

Krzysztof WIERZCHOWSKI*
Jerzy SABLIK*

WARTOŚCI KRYTYCZNE SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNI POLSKICH WĘGLI KAMIENNYCH OKREŚLONE METODĄ "FILM FLOTATION"

Przedstawiono wyniki badań metodą "film flotation" wartości krytycznych swobodnej energii powierzchni polskich węgli kamiennych o różnym stopniu zmetamorfizowania. Stwierdzono, że wartości tej energii zależą od stopnia uwęglenia i mieszczą się w granicach od około 50 mJ/m^2 do około 56 mJ/m^2 w przypadku węgla typu 31.1 oraz od około 42 mJ/m^2 do około 45 mJ/m^2 dla węgla wyżej uwęglonych.

1. Wstęp

Flotacja stanowi proces, u podstaw którego leży wykorzystanie zróżnicowanych własności powierzchniowych ciał stałych, stąd poznanie tych własności umożliwia wpływ na przebieg tego procesu. Węgiel kamienny należy do ciał stałych, których struktura chemiczna i w następstwie struktura energetyczna powierzchni jest złożona i zależna od wielu czynników zmiennych takich jak wiek węgla, warunki metamorfizacji, zawartość rozproszonych minerałów nieorganicznych, oddziaływań atmosfery i inne. Jednym z najważniejszych parametrów umożliwiających charakterystykę powierzchni węgla jest swobodna energia powierzchni (napiecie powierzchniowe), mogąca mieć charakter dyspersyjny (składowa dyspersyjna) lub polarny (składowa niedyspersyjna). Mimo iż wartości swobodnej energii powierzchni węgla lub jej składowe wyznaczane były wielokrotnie [Parek et al. 1978, Applan et al. 1984, Sablik 1985, Staszczuk et al. 1986, Jańczuk et al. 1988, Wójcik et al. 1988, Zisman et al. 1952, 1964, Fuerstenau et al. 1987, 1988, Chibowski et al. 1989], wciąż istnieją rozbieżności zarówno co do wartości tej energii jak i jej charakteru. Utrudnia to jednoznaczna interpretację wyników flotacji węgla, a szczególnie wyjaśnienie różnicy w aktywności flotacyjnej węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania.

*Główny Instytut Górnictwa 40-051 Katowice, pl. Gwarków 1.

Wielu autorów obliczało wartości swobodnej energii powierzchni wykorzystując pomiary granicznych kątów zwilżania. Stosując taką metodę Aplan i współpracownicy [1978, 1984] oraz Wójcik i współpracownicy [1988] wykazali, że wartości swobodnej energii powierzchni węgla wynoszą średnio około 50 mJ/m^2 . Stwierdzono ponadto występowanie na powierzchniach przebadanych węgla swobodnej energii o charakterze niedyspersyjnym. Wartości energii powierzchniowej opublikowane w pracy Wójcika i współpracowników [1988] wynoszące od około 40 mJ/m^2 do około 52 mJ/m^2 są zbliżone do wartości stwierdzonych przez autora tego sposobu charakteryzowania własności powierzchniowych ciał stałych Zismana [1952, 1964] ($43 \pm 50 \text{ mJ/m}^2$).

Wartości swobodnej energii powierzchni niektórych węgla kamiennych większe od 60 mJ/m^2 a w niektórych przypadkach nawet od 70 mJ/m^2 zaprezentowano w pracach Sablika [1985] oraz Jańczuka i współpracowników [1988]. Chibowski i Hołysz [1989] wykorzystali do wyznaczania składowych dyspersyjnej i niedyspersyjnej swobodnej energii powierzchni wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego. Dla węgla kamiennego o średnim uwęgleniu uzyskali wartości równe odpowiednio $53,7 \text{ mJ/m}^2$ i $16,5 \text{ mJ/m}^2$.

Fuerstenau i Williams [1987] opracowali metodę "film flotation", która umożliwia wyznaczanie średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla oraz wartości minimalnych i maksymalnych tego napięcia. Dla przebadanych przez nich węgla wartości średniej krytycznej swobodnej energii powierzchni wynosiły 38 mJ/m^2 i 45 mJ/m^2 .

W dalszym ciągu niniejszego opracowania przedstawiono wyniki badań metodą "film flotation" średniego krytycznego napięcia powierzchniowego polskich węgla kamiennych o różnym stopniu zmetamorfizowania oraz dyskusję uzyskanych wyników.

