

Jerzy SABLİK,  
Krzysztof WIERZCHOWSKI  
Główny Instytut Górnictwa, Katowice

## CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH WĘGLI KAMIENNYCH METODĄ FRAKCJONOWANEJ FLOTACJI POWIERZCHNIOWEJ

**Streszczenie.** Przedstawiono wyniki badań właściwości powierzchniowych węgla kamiennych, to jest napięcia powierzchniowego zwilżania ( $\gamma_c$ ) i niejednorodności energetycznej powierzchni ( $\sigma_{\gamma c}$ ) w zbiorach drobnych ziarn metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej. Stwierdzono, że wartości średnie  $\gamma_c$  i wartości  $\sigma_{\gamma c}$  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.

## CHARACTERISTIC OF SURFACE PROPERTIES OF HARD COALS USING THE FILM FLOTATION METHOD

**Summary.** Investigation results of hard coal surface properties being found using the film flotation method, that is the value of critical surface tension of wetting ( $\gamma_c$ ) and energetic nonhomogeneity ( $\sigma_{\gamma c}$ ) for sets of small particles are presented. The values of these parameters depend on the rank of coal. The values of  $\bar{\gamma}_c$  and ( $\sigma_{\gamma c}$ ) can be changed by coating surfaces with chemical reagents and profitable values from the point of view of small coal enrichment can be obtained.

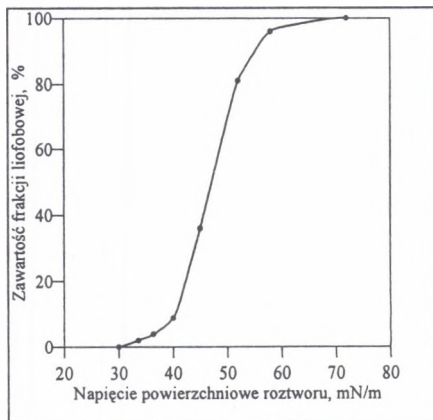
## Wstęp

Przebieg procesów technologicznych związanych z operacjami dotyczącymi najdrobniejszych ziarn (mułów węglowych), takich jak flotacja, aglomeracja, sedimentacja 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, umożliwi 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 bieżącego 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) umożliwi pogłębioną ilościową charakterystykę powierzchni rozdrobnionych, niskoenergetycznych ciał stałych (np. węgla) oraz określenie niejednorodności 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 przez autorów niniejszego artykułu.

## Istota metody FFP i jej podstawy teoretyczne

Opracowana przez Fuerstenau i współpracowników [11,12] 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 rozsze-

rzyć stosując wodne roztwory chlorku sodu [13]. Uzyskane w wyniku takich badań dane umożliwiają konstrukcję dystrybuant 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 [11,12] oraz cytowane także w pracach autorów niniejszego opracowania [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,

$\sigma_{\gamma_c}$  - 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:  $\gamma_c$  – 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:

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

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

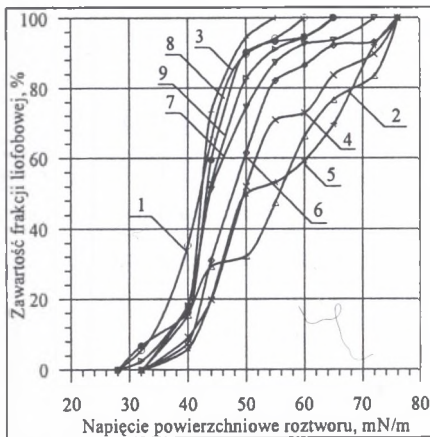
## Przedmiot badań

Przedmiotem badań były węgle GZW o różnym stopniu katagenezy i metamorfizmu, a więc węgle subbitumiczne i bitumiczne zawierające od około 75 % do około 88 % węgla pierwiastkowego ( $C^{\text{daf}}$ ). 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 warstw stratygraficznych GZW.

## Wyniki badań

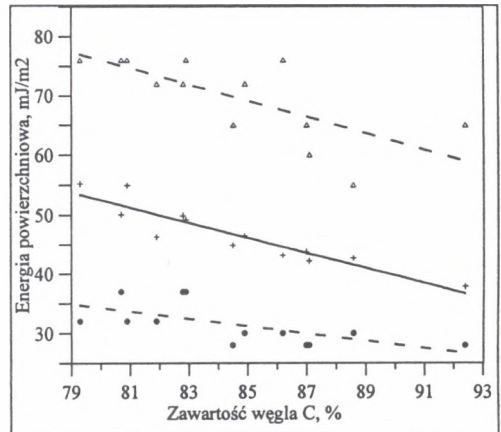
*Zależność wartości  $\gamma_c$  od uwęglenia węgla kamiennego*

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 ( $C^{\text{daf}}$ ) w węglu kamiennym. Wartości tych parametrów maleją ze wzrostem uwęglenia węgla kamiennego. Średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania wynosi dla najniżej uwęglonych węgli energetycznych 55-53 mJ/m<sup>2</sup>, zaś dla węgli ortokoksowych 45-42 mJ/m<sup>2</sup> [4,15,17].



