



Badania potencjału zeta i zwilżalności szlamu węglowego z kraju morawsko-śląskiego

Research Study of Zeta Potential and Wettability of Coal Slurries from Moravian-Silesian Region

Jan THOMAS¹⁾, Jiří VIDLÁŘ²⁾, Radim PAVLÍK³⁾

¹⁾ Ing., Ph.D.; Institute of Clean Technologies for Mining and Utilization of Raw Materials for Energy Use, Faculty of Mining and Geology, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, Czech Republic, e-mail: jan.thomas@vsb.cz, tel.: (+420) 597 329 391

²⁾ Prof. Ing., CSc.; Faculty of Mining and Geology, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, Czech Republic, e-mail: jiri.vidlar@vsb.cz, tel.: (+420) 597 323 544

³⁾ Faculty of Mining and Geology, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, Czech Republic, e-mail: radim.pavlik.st@vsb.cz

Streszczenie

Optymalnie funkcjonujący zakład przeróbki węgla ma znaczący wpływ na wynik gospodarczy przeróbki węgla surowego. Osad jest wytwarzany w zakładzie przeróbki przez oddzielanie na mokro drobnych cząstek. Głównym procesem, który polega na oddzieleniu cząsteczek węgla od skały płonnej, jest flotacja. Efektywność procesu związana jest ze składem mineralnym całej zawiesiny. Głównym celem pracy było w związku z tym zidentyfikowanie i oszacowanie różnorodnych parametrów fizycznych i chemicznych (elektrochemicznych) zawieszin węglowych. Nacisk położony został na poszczególne składniki mieszaniny szlamu węglowego jak również zastosowanie specyficznych metod w celu zbadania kontaktu fazowego węgiel-woda i kontaktu trójfazowego węgiel-woda-powietrze.

Próbki węgla pobrano z aktywnego regionu kopalni Karvina CSA o granulacji technologicznej 0–0,5 mm. Wyniki badań właściwości powierzchniowych pokazują silną zależność właściwości elektrokinetycznych próbek zawieszin węglowych co jest związane z pH i wodą zmineralizowaną. Badanie pokazało potencjał zeta ładunków powierzchniowych próbek w danym pH. Relacja między wydobywanym węglem surowym i drobnymi cząsteczkami materiału węglowego, który dostarczany jest do zakładu przeróbki określona została przez potencjał zeta, kąt zwilżania i analizę termogravimetryczną. Oznaczono kąt zwilżalności, właściwości elektrokinetyczny powierzchni i rzeczywistą wartość zwilżalności wraz z widoczną oceną kontaktu trójfazowego. Wyniki pomiarów pokazały wystarczający kąt zwilżania powierzchni hydrofobowej cząsteczek węgla o wartości pomiędzy 70,14° – 77,24°.

Summary

Optimally functioning coal treatment plant circuit has a significant effect on the economic outcome of treatment of raw coal itself. Sludge is produced at the treatment plant by wet separation of fine particles. The main process, which involves the separation of coal particles from gangue grains, is the foam flotation. The effectiveness of the process depends on the mineral composition of the whole suspension. The main goal of the work was therefore focused on identification and evaluation of various physical and chemical (electrochemical) parameters in coal suspensions. Concern has been pointed on individual components of mixed coal slurries as well as on application of specific methods for the study of phase contact coal-water and three-phase contact of coal-water-air.

Coal samples has been taken from active part of coal region of Mine Karvina CSA with technological granulation 0–0.5 mm. The results of the surface properties of the materials studies show a strong dependence of electrokinetic properties of samples of coal suspensions due to pH solutions and mineralized water. The study showed the zeta potential of the surface charge distribution of the samples at a pH. Relation between the mined raw coal and fine particles of coal material which is coming to coal treatment plant was characterized by zeta potential, contact angle and thermogravimetric analysis. Determination of wetting angle results of surface electrokinetic properties of real value added wettability with a visual assessment of the three-phase contact. Measurement results show sufficient wetting angle of the surface hydrophobicity of particles of coal samples with values between 70.14° – 77.24°.

Słowa kluczowe: potencjał zeta, zwilżalność, węgiel

Keywords: zeta potential, wettability, coal

Wprowadzenie

Kontrolowany i optymalny obwód przeróbki węgla ma znaczący wpływ na wynik ekonomiczny przeróbki węgla jak również przyczynia się do ogólnej wydajności kopalni. Szlam jest produkowany w zakładzie wzbogacania węgla w mokrej separacji drobnych cząstek, które zawarte są w materiale surowym (szlam pierwotny), lub są przetwarzane wraz z przeróbką węgla (szlam wtórny). Ich waga w odniesieniu do

Introduction

Controlled and optimal coal treatment plant circuit has a significant effect on the economic outcome of treatment of raw coal itself and also contributes to the overall efficiency of the mine. Sludge is produced at the coal treatment plant in wet separation of fine particles that are contained in the raw material (primary sludge), or are processed along in a coal treatment plant (secondary sludge). Their weight in relation to raw

produkcji materiału surowego jest znacząca, dlatego należy je uzdatnić przez redukcję popiołów wewnętrznych. Główny proces, który składa się z oddzielenia cząstek węgla od odpadów, nazywany jest flotacją. Jest to metoda przeznaczona do oddzielania cząstek przy wykorzystaniu ich różnych właściwości fizykochemicznych, głównie polarności powierzchni. Możliwy jest wpływ komponentu hydrofobicznego na odczynnik flotacyjny. Tymczasową stabilność piany flotacyjnej zawierającej hydrofobowe ziarna węgla zapewnia dodatkowy komponent flotacyjny – czynnik spieniający. Otrzymane warunki znacząco wpływają na wymaganą jakość koncentratu jak również uzysk popiołu.