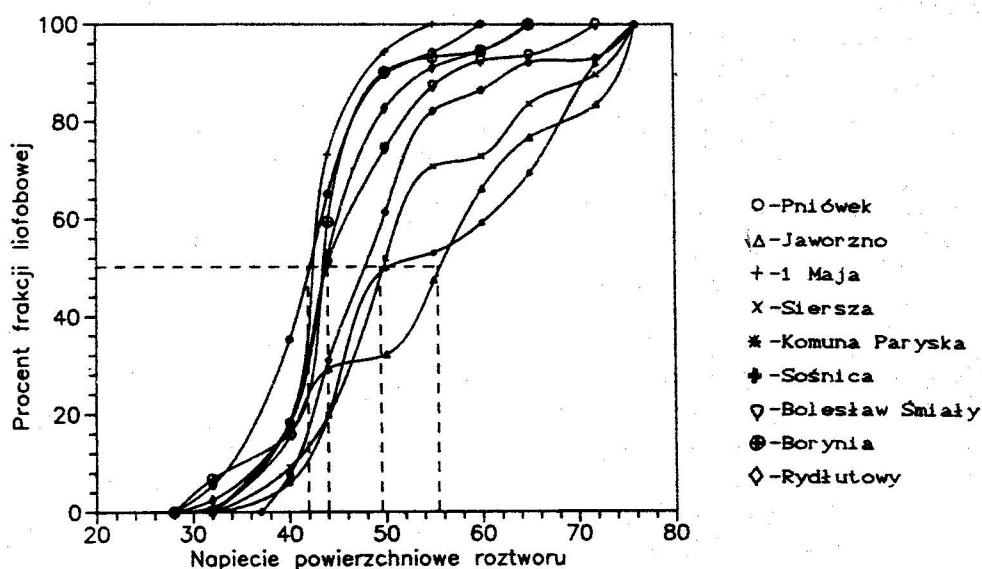
2. Część doświadczalna

Badania przeprowadzono na próbkach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania pochodzących z kopalń: Jaworzno, Siersza, Komuna Paryska, Sośnica, Bolesław śmiały, Rydułtowy, Pniówek, i 1 Maja.

Ogólną charakterystykę chemiczno-technologiczną wymienionych węgla przedstawiono w tablicy 1. Węgla te różnią się między sobą stopniem zmetamorfizowania, co znajduje odbicie w ich składzie chemicznym. Zawartość węgla pierwiastkowego w tych węglach zmienia się od 76,3 % do 88,6 %, a zawartość części lotnych odpowiednio od 44,0 % do 24,0 %.

Doświadczenia wykonano na próbkach o uziarnieniu $0,3^+0,2 \text{ mm}$ otrzymanych przez zmielenie większych brył węgla pobranych w wyżej wymienionych kopalniach oraz wysianie.

Metoda "film flotation" wyznaczania swobodnej energii powierzchni

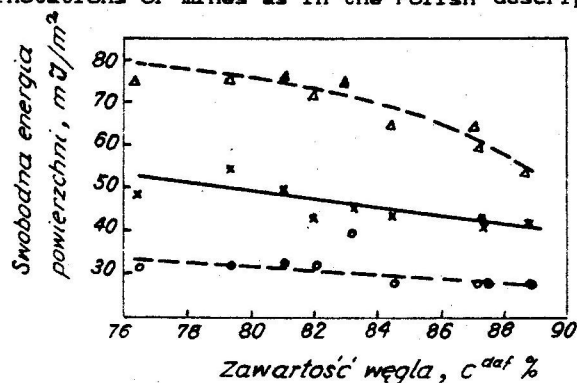


Rys.1.

Krzywe hydrofobowości węgla, otrzymane metodą "film flotation".

Fig.1.

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



Rys.2.

Zależność $\bar{\gamma}_c$, γ_{cmin} , i γ_{cmax} od stopnia zmetamorfizowania węgla.

- Δ - wartości energii maksymalne
 X - wartości średnie krytyczne
 O - wartości minimalne

Fig.2.

Relation between γ_c , γ_{cmin} , and γ_{cmax} and the metamorphism grade of coal.