Rys. 2. Krzywe hydrofobowości węgla otrzymane metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej: 1 - Pniówek ( $C^{\text{daf}} = 87,1$ ), 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)



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

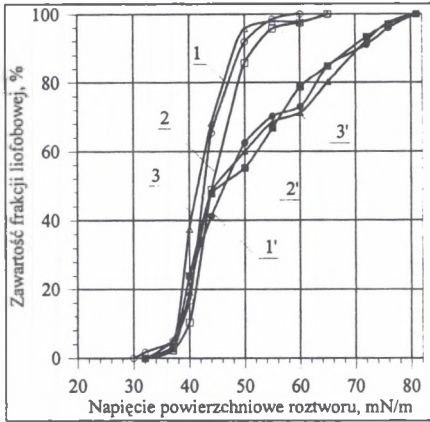
Tabela 1

Charakterystyki energetyczne populacji ziarn  
o różnych stopniach 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

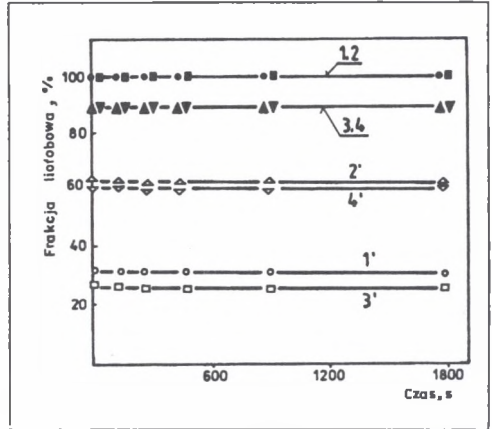
W tabeli 1 [18] przedstawiono charakterystyki energetyczne populacji ziarn węgla o różnym stopniu uwęglenia. Wychód ziarn o określonym napięciu powierzchniowym zwilżania zależy od stopnia uwęglenia. W przypadku wybranego węgla typu 35 napięciem powierzchniowym mniejszym od  $44 \text{ mJ/m}^2$  charakteryzuje 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 %.

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  $5-8 \text{ mJ/m}^2$  i dotyczy to przede wszystkim ziarn, których wartości  $\gamma_c$  były już przed rozpoczęciem składowania większe od około  $45 \text{ mJ/m}^2$  [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 in 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



Rys. 5. Wpływ czasu przebywania na powierzchni cieczy rozdzielającej ziarn węgla niskometamorfizowanego 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

### Zmiany wartości $\gamma_c$ pod wpływem chemicznych odczynników technologicznych

Warunkiem określenia zmian wartości  $\gamma_c$  jako skutku zwilżenia powierzchni węgla odczynnikami technologicznymi było opracowanie techniki zwilżenia powierzchni ziarn węgla tymi odczynnikami poza środowiskiem danej operacji technologicznej (np. flotacji). Opracowana przez Sablika i Wierzchowskiego [20,21,22] technika zwilżenia umożliwiła badanie wpływu odczynników na omawiane właściwości powierzchniowe ziarn. Aby taki sposób badań uwiarygodnić, określono wpływ czasu przebywania ziarn na powierzchni cieczy rozdziel-

lającej 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.

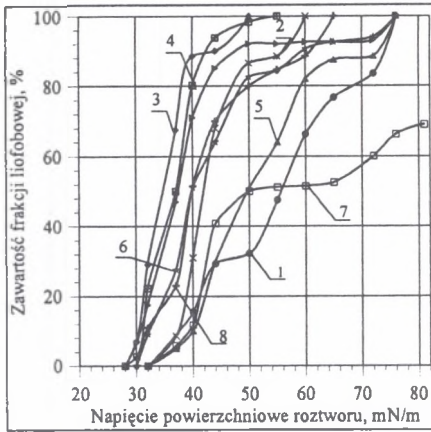
Tabela 2

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

Typ węgla	Średnia wartość energii w serii pomiarowej $\text{mJ/m}^2$		Średnia wartość odchylenia w serii pomiarowej $\text{mJ/m}^2$		Przedział ufności dla $\bar{\gamma}_c$ w serii pomiarowej wg testu Studenta na poziomie istotności 99 %, $\text{mJ/m}^2$	
	powierzchnia		powierzchnia		powierzchnia	
	"czysta"	zwilżona	"czysta"	zwilżona	"czysta"	zwilżona
Koksowy	43,6	30,5	6,4	3,5	$43,6 \pm 0,8$	$30,5 \pm 0,9$
Energetyczny	51,5	36,4	12,5	7,1	$51,5 \pm 2,0$	$36,4 \pm 1,4$