Efektywność procesu zależy nie tylko od wyboru optymalnego reagenta chemicznego i metody dozowania, ale również od składu mineralnego całej zawiesiny. Dokładny pomiar właściwości fizycznych, chemicznych i elektrokinetycznych ciał stałych w zawieszynie odgrywa ważną rolę w procesie uzdatniania szlamu węglowego. [1, 2].

W tym kontekście obecnie używanymi czynnikami, gdzie wszystkie komponenty pochodzą z przemysłu petrochemicznego, są produkty destylacji ropy naftowej. Ważnym reagentem jest Montanol 551, tj. mieszanka Montanolu 551 z olejem płuczkowym. Dodatkowo czynnik bazuje na reagentach rynkowych, tj. „technicznie czystych” produktach petrochemicznych takich jak LTO (lightfueloil – lekki olej paliwowy), WO (washingoil – olej płuczkowy) lub etyloheksanol.

W pracy eksperymentalnej skupiono się na identyfikacji i oszacowaniu różnych właściwości fizycznych i chemicznych (elektrochemicznych) i parametrów szlamów węglowych i poszczególnych komponentów użytych w mieszaninach (węgiel, surowiec i odpady). Praca badawcza składała się z zastosowania metod analitycznych w celu zbadania granicy faz węgiel-woda oraz kontaktu trójfazowego węgiel-woda-powietrze.

Właściwości powierzchniowe szlamów węglowych

Wzbogacanie szlamów węglowych w procesie flotacji w zakładzie przeróbki węgla jest procesem oddzielania cząstek, których rozmiar zazwyczaj mieści się w zakresie 0–0,5 (0,75) mm, lub ostatnio, w zakresie 0–0,25 mm. Proces ten jest powszechnie znany jako flotacja pianowa. Proces flotacji bazuje na różnych właściwościach fizykochemicznych ciał stałych. Najważniejszym czynnikiem jest zwilżalność za pomocą wody (hydratacja, polarność) powierzchni cząsteczek. Stopień hydratacji zależy od natury powierzchni cząstki. Hydrofilowe (polarne) cząsteczki to te, które są dobrze zwilżalne przez wodę. Można do nich zaliczyć zanieczyszczenia mineralne surowca – substancje ilaste, krze-

material production is significant, therefore, must be further treated by reducing of their inner ashes. The main process, which involves the separation of coal particles from tailings grains, is called foam flotation. It is a method for separating particles using their different physico-chemical properties, especially the surface polarity. It is possible to influence the hydrophobic component of the flotation reagent. Temporary stability of flotation foam, containing hydrophobic coal grains provides additional flotation reagents component – foaming agent. The resulting reagent regime, significantly affects the required quality of concentrate and of high tailings ash as well.

The effectiveness of the process depends not only on the choice of optimal chemical reagents and the method of dosing, but also on the mineral composition of the whole suspension. Accurate determination of physical, chemical and electrokinetic properties of solids in suspension plays an important role in the process of grained coal slurry treatment. [1, 2].

In this context, the currently used agents, where all of the components come from the petrochemical industry, are the products of the distillation of petroleum. It is an imported reagent Montanol 551, respectively a mixture of 551 Montanol with washing oil. Additionally their agent are based on commercial reagents, i.e. “technically clean” petrochemical products, such as LTO (light fuel oil), WO (washing oil), or any of a number of refined base oils and foaming ingredients - ethylhexanol.

The focus of experimental work was therefore conducted to identify and evaluate various physical and chemical (electrochemical) properties and parameters of coal slurries and of individual components used in mixed solutions (coal, raw material and tailings). The research work included application of analytical methods for the study of phase boundary in coal-water system and of three-phase boundary in flotation contact of coal-water-air system.

Surface properties of coal slurries

Treatment of coal slurries in flotation process within the coal treatment plant is the process of separating particles, whose size is usually in the range of 0–0.5 (0.75) mm, more recently, in the range of 0–0.25 mm. This process is commonly known as “foam flotation”. The process of flotation is based on different physico-chemical surface properties of solids. The highest importance has different wettability with water (hydration, polarity) of the surface of particles. The degree of hydration depends on the nature of the particle surface. Hydrophilic (polar) particles are those which are well wetted by water. These include mineral impurities in the raw coal – clayey substances, silica and silicates, shale, limestone, etc., but

mionka i krzemiany, glina łupkowata, wapień itp., ale również utlenione cząsteczki węgla. Cząsteczki, które nie są zwilżalne przez wodę nazywa się hydrofobowymi (niepolarnymi). Tutaj można wymienić cząsteczki węgla. [3].

Napięcie międzyfazowe można scharakteryzować przez kąt zwilżania, jako mierzalną właściwość polarności cząsteczek stałych. Rys. 1. przedstawia zależność poszczególnych faz i kąta zwilżania. Kąt zwilżania θ_{CA} powstały przez styczną do powierzchni kropli θ_{L-G} poprowadzoną w punkcie kontaktu kropli z powierzchnią rozdziału faz θ_{S-L} , θ_{S-G} .

Zmiana zwilżalności cząsteczek flotacyjnych wywołuje adsorpcję molekuł czynnika hydrofobowego. Koncentracja reagentów flotacyjnych na powierzchni cząsteczek stałych w porównywalnej polarności jest wzrastająca. W układzie polidispersyjnym, który składa się z cząstek węgla i skał oraz pęcherzyków powietrza i wody, stężenie czynników flotacyjnych odgrywa główną rolę w efektywności wzbogacania szlamu węglowego. Nawet gdy niewielka ilość reagentów jest zaadsorbowana, zachodzi znacząca zmiana we właściwościach powierzchniowych cząsteczek flotacyjnych. Mechanizm działania flotacyjnych reagentów niepolarnych na właściwości węgla posiada charakter łączony. Im większy jest kąt zwilżania, tym trudniejsze jest zwilżanie cząstek stałych co prowadzi do lepszego przylegania do pęcherzyków powietrza. Siła adhezji zależy od stopnia hydrofobowości powierzchni cząsteczki, rozmiaru pęcherzyka i gęstości zawiesiny. Flotacyjność cząstek stałych jest większa jeśli pęcherzyki powietrza są mniejsze. Obecność dużej ilości małych pęcherzyków powietrza zwiększa całkowitą długość obwodu zwilżania, a co za tym idzie, zwiększa się siła adhezji pęcherzyków. Jednocześnie małe pęcherzyki tworzą większy kąt zwilżania fazy gazowej [4]. Im więcej cząstek węgla i pęcherzyków powietrza jest mniejszych i stopień mineralizacji materiału pianowego jest większy, tym stabilniejsza i silniejsza jest piana [5].

Potencjał zeta

Tworzenie się ładunków powierzchniowych w fazie kontaktu skutkuje uporządkowaniem ładunków zwa-

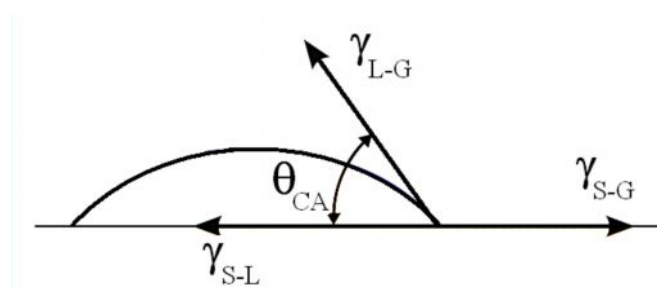
also oxidized coal particles. Particles that are not wetted by water are hydrophobic (nonpolar). These generally include particles of coal. [3].

Inter phase tension can be characterized by the angle of wetting, as the polarity measurable characteristics of solid particles. Figure 1 expresses the relationship of individual phases and of specific angle of wetting. Wetting angle θ_{CA} formed by the tangent to the droplet surface θ_{L-G} led in point of drop contact with the interface θ_{S-L} , θ_{S-G} .

Wettability change of flotation particles induce specific adsorption of molecules of hydrophobic agents. The concentration of flotation reagents on the surface of solid particles in comparable polarity is increasing. In polydisperse system, which consists of particles of coal and rocks, air bubbles and liquid-phase water, the concentration of flotatiton agents paly major role in effectiveness of coal slurry treatment. Even when a small amount of reagents adsorption is achieved there is a significant change in surface properties of flotation particles. The mechanism of action of non-polar flotation reagents on coal particles has the coalescing nature. The larger is the contact angle, the more difficult is the wetting of solid particles with water and then adheres better to the air bubble. Adhesion strength depends on the degree of hydrophobicity of the particle surface, bubble size and density of the suspension. The flotability of solid particles is greater if the air bubbles are smaller. Presence of a large number of small bubbles increases the total length of the circumference of wetting, and thereby increasing adhesion strength of the bubble. Simultaneously small bubbles forme greater contact surface of the gaseous phase [4]. The more coal particles and air bubbles are smaller and the degree of mineralization of the foam material is higher, the foam is therefore more stable and stronger [5].

Zeta potential

Formation of surface charge on the contact phase results in ordering of charges called electric double



Rys. 1
Skrajny kąt zwilżania

Fig. 1
Three-phase contact and the contact angle of wetting

nym podwójną warstwą elektryczną. Potencjał elektrokinetyczny jako część potencjału termodynamicznego jest jedną z podstawowych charakterystyk granicy faz ciało stałe-ciecz i jest jedną z form odzwierciedlających stan elektrochemiczny powierzchni mineralnej. Ponieważ potencjał, ładunek i flotacyjność są właściwościami jednej i tej samej powierzchni, naturalnym jest fakt, że są silnie współzależne. Związek pomiędzy potencjałem ξ i udaną flotacją nie może być zrozumiany do końca, ponieważ znak i wartość potencjału granicy faz nie może w całości określić aspektów, które charakteryzują flotacyjność [6]. Jednakże rolą potencjału elektrokinetycznego jest narastający nacisk w przypadku następujących aspektów:

- wielkość potencjału ξ jest miarą polarności powierzchni i wskazuje na stopień zwilżalności,
- znak i wartość potencjału ξ determinują adsorpcję fizyczną jonowych reagentów flotacyjnych i mogą również wpływać na przebieg kolejnej chemisorpcji,
- potencjał ξ jest stosowany w określeniu mechanizmu pokrycia cząsteczek odpadów, które powstają na cząsteczkach mineralnych zgodnie z teorią elektrostatycznej koagulacji [6],
- wielkość potencjału ξ wpływa na właściwości zawiesin koloidalnych w kolejnych filtracjach. Związanie cząstek na filtrach przedłuża proces odwadniania szlamu [6, 7].