- Δ - maximum values (γ_{cmax})
 X - mean critical values (γ_c)
 O - minimum values (γ_{cmin})

węgla polega na umieszczeniu na powierzchni szeregu roztworów o malejącym napięciu powierzchniowym, monowarstwy ziarn węglowych. Część ziarn natychmiast tonie, a pozostałe utrzymywane są na powierzchni cieczy dzięki siłom kapilarnym. Ziarna te po odwodnieniu i wysuszeniu były ważone dla określenia ich wychodu. Użycie szeregu roztworów o różnym napięciu powierzchniowym pozwala znaleźć roztwór o takim napięciu powierzchniowym w którym wszystkie ziarna pływają oraz roztwór w którym wszystkie ziarna utoną.

3. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunku 1 jako krzywe skumulowanego wychodu frakcji liofobowej w funkcji napięcia powierzchniowego roztworu rozdzielającego. Jak wynika z przebiegu krzywych na powierzchniach zastosowanych roztworów ziarna każdej próbki ulegają podziałowi według zwilżalności (hydrofobowości). We wszystkich przypadkach występują ziarna o najmniejszej swobodnej energii powierzchniowej γ_{cmin} (najbardziej hydrofobowe), ziarna o największej swobodnej energii powierzchni γ_{cmax} (najmniej hydrofobowe) i ziarna, których swobodna energia powierzchni mieści się między tymi wielkościami skrajnymi. Można zatem mówić o pewnym rozkładzie ziarn według ich swobodnej energii powierzchniowej (hydrofobowości) dla danego węgla. Dla każdego przypadku można wyznaczyć średnią krytyczną swobodnej energii powierzchni γ_c charakteryzującą całą próbkę. Przebieg krzywych na rysunku 1 pomiędzy γ_{cmin} i γ_{cmax} jest różny i charakterystyczny dla węgla pochodzących z różnych kopalń. Wartości minimalne swobodnej energii powierzchni dla większości przebadanych węgli mieszczą się w przedziale $28 \pm 34 \text{ mJ/m}^2$, a wartości maksymalne w przedziale $55 \pm 76 \text{ mJ/m}^2$. Wyznaczone wartości minimalne, maksymalne i średnie krytyczne swobodnej energii powierzchni przedstawiono na rysunku 2 w funkcji stopnia zmetamorfizowania węgla za miarę, którego przyjęto zawartość węgla pierwiastkowego w stanie bezpopiołowym. Analiza tak przedstawionych wyników badań wykazuje charakterystyczne zależności wartości swobodnej energii powierzchniowej węgla, od stopnia jego uwęglenia. Wartości minimalnej swobodnej energii powierzchniowej poszczególnych węgli są do siebie zbliżone i wynoszą dla węgli wyżej uwęglonych około 28 mJ/m^2 oraz około 32 mJ/m^2 dla węgli niskozmetamorfizowanych. Wielkości maksymalne swobodnej energii powierzchni węgla istotnie maleją ze wzrostem uwęglenia od około 76 mJ/m^2 dla węgli niskozmetamorfizowanych do około 55 mJ/m^2 dla węgli wyżej uwęglonych. Powoduje to, że dystrybuanty rozkładów tych ostatnich na rysunku 1 są bardziej strome, a wartości energii poszczególnych ziarn bardziej skupione wokół średniej wartości wartości krytycznej. Obliczenia statystyczne dla przebadanych węgli

Tablica 1.

Charakterystyka węgla użytych do badań.

KOPALNIA	Typ węgla	Zawartość popiołu A^a ; %	Zawartość części lotnych %	Zawartość węgla C_{daf} ; %	Zawartość $(O+N)_{daf}$ %
Slersza	31.1	5.47	44.0	76.3	18.5
Komuna Paryska	31.1	6.63	40.1	80.9	12.1
Jaworzno	31.1	4.27	40.2	79.3	14.8
Bolesław Śmiały	33	9.67	43.5	81.9	10.7
Sośnica	33	3.77	36.1	82.9	9.5
Rydułtowy	34	9.64	35.7	84.5	9.2
Borynia	35	8.00	29.0	87.0	5.6
Pniówek	35	1.97	30.6	87.1	7.3
1 Maja	35	2.36	24.1	88.6	6.1

wykazują, że współczynnik korelacji prostoliniowej pomiędzy wartościami średniej krytycznej swobodnej energii powierzchni, a zawartościami węgla w stanie bezpopiołowym wynosi około 82 %.