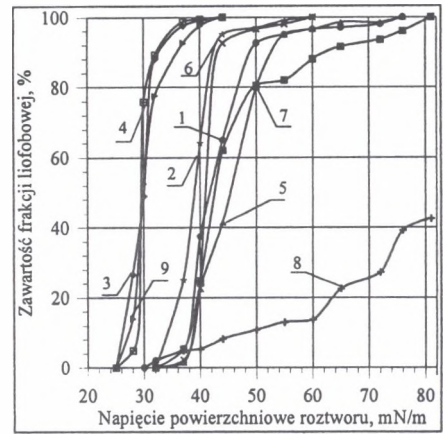
Wpływ różnych odczynników flotacyjnych na napięcie powierzchniowe zwilżania węgla energetycznych (kop. Jaworzno) i koksowych (kop. Zofiówka) przedstawiono na rys. 6 i 7. Zmiana rozkładu  $\gamma_c$  i wartości  $\bar{\gamma}_c$  zależy zarówno od chemicznej struktury odczynnika, jak i od uwęglenia badanego węgla. W tabeli 3 zestawiono wartości  $\bar{\gamma}_c$  węgla, których dystrybucje rozkładów  $\gamma_c$  zamieszczono na rys. 6 i 7. W przypadku węgla niskouwęglonych wartości  $\bar{\gamma}_c$  obniżyć można do około  $37 \text{ mJ/m}^2$ , zaś w przypadku węgla koksowych do wartości mniejszych od  $30 \text{ mJ/m}^2$ . Odczynnik MIBC może zwiększyć wartość  $\bar{\gamma}_c$  w porównaniu z wartością dla powierzchni ziarn niezwilżonych.





Rys. 6. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej ziarn węgla niskożetamorfizowanego (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 średniożetamorfizowanego (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 Polish description)

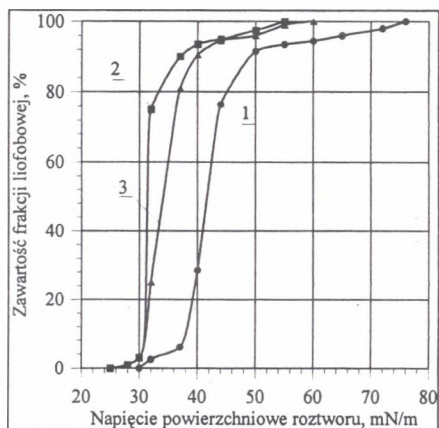
Tabela 3

Wartości średnie  $\gamma_c$  ziarn nie zwilżonych i zwilżonych odczynnikami

Wyszczególnienie	Wartości energii powierzchniowej ziarn węgla nie zwilżonych i zwilżonych, $\text{mJ/m}^2$	
	Jaworzno	Zofiówka
Ziarna nie zwilżone	55,2	43,2
Dodekan	43,4	41,1
Olej napędowy	38,1	30,0
Naftogig	36,7	29,8
MIBC	51,8	45,8
Rokacet 07	43,7	39,2
Odczynnik optymalny	42,2	-
Odczynnik optymalny	39,8	29,6

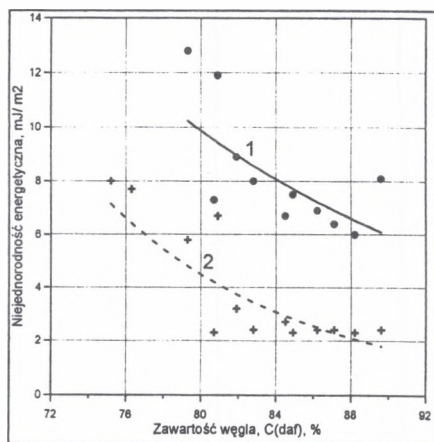
W pracy [23] wykazano, że MIBC zwiększa wartość  $\bar{\gamma}_c$  powierzchni ziarn węgla, jeżeli zawartość węgla pierwiastkowego  $C^{daf}$  w węglu kamiennym przekracza 84,3 %. Podobne efekty powoduje Rokacet 07 [24].

