krzywą rozkładu energii na powierzchniach ziarn w badanym zbiorze. Z równania (Diao, Fuerstenau 1991):

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

gdzie  $f(\gamma_c)$  – histogram (funkcja gęstości) krytycznego napięcia powierzchniowego ziarn

można obliczyć wartość krytycznej średniej energii powierzchniowej zbioru ziarn.

#### 2.4. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań energii powierzchniowej i refleksyjności wityrynitów zestawiono w tabeli 2. Na rysunkach 1–3 przedstawiono graficznie zmiany średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla oraz zmiany refleksyjności wityrynitów w funkcji zawartości węgla pierwiastka w substancji organicznej węgla oraz zależność między refleksyjnością wityrynitów a średnią krytyczną energią jego powierzchni. W tabeli 3 zamieszczono współczynniki korelacji między badanymi parametrami charakteryzującymi omawiane węgle.

Zgodnie ze znanymi już wcześniej prawidłowościami wzrost uwęglenia substancji organicznej węgla, za miarę którego przyjęto zawartość węgla pierwiastka w stanie suchym i bezpopiołowym, powodował wzrost refleksyjności wityrynitów w badanych próbkach oraz zmniejszanie się wartości średniej energii powierzchniowej. Zakres zmian refleksyjności mieści się w granicach od 0,48% do 1,38%, a pasmo średniej krytycznej energii powierzchniowej obejmuje wartość od 54 mJ/m<sup>2</sup> do około 41 mJ/m<sup>2</sup>. Przedstawione na rys. 1 i 2 zależności  $\gamma_c = f(C^{\text{daf}})$  oraz  $R_o = f(C^{\text{daf}})$  mogą być najkorzystniej przybliżone równaniami potęgowymi. Dla zależności tych obliczono współczynniki korelacji (tab. 3). Stwierdzić można, że

Tabela 2. Wyniki badania energii powierzchniowej i refleksyjności analizowanych węgli

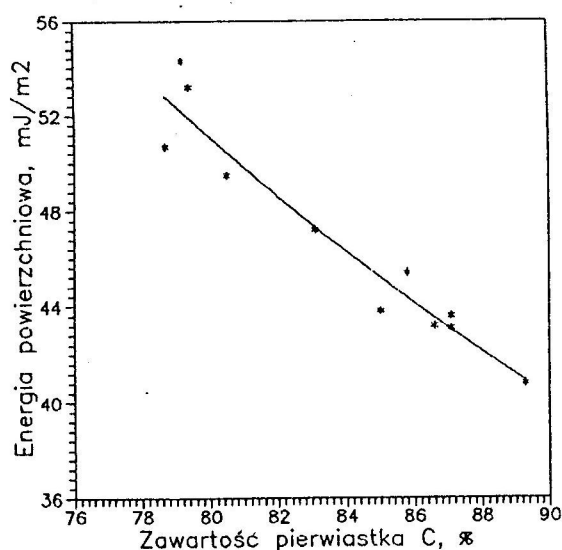
| Kopalnia         | Średnia krytyczna energia powierzchniowa $\gamma_c$ , mJ/m <sup>2</sup> | Refleksyjność, $R_o$ , % |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| <i>Janina</i>    | 54,3                                                                    | 0,52                     |
| <i>Jan Kanty</i> | 53,2                                                                    | 0,51                     |
| <i>Siersza</i>   | 50,7                                                                    | 0,48                     |
| <i>Murcki</i>    | 49,5                                                                    | 0,71                     |
| <i>Rydułtowy</i> | 47,2                                                                    | 0,92                     |
| <i>Knurów</i>    | 42,8                                                                    | 0,69                     |
| <i>Sośnica</i>   | 45,4                                                                    | 0,84                     |
| <i>Borynia</i>   | 43,6                                                                    | 0,76                     |
| <i>Zofiówka</i>  | 43,2                                                                    | 0,75                     |
| <i>1 Maja</i>    | 43,1                                                                    | 1,08                     |
| <i>Gliwice</i>   | 40,8                                                                    | 1,38                     |