4. Dyskusja wyników badań

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają niewątpliwie formowane wcześniej [Wójcik et al. 1988, Jańczuk et al. 1988] wnioski o energetycznej niejednorodności powierzchni węgla. Dowodzi tego charakterystyczny rozkład populacji badanych ziarn według zmieniającej się wartości energii powierzchniowej. Jest to szczególnie widoczne w przypadku węgla niskometamorfizowanych, dla których przedział zmienności tej energii jest stosunkowo szeroki, a udział ziarn o wysokiej energii powierzchniowej duży. Wyznaczone wartości γ_c dla węgla typu 31.1 mieszczą się w przedziale $50 \div 56 \text{ mJ/m}^2$, a dla węgla typu 33+35 w przedziale $42 \div 45 \text{ mJ/m}^2$. Zaprezentowane wyniki wskazują na ujemną korelację pomiędzy wielkością średniej krytycznej energii powierzchniowej, a stopniem uwęglenia. Fakt ten mimo, że niezgodny z wynikami pomiarów wartości energii powierzchniowej innymi metodami wydaje się jednak, tłumaczyć małą aktywność flotacyjną węgla niskometamorfizowanych. Przeprowadzone przez Fuerstenau'a i współpracowników [1987, 1988] badania swobodnej energii powierzchni węgla po ich utlenieniu wykazują jej wzrost proporcjonalny do wielkości wzrostu utlenienia. Niskotemperaturowe utlenianie węgla w pierwszym

etapie polega na wbudowaniu tlenu w centra aktywne węgla [Rusin 1972]. Wynika z tego, że prawdopodobnie za wzrost swobodnej energii powierzchni utlenionego węgla odpowiedzialne są tlenowe grupy funkcyjne [Fuerstenau et al. 1988]. Grupy takie są obecne w węglach niskowęglonych [Ihnatowicz 1982] i prawdopodobnie one, oraz mniej uporządkowana struktura wewnętrznej substancji węglowej jest przyczyną ich wyższej energii powierzchniowej.

5. Literatura

- Chibowski E., Hołysz L.: 1989, *Fuel*, 68, 10, 1280-1284
- Fax N.W., Zisman W.A.: 1952, *J. Colloid Sci.*, 7, 428.
- Fuerstenau D.W., Williams M.C.: 1987, *Colloids and Surfaces*, 22, 87-91
- Fuerstenau D.W., Williams M.C., Narayanan K.S., Diao J.L., Urbina R.H.: 1988, *Energy and Fuels*, 3, 237-241
- Gutierrez-Rodriguez J.A., Purcell R.J., Aplian F.F.: 1984, *Colloids Surfaces* 12, 1
- Ihnatowicz A.: Prace Głównego Instytutu Górniczego. Komunikat nr. 125, Katowice 1982
- Jańczuk B., Wójcik W., Białopiotrowicz T.: 1988, *C C A C A A*, 61, 1, 51-63
- Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: 1988, *Przemysł Chemiczny*, 2, 67, 76
- Parek B. K., Aplian F.F.: 1978, *Recent Developments in Separation Science*, Vol. 4, pp. 107-111, CRC Press West Palm Beach, FC.
- Rusin A.: 1972, *Koks, smoła, gaz*, 17, 161.
- Sablik J.: 1985, *Polish J. Chem.*, 59, 433
- Staszczuk P., Hołysz L., Białopiotrowicz T., Biliński B.: 1986, *Przemysł Chemiczny*, 65, 158-160
- Williams M.C., Fuerstenau D.W.: 1987, *Int. J. Min. Process.*, 20, 153
- Wójcik W., Białopiotrowicz T., Jańczuk B.: 1988, *Fuel*, 67, 688-692
- Zisman W.A.: 1964, *Contact Angle, Wettability and Adhesion Advances in Chemistry*, (F.M. Fowkes Ed. I. Series 43, A.C.S., Washington

Abstract

Wierzchowski K., Sablik J., 1991, Critical values of free surface energy of Polish coals found by the film flotation method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 24, 173-178 (polish text).

The results of investigation of the surface free energy of Polish coals by the film flotation method are presented. It has been found that the values of the energy depend on the degree of coalification and are equal to from 50 mJ/m^2 to 56 mJ/m^2 for subbituminous coals (according to Polish classification 31.1 type), and from 42 mJ/m^2 to 45 mJ/m^2 for coals of higher degree of metamorphism (33 through 35 types).