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



Rys. 9. Zależność niejednorodności energetycznej powierzchni w zbiorze drobnych ziarn węglowych od stopnia zmetamorfizowania węgla: 1 – ziarna "czyste", 2 – ziarna zwilżone odczynnikiem minimalizującym maksymalnie niejednorodność energetyczną powierzchni

Fig. 9. Dependence of surface energetic nonhomogeneity for sets of small coal particles on the grade of coalification: 1 – particles in clean state, 2 – particles coated with reagent which causes maximum decrease of nonhomogeneity

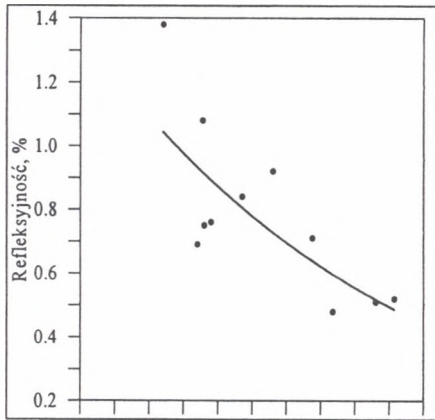
### *Niejednorodność energetyczna powierzchni w zbiorze drobnych ziarn węglowych*

Ważnym parametrem charakteryzującym populację drobnych ziarn węglowych jest niejednorodność energetyczna powierzchni tych ziarn ( $\sigma_{\gamma_c}$ ). Na rys. 9 przedstawiono wyniki badań zależności  $\sigma_{\gamma_c}$  w populacji ziarn niezwilżonych oraz zwilżonych odczynnikiem zmniejszającym maksymalnie  $\sigma_{\gamma_c}$  od stopnia uwęglenia substancji węglowej [26]. Niejednorodność energetyczna powierzchni maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia odpowiednio od około 12,5 mJ/m<sup>2</sup> ( $C^{\text{daf}} \approx 80\%$ ) do około 6 mJ/m<sup>2</sup> ( $C^{\text{daf}} \approx 88\%$ ). Odczynniki flotacyjne zmniejszają wartości  $\sigma_{\gamma_c}$  w przypadku węgla niskozmetamorfizowanych o kilka procent, zaś w przypadku węgla koksowych o ponad 80%. Zróżnicowanie wartości  $\sigma_{\gamma_c}$  w populacji drobnych ziarn węglowych wynosi około 20 mJ/m<sup>2</sup> dla węgla energetycznych i około 7 mJ/m<sup>2</sup> dla węgla koksowych. Można założyć, że obok  $\bar{\gamma}_c$ ,  $\sigma_{\gamma_c}$  ma istotny wpływ na właściwości technologiczne drobnych ziarn węglowych.

### *Wartości $\bar{\gamma}_c$ a inne właściwości charakteryzujące węgiel*

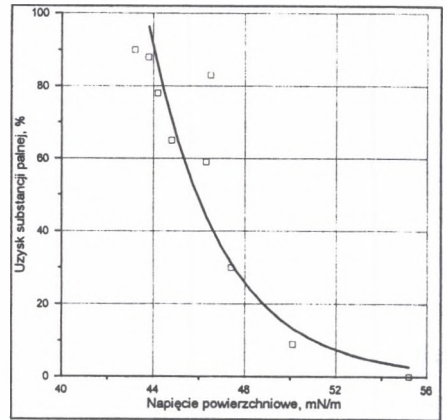
Na rys. 10 przedstawiono zależność refleksyjności wityrynytu ( $R_o$ ) od  $\bar{\gamma}_c$ . Zależność  $R_o = f(\bar{\gamma}_c)$  można opisać równaniem  $R_o = 55315 \bar{\gamma}_c^{(-2,91)}$ , a współczynnik korelacji wynosi -0,86. Badano także zależności  $\bar{\gamma}_c = f(C^{\text{daf}})$  oraz  $R_o = f(C^{\text{daf}})$  i stwierdzono, że współczynniki korelacji wynoszą odpowiednio -0,95 i 0,87. Można założyć, że wartości  $\bar{\gamma}_c$  lepiej charakteryzują właściwości będące wynikiem kataganezy węgla. Wartość  $\bar{\gamma}_c$  w odróżnieniu od  $R_o$  wityrynytu 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 ( $C^{\text{daf}}$ ), wodoru ( $H^{\text{daf}}$ ) i azotu oraz większą zawartość macerałów grupy wityrynytu, 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].