Tabela 3. Współczynniki korelacji między analizowanymi parametrami charakteryzującymi badane węgle

| Rodzaj regresji | Współczynnik korelacji  |                    |                     |
|-----------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
|                 | $\gamma_c = f(C^{daf})$ | $Ref = f(C^{daf})$ | $Ref = f(\gamma_c)$ |
| $y = ax^b$      | -0,95                   | 0,87               | -0,86               |

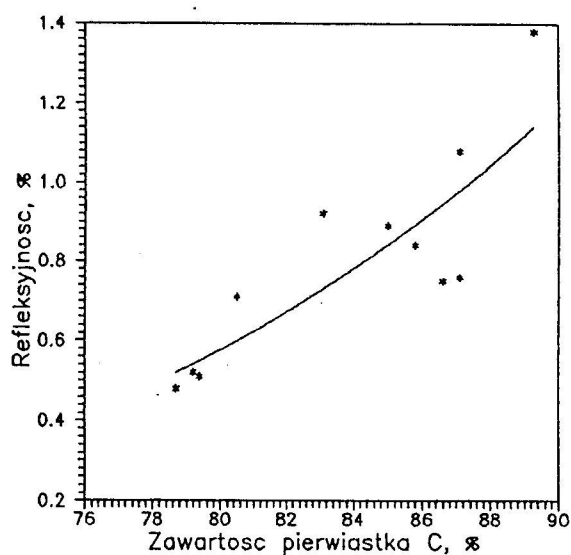
korelacja energii powierzchniowej węgla z parametrem charakteryzującym jego uwęglenie jest duża i istotna. Wartość mniejszą na tym samym poziomie istotności wykazuje współczynnik korelacji refleksyjności z uwęgleniem. Można jednak sądzić, że także w tym drugim przypadku korelacja byłaby większa gdyby przedmiotem były koncentraty witrinitowe. Przedstawione tu wstępne wyniki badań dowodzą, że w przypadku badanych węgla zmienność właściwości węgla, będącą następstwem metamorfizacji, najściślej można scharakteryzować zmiennością średniej krytycznej energii powierzchniowej. Na wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej wpływają właściwości wszystkich elementów struktury węgla, zarówno tych, które kształtują składową dyspersyjną jak i składową niedispersyjną (polarną) energii powierzchniowej. Z tego względu można przyjąć, że wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej charakteryzuje, w odróżnieniu od refleksyjności witrinitu całą substancję węglową.

Przedstawiona na rys. 3 zależność refleksyjność od energii powierzchniowej  $Ref = f(\gamma_c)$  może być przybliżona równaniem wykładniczym. Stosunkowo mały



Rys. 1. Zależność średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla od zawartości pierwiastka węgla w substancji węglowej

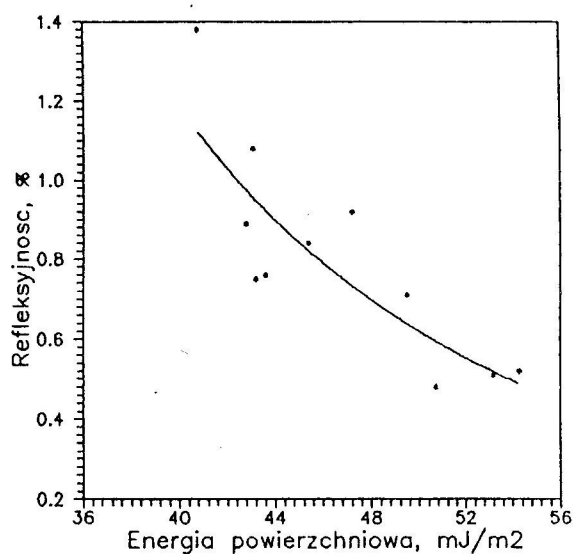
Fig. 1. Dependence of the mean critical surface energy of coal on carbon content