Pierwszy pomysł i zaaranżowanie ładunków powierzchniowych w roztworze zostało zaproponowane przez H.L.F. Helmholtz'a. Założono, że jony dodatnie i ujemne w najbliższym sąsiedztwie przestrzeni powierzchniowych formujące dwie warstwy, tj. warstwę podwójną, która przypomina naładowany kondensator płaski (lub kulisty). Unowocześnieniem tej idei był model podwójnej warstwy elektrycznej należący do G. Gouy'a i D.L. Chapmana. Autorzy wzięli pod uwagę termiczny ruch translacyjny jonów i rozwinęli teorię podwójnej warstwy, która rozciąga się głębiej w roztwór, która została nazwana podwójną warstwą dyfuzyjną. Dalszy rozwój teorii warstwy podwójnej jest pomysłem O. Stern'a, który skorygował poprzednich autorów. [8, 9].

Podwójna warstwa elektryczna w odniesieniu do teorii Stern'a składa się zasadniczo z dwóch podstawowych warstw elektrycznych. Pierwsza (wewnętrzna) jest warstwą naładowaną jonami, związanymi z powierzchnią siłami elektrostatycznymi. Druga (zewnętrzna) warstwa tworzona jest przez jony, które kompensują ładunek warstwy wewnętrznej. Jej struktura jest określona z jednej strony przez balans między adsorpcją a siłami elektrostatycznymi, jak również przez ruch termiczny jonów. [10, 11].

layer. Electrokinetic potential as part of the overall thermodynamic potential is one of the basic characteristics of the solid-liquid interphase, and is one of the forms, reflecting the electrochemical state of the mineral surface. Because of the potential, charge and flotability are the properties of one and the same surface, it is natural that are strongly interdependent. The relationship between ξ -potential and successful flotation conditions can not be understood absolutely, because the sign and the value of potential of the phase interface can not cover all aspects that specifies flotability [6]. Nevertheless, the role of the electrokinetic potential is increasingly emphasized in the term of the following aspects:

- Size of ξ -potential is a measure of the surface polarity and indicates the degree of wettability.
- The sign and the value of ξ -potential determines the physical adsorption of ions flotation reagents and can also affect the course of the subsequent chemisorption.
- ξ -potential is applied in the evaluation of the mechanism of tailings particle coating, which is formed on mineral particles in accordance with the electrostatic theory of coagulation process [6].
- The size of the ξ -potential affects the properties of colloidal suspensions with subsequent material filtration. Binding of particles to the filter surfaces extending dewatering process of the slurries. [6, 7].

The first idea and arrangement of surface charge of solids in the solution gave H. L. F. Helmholtz. It was assumed that positive and negative ions in the immediate vicinity of the surface areas forming two layers, ie. double layer, which resembles a charged plate (or spherical) condenser. Improvements of this idea was electric double layer model of G. Gouy and D. L. Chapman. These authors took into account the translational thermal motion of ions and developed the theory of double layer, which extends deeper into the solution, which has been named the diffuse double layer. Further development of the double layer theory is the concept of O. Stern, who revised the previous authors [8, 9].

Electrical double layer according to the Stern theory consists essentially from two basic electrical layers. The first (inner) layer is a layer of charged ions, bound to the surface by electrostatic forces. The second (outer) layer is formed by ions that offset the charge of the inner layer. Its structure is determined by a balance between adsorption and electrostatic forces on the one hand and by the thermal motion of ions on the other. [10,11].

Część eksperymentalna

Materiały i metody pomiarowe

Próbka szlamu węglowego została usunięta z podajnika flotacyjnego w zakładzie przeróbki węgla Karvina, kopalnia CSA. Technologiczne uziarnienie próbki węgla wynosiło 0–0,5 mm. Jako część pracy badawczej scharakteryzowano również próbki węgla pochodzące z materiału surowego, które są obecnie wydobywane i stanowią przyszłe źródło dla wzbogacania frakcji węglowych (próbki 14018, 11417 i 11472). Próbki zostały poddane analizie wielkości ziaren aby jasno określić klasę rozmiaru ziaren. Badania wielkości ziaren zostały przeprowadzone w laboratoriach VSB – TU Ostrava zgodnie z normą ISO 1953. Test przesiewowy próbek węgla zawierał rozkład węgla na klasy ziarnowe o określonych przestrzeniach [12].

Pomiar potencjału zeta

Potencjał elektrokinetyczny (potencjał ξ) został oznaczony przez urządzenie Zatesizer Nano ZS, wyprodukowane przez firmę Malvern. Zestaw czwartych próbek został poddany pomiarom potencjału elektrokinetycznego. Próbki zostały ujednorodnione przed pomiarem. Pomiar przeprowadzono zgodnie ze zmianą pH czynnika. Wraz z pomiarami potencjału elektrokinetycznego próbek materiału surowego, przeprowadzono kolejnie z dodatkiem roztworu NaCl.

Analiza termogravimetryczna

Oznaczenie wilgoci, lotnych substancji palnych i zawartości popiołu zostało przeprowadzone przy użyciu termogravimetrycznego analizatora LECO TGA-701. Metoda kontroluje zmianę wagi lub stopień zmiany wagi w zależności od temperatury i czasu. Wszystkie palne paliwa stałe składają się z dwóch części – części lotnych i węgla odgazowanego. Części lotne są uwalniane z paliwa po ogrzaniu go do wysokiej temperatury. Większość gazowych komponentów odpowiada ilości, która jest uwolniona z paliwa (CH_4 , CO_2 , CO , NO_x , H). Popiół pochodzący z procesu spalania może być utworzony przez krzemiany, siarczki, siarczany i inne związki. Największy udział mają: krzemiany Ca, Mg, Fe, kwarc, syderyt i mniejsze ilości siarczków Fe. Te dodatki odgrywają ważną rolę w procesie flotacji w tworzeniu ładunków powierzchniowych na zwilżonych cząsteczkach.

Oznaczenie kąta zwilżania

Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono za pomocą aparatu Tensiometer Attension Theta. Kąt zwilżania określono bezpośrednio przez pomiar kąta

Experimental part

The materials and methods of measurement

The sample of fine coal sludge was removed from the inlet to the flotation line of the coal treatment plant Karvina, Mine CSA. The technological granulation of coal sample was 0–0.5 mm. As a part of experimental work was also characterization of coal samples from raw materials, which are currently being mined and represent a future source for treatment of fine fractions in coal treatment plant (samples 14018, 11417 and 11472). Samples were subjected to grain size analysis to refine the content of each grain size classes. Grain size analyses were carried out in the laboratories of VSB - TU Ostrava according to ISO 1953. Screening test of the coal samples includes the distribution of coal to grain classes with defined spaces [12].

Measurement of zeta potential

Electrokinetic potential (ξ -potential) was determined by a machine Zatesizer Nano ZS, produced by Malvern company. A set of fourth samples were subjected to a electrokinetic potential measurements. The samples were homogenized before measurement. Measurement was carried out according to the change in pH of the medium. Within the electrokinetic potential measurements of raw coal samples was further measurements carried out at the addition of a solution of NaCl.

Thermogravimetric analysis

Determination of moisture, volatile combustible substances and ash content were performed using a thermogravimetric analyzer LECO TGA-701. The method monitors the change in weight or rate of weight change, depending on the temperature and time. All combustible solid fuels consists of two parts – the volatile matter and fixed carbon. Volatile matter is released from the fuel after it is heated to a high temperature. Most volatile gaseous components corresponds to the amount that is released from the fuel (CH_4 , CO_2 , CO , NO_x , H). Ash matter, as the material from combustion process, can be formed by silicates, sulfides, sulfates, and other compounds. The highest representation have Ca, Mg, Fe silicates, quartz, siderite and minor amounts of sulphides Fe. These additives play in the flotation process important role in the formation of surface charges on wetted particles.

Determination of wetting angle

Measurement of contact angle of wetting (CA) was performed by using the apparatus Tensiometer Attension Theta. Contact angle was evaluated directly by

tworzonego pomiędzy cząsteczką stałą i styczną do powierzchni kropli. Kąt zwilżania zmierzono na wypolerowanych próbkach węgla pobranych z kopalni Karvina. Roztwór NaCl jak również woda destylowana zostały użyte do pomiarów kąta zwilżania.

Wyniki

Skład ziarnowy próbek węgla CSA

Tab.1. przedstawia analizę wielkości ziaren z linii doprowadzającej materiał do procesu flotacji w zakładzie przeróbki węgla kopalni Karvina, rejon CSA, pod względem rozkładu wielkości ziaren w zakresie 63,0 μm – 1,0 mm.

Tabela 1
Uziarnienie próbek węgla z rejonu CSA

Wielkość ziarna Grain size	Uzysk Yield	Nadziarno Oversize	Podziarno Undersize	Zawartość popiołu Ash
[mm]	[%]			
>1,00	0,04	0,04	100,00	3,00
0,50 – 1,00	3,51	3,55	99,96	3,10
0,25 – 0,50	26,50	30,05	96,45	7,30
0,20 – 0,25	15,94	45,99	69,95	12,20
0,10 – 0,20	20,18	66,17	54,01	18,20
0,063 – 0,10	6,41	72,58	33,83	26,80
<0,063	27,42	100,00	27,42	25,20

Wyniki pomiarów potencjału zeta

Wartości potencjału elektrokinetycznego próbek węgla z linii doprowadzającej w zakładzie przeróbki węgla kopalni Karvina zależą od pH. Wraz ze wzrostem pH w pomiarach, przesunięcie potencjału ξ jest bardziej ujemne. W normalnych warunkach pH, wartości potencjału ξ mieszczą się w zakresie od –30 do –40 mV. Różnice pomiędzy potencjałami elektrokinetycznymi materiałów flotacyjnych są generalnie bardzo podobne.

Otrzymane zależności wyjściowe pomiędzy pH i potencjałem ξ są wynikiem regresji uzyskanych wartości najlepiej pasujących do otrzymanych danych. Przebieg zależności potencjału ξ i wartości pH przedstawiono na Rys. 2. Przesunięcie potencjału elektrokinetycznego do zmierzonych ujemnych wartości jest wywołane prawdopodobnie oksydacją powierzchniowych cząstek węgla jak również obecnością minerałów ilastych. Ich właściwości wpłynęły na zachowanie cząstek węgla w procesie flotacji w odniesieniu do pęcherzyków powietrza-cząstek stałych-wody.

measuring of the angle formed between the solid particle and the tangent to the surface of the test fluid droplets. Contact angle was measured on polished samples of coal samples taken from the Karviná mine district. For wetting angle measurement was used distilled water as well as NaCl solution.

Results

Grain composition of coal samples CSA

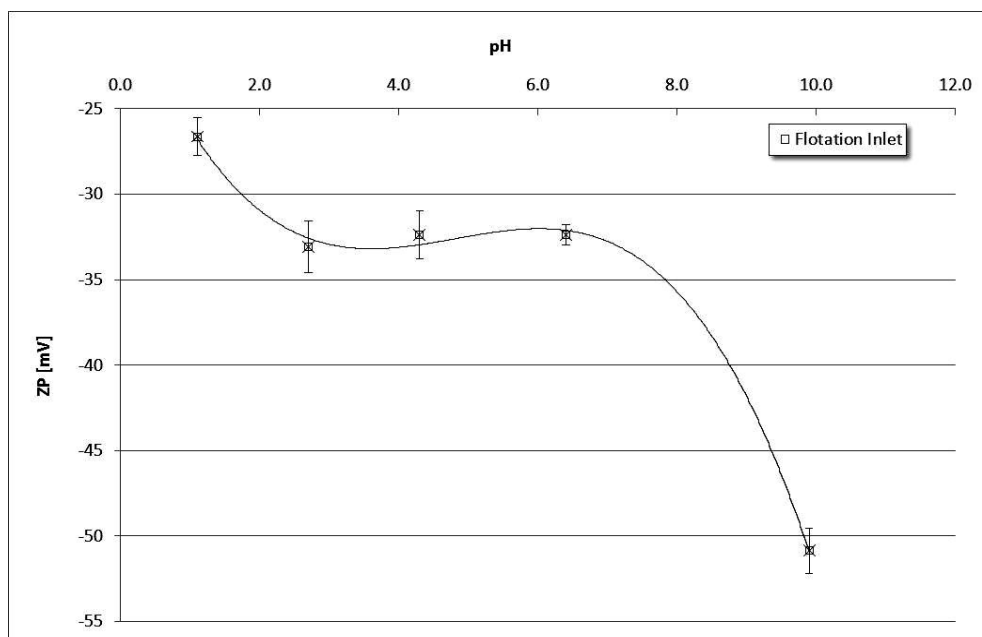
Table 1 shows the grain size analysis of the supply line for the flotation process of the coal treatment plant Karvina, mine district CSA, in term of grain size distribution within the range of 63.0 μm - 1.0 mm.

Table 1
Grain size distribution of coal samples from CSA district

Results of the zeta potential measurements

The values of electrokinetic potential of the coal samples from the supply to the flotation coal treatment plant Karvina are dependent on pH. With increasing values of pH in the measurement solutions the shift of ξ -potential become more negative. In a normal operating pH are the values of ξ -potential in the range of –30 up to –40 mV. Differences between electrokinetic potentials of coal flotation materials are generally very similar.

Resulting output dependencies between pH and the ξ -potential is the result of regression analysis of the values obtained with the course best suited to the measured data. Course of ξ -potential and pH values dependence is shown in figure 2. Electrokinetic potentials shift to measured negative values is probably due to oxidation of the coal particles surface and due to clay minerals presence as well. Their properties influenced behaviour of coal particles in flotation contact concerning air bubbles-solid particles-water.



Rys. 2
Zależność potencjału ξ od wartości pH próbki węgla z flotacji zakładu przeróbki węgla Karwina, rejonu CSA

Fig. 2
 ξ -potential and pH values dependence of the coal sample from coal flotation treatment plant Karvina, CSA district

Wraz ze wzrostem pH wzrasta ujemna wartość potencjału ξ , prawdopodobnie ze względu na zwiększoną adsorpcję jonów OH⁻. W neutralnym pH wód technologicznych w procesie flotacji wartości potencjału ξ mieszczą się w zakresie od 0 do -20 mV.

Przebieg wartości potencjałów ξ poszczególnych próbek z interpolowanymi krzywymi przedstawiono na Rys. 3. W pomiarze użyto jednocześnie 0,5 M roztwór NaCl, który przyczynił się do stabilności pomiaru. W porównaniu pokazano postęp wartości poszczególnych próbek materiału surowego i szlamu flotacyjnego. Wyniki wskazują na wyraźny związek między mineralizacją roztworów w ścisłym kontakcie z cząsteczkami węgla. Mineralizacja wiąże się ze zwiększeniem ciśnienia jonów na powierzchni cząsteczek. Zmiana warstw w rozkładzie ładunków wydaje się powoduje zwiększenie stężenia ładunków co może prowadzić do silniejszego wiązania szlamu węglowego.

Zmierzone wartości potencjałów elektrokinetycznych węgla o relatywnie niskiej zawartości popiołu wskazują na przydatność niepolarnych czynników takich jak Totalbio X, który może być stosowany w efektywnym procesie flotacji szlamu węglowego.

Analiza termogravimetryczna próbek węgla

Dla określenia zmian masy węgla zależnej od temperatury i czasu przygotowano próbki pochodzące z regionu CSA oraz z podajnika do procesu flotacji

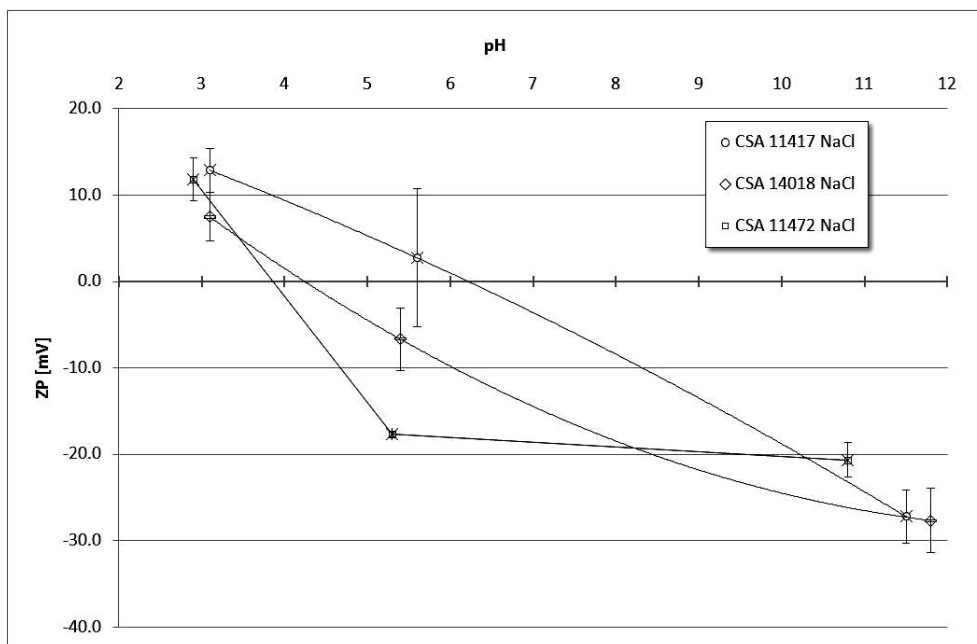
With increasing pH is increased negative values of ξ -potential, probably due to the increased adsorption of OH⁻ ions. At neutral pH of technological waters in flotation process are the values of ξ -potentials in the range of 0 to -20 mV.

The courses of ξ -potential values of individual samples with interpolated curves dependencies are summarized in figure 3. In the measurement was also simultaneously used 0.5 M NaCl solution, whose influence contributed to the stability of the measurement. In the comparison is shown different progress of values of particular raw coal samples and coal flotation slurry. The results indicate a clear link between the mineralization of solutions in close contact with coal particles. Mineralization is involved in increasing of the ions pressure on the surface of particles. Changing layers in the charge distribution tends to increase the concentration of charge and this could lead to stronger binding towards the coal slurry.

Measured values of electrokinetic potentials of a relatively low ashes coal samples indicate the suitability of a non-polar hydrophobic agents such as agents Totalbio X, which could be used in effective flotation process of coal slurry separation from inlet sources.

Thermogravimetric analysis of coal samples

For the determination of changes in coal mass depending on the temperature and time were prepared samples from CSA district and from inlet of



Rys. 3
Zależność potencjału ξ od wartości pH próbek węgla CSA z dodatkiem roztworu NaCl z zakładu przeróbki węgla Karwina, rejonu CSA

Fig. 3
 ξ -potential and pH values dependence of coal samples CSA in NaCl solution and inlet of coal treatment plant Karwina, CSA district

w zakładzie przeróbki węgla Karwina. Wyniki odnoszą się do wartości pomiaru potencjału zeta. Oczywiście jest, że materiał dostarczany do procesu flotacji wykazał wyższe wartości nieczystości osiągając wartość popiołu całkowitego równą 13,3%. Próbkę 14018, 11417 i 11472 osiągnęły podczas konwersji termicznej podobne krzywe dla części lotnych, popiołu i węgla odgazowanego. Otrzymane wyniki analizy termogravimetrycznej pokazano w Tab.2.

Oznaczenie kąta zwilżania węgla

W przygotowaniu próbek dla pomiaru kąta zwilżania stwierdzono niejednorodność CSA 14018, dlatego też próbka została przygotowana i oznaczona jako niejednorodna CSA 14018. Wraz z próbkami

coal flotation treatment plant Karwina. The results correspond to the values of the zeta potential measurement. It is obvious that inlet into the flotation showed higher values of impurities and thus, reaching the values of total ash 13.3%. Samples 14018, 11417 and 11472 reached during thermal conversion similar curves with results as volatile matter, ash and fixed carbon at the same values. All measured data of thermogravimetric analysis are shown in table 2.

Evaluation of coal contact angle

In the preparation of samples for the measurement of the contact angle (CA) was found to CSA 14018 heterogeneity (transition), the sample was therefore prepared and evaluated under the label CSA 14018

Tabela 2
Wyniki analizy TGA próbek węgla

Table 2
Results of TGA analysis of coal samples

Próbka Sample	Wilgość Moisture	Części lotne Volatile	Popiół Ash	Węgiel stały Fix. Carbon
	[%]			
Nadawa flotacji Flotation inlet	1,7	28,1	13,3	56,9
11472	1,8	33,7	2,9	61,6
11417	1,6	33,1	3,1	62,2
14018	0,6	27,6	2,0	69,8

węgla dodano również próbki antracytu aby osiągnąć stabilność pomiaru kąta zwilżania. W Tab.3. przedstawiono podsumowanie pomiarów przeprowadzonych na próbkach węgla CSA (14018, 11417 i 11472). Tabela zawiera wyniki pomiarów przeprowadzonych z wodą destylowaną oraz 0.5M NaCl. Część wyników stanowią zdjęcia kropli roztworu na powierzchni ziaren węgla. Na Rys.4. widoczne jest zestawienie pomiarów przeprowadzonych z wodą destylowaną, na Rys.5. pomiarów z roztworem NaCl. Rozwój kąta zwilżania związany ze stopniem uwęglenia ziaren węgla i powiązanie z podobnymi wynikami sugeruje stopniową redukcję wartości od antracytu do najniższej – próbki CSA 11472. Zawartość popiołu wynosiła 3%, a inne właściwości takie jak wilgoć czy zawartość części lotnych była wyższa niż wartości otrzymane w pomiarach próbek węgla 14018 i 11417. Dla węgla koksowego, który łatwo poddaje się procesowi flotacji, kąt zwilżania mieści się w zakresie 70–75%. Bazując na poszczególnych wynikach można stwierdzić, że materiał surowy może być uważany za węgiel o jakości odpowiadającej celom energetycznym.

Wszystkie wyniki pomiarów zestawiono na Rys. 4 i Rys. 5.

Wartości kąta zwilżania dla próbek węgla pomiędzy 68,61° (odpowiednio 70,14°) – 77,24° (odpowiednio 78,84°) wykazują wystarczające właściwości

transition. Within coal samples analysis were added sample of anthracite to assess stability of contact angle measurement. In the following table 3 is a summary of measurements performed on coal samples CSA (14018, 11417 and 11472). The table contains the results of measurements carried out with distilled water, and also with 0.5 M NaCl. As a part of the the results is a views of drops of aqueous solution on the surface of coal grains. In figure 4 is a summary of the measurements made with distilled water, and in Figure 5 measurements used NaCl solution. The development of contact angle follows the individual coalification of coal grains and is in relation with similar results suggest a gradual reduction of the values from standardized anthracite to the lowest values of the sample CSA 11472. The ash content was at 3% and other characteristics like moisture and volatile compounds were higher, than values obtained in measurement of 14018, 11417 coal samples. For coking coal, which is easy to float, the contact angle is in the range of 70–75%. Based on particular results could be defined, that raw coal samples could be considered as coal with quality for energetic purposes.

All measured results are also easily observed in figures 4 and 5.

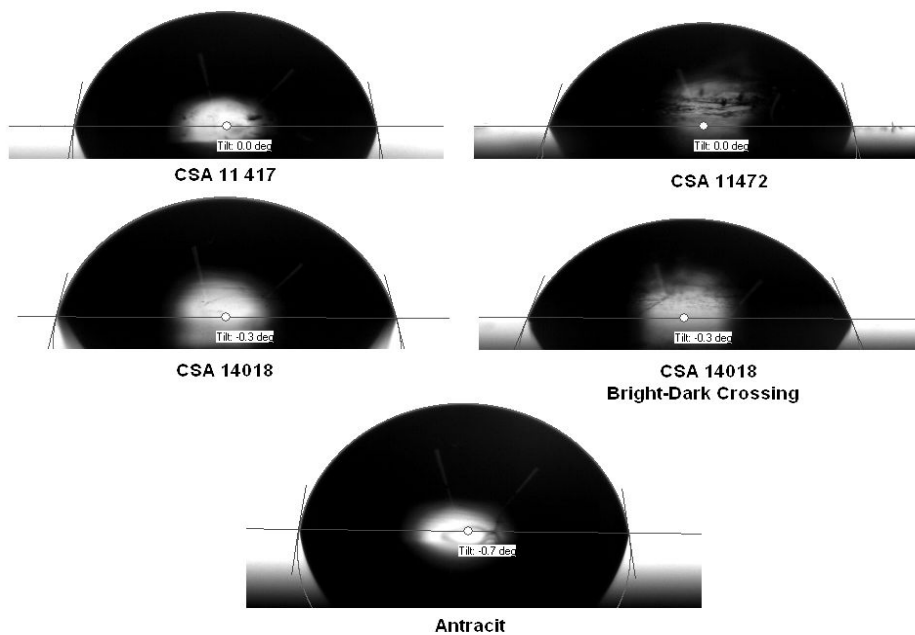
The values of the contact angle of coal samples between 68.61° (respectively 70.14°) – 77.24° (respectively 78.84°) demonstrate sufficient hydrophobic

Tabela 3
Kąty zwilżania próbek węgla z rejonu CSA

Woda destylowana Distilled water	Kąt zwilżania [θ] Contact Angle [θ]			
	Próbka Sample	Lewy Left	