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



Rys. 11. Zależność flotowalności standardowej mułów 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

### *Wartości $\bar{\gamma}_c$ węgla a jego właściwości technologiczne*

Charakterystykę powierzchni węgla za pomocą wartości  $\bar{\gamma}_c$  i  $\sigma_{\gamma c}$  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 ( $\varepsilon$ ) [18]. Przedstawioną na rys. 11 krzywą tej zależności można opisać równaniem:  $\varepsilon = \exp(-3152\bar{\gamma}_c) * 9,637 * 10^7$ , przy czym współczynnik korelacji zmiennych wynosi  $-0,91$ . Jeżeli wartość  $\bar{\gamma}_c$  zmienia się od około  $42 \text{ mJ/m}^2$  do około  $55 \text{ mJ/m}^2$ , to uzysk substancji palnej w koncentracji flotacyjnym maleje od około 90 % do 0 %.

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

Tabela 4  
Wartości  $\bar{\gamma}_c$  i  $\sigma_{\gamma c}$  węgla zwilżonych różnymi odczynnikami A i B

Odczynnik	Kopalnia Jastrzębie		Kopalnia Zofiówka	
	$\bar{\gamma}_c$	$\sigma_{\gamma c}$	$\bar{\gamma}_c$	$\sigma_{\gamma c}$
Ziarna nie zwilżone	43,3	4,5	45,3	5,2
Ziarna zwilżone odczynnikiem A	32,4	4,4	32,2	4,5
Ziarna zwilżone odczynnikiem B	45,8	10,8	46,3	10,7

## LITERATURA

1. Eliazewicz M.G.: Krajevye ugli smacivanija kak kriterij flotacjonnoj sposobnosti uglej. Trudy Doneckiego 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. Popova L.A., Petuchow V.N.: Issledovanije floturijemosti uglej rozlicznych stadii metamorfizma putem zamera tiepłowych efektov smaczivanija. 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, s. 317.
7. Pregorlinskaja R.V., Zubkova J.N.: Vlijanije metamorfizma kamiennych uglej na izmenenije energii adsorpcii  $\Delta F$ . 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. Fuerstenau 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.: Critical 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., Fuerstenau 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, s. 25-34.
17. Wierzchowski K., Sablik J.: Wartości krytyczne swobodnej energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą "film flotation". *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 24, 1991, s. 173-178.
18. Sablik J.: Flotowalność mułów 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 s. 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, s. 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: Techniki i technologie w procesach wzbogacania surowców mineralnych i odpadowych AGH Kraków, Centrum PPGSMiE PAN Kraków, Ustroń, wrzesień 1994, s.13-18.
25. Wierzchowski K. Lenartowicz M., Sablik J.: Napięcie powierzchniowe zwilżania ziarn węglowych wzbogaconych w procesie flotacji. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 2000 (w druku).
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, s.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, s.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 s. 953-959.
32. Wierzchowski K.: Ocena odczynników do flotacji węgla metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej. Zbiór referatów na XI Naukowo-Przemysłowe Seminarium "Flotacja węgla", 1992.

## Abstract

This elaboration summarizes investigation results of surface properties of coal being found using the film flotation method, it is the values of surface tension of wetting and the energetic nonhomogeneity of surface for sets of small particles. Some fundamental knowledge connected with the methodology of testing and statistical evaluation of results are presented. Test results of mean critical surface tension of wetting  $\bar{\gamma}_c$  and surface energetic nonhomogeneity ( $\sigma_{\gamma_c}$ ) of hard coals with different catagenesis grade are shown. The values of these parameters depend on the rank of coal. For coal with the lowest coalification grade (steam coals) the  $\bar{\gamma}_c$  value is in the range of 53-55 mJ/m<sup>2</sup> and the  $\sigma_{\gamma_c}$  value is ca 12 mJ/m<sup>2</sup> and for coals with mean coalification grade 41-45 mJ/m<sup>2</sup> and 6 mJ/m<sup>2</sup> respectively. By coating the particle surfaces with reagents the mean critical surface tension of wetting can be diminished for steam coal to the value of 37 mJ/m<sup>2</sup> and for coking coal to the value of 29 mJ/m<sup>2</sup>. The energetic surface nonhomogeneity value of steam coal can be diminished insignificantly and of coking coal substantially. A real correlation for  $\bar{\gamma}_c$  values and reflectance of vitrinite was found and for the same coal sample the correlation factor for carbon content ( $C^{daf}$ ) and  $\bar{\gamma}_c$  is higher than that for carbon content and reflectance. Fraction with different  $\bar{\gamma}_c$  values differ in chemical and petrographical composition. Examples of mutual dependence of technical and surface properties of coal are shown.