Rys. 2. Zależność refleksyjności wityrytu od zawartości pierwiastka węgla w substancji węglowej

Fig. 2. Dependence of reflectance on carbon content in coal

współczynnik korelacji między tymi parametrami (tab. 3) wynika – jak należy sądzić – także z faktu, że refleksyjność odzwierciedla właściwości wityrytów, średnia krytyczna energia powierzchniowa zaś wszystkich elementów strukturalnych



Rys. 3. Zależność refleksyjności wityrytu od średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla

Fig. 3. Dependence of reflectance on the mean critical surface energy of coal

substancji węglowej. Fakt ten powoduje jednocześnie, że nie można zakładać istnienia fizycznej zależności między energią powierzchniową i refleksyjnością. Ostateczne wyjaśnienie tego zagadnienia będzie jednak możliwe po wykonaniu badań na większej liczbie próbek węgla, a szczególnie na próbkach koncentratów wityrynitowych.

Wyniki przedstawionych badań sugerują, że wartości średniej krytycznej energii powierzchniowej mogłyby prawdopodobnie z dobrym skutkiem spełniać rolę parametru doskonalącego system klasyfikacji i kodowania właściwości węgla kamiennych. Obecnie parametr ten jest stosowany do oceny podatności węgla na wybrane procesy wzbogacania metodami fizykochemicznymi.

### 3. WNIOSKI

Analiza wyników przedstawionych badań umożliwia sformułowanie następujących wniosków:

- podobnie jak refleksyjność wityrynitów, wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej dobrze charakteryzuje zmienność właściwości węgla spowodowanych metamorfizacją,
- zależność średniej krytycznej energii powierzchniowej od zawartości pierwiastka C w węglu kamiennym charakteryzuje się dużym ( $-0,96$ ) i istotnym ( $95\%$ ) współczynnikiem korelacji; współczynnik ten w przypadku refleksyjności jest mniejszy i wynosi  $0,87$ .

### LITERATURA

- CHRUŚCIEL Z., KARKOSZ R., MIECZKOWSKIA., MIELECKI T. (1984), *Nowa międzynarodowa klasyfikacja węgla – aktualny stan zagadnienia*, Przegląd Górniczy 10, 344–349.
- CHRUŚCIEL Z. (1988), *Międzynarodowy system klasyfikacji węgla dla węgla o średnim i wysokim stopniu uwęglenia*, Przegląd Górniczy 11–12, 11–15.
- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterization of the Wettability of Solid Particles by Film Flotation Part II; Theoretical Analysis.*, Colloids and Surfaces 60, 127–144.
- International Classification of Hard Coals by Type*; Document ECE Komitetu Węglowego, Genewa 1956.
- International Coalification System for Medium and High Rank Coals*, Document ECE (COAL) 115, 1988.
- LASKOWSKI T., ROGA B. (1949), *Klasyfikacje naturalnych paliw stałych*, Biuletyn Instytutu Paliw Naturalnych nr 60, Katowice.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1991), *Wartości krytyczne swobodnej energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą „film flotation”*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 173–178.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1993), *Energia powierzchniowa ziarn w młach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, Prace naukowe GIG, nr 775, Katowice.
- WILLIAMS M.C., FUERSTENAU D.W. (1987), *A Simple Flotation Method for Rapidly Assessing the Hydrophobicity of Coal Particles*, Int. J. of Min. Proc. 20, 153–157.

**Sablik J., Róg L.**, (1995), *Reflectance and surface energy of hard coals*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 29, 39–46 (Polish text).

Reflectance of vitrinite is used as a parameter to characterise and classify coals and consequently predict the way of their utilisation. Assuming that the mean value of the critical surface energy of coal could be applied in the same way, the reflectance and critical surface energy measurements were conducted using hard coal samples of different degree of coalification. It has been shown that the correlation coefficient between the mean critical surface energy and degree of coalification, expressed as the carbon content in coal, is high ( $-0.96$ ). In the case of vitrinite, this coefficient was equal to  $0.87$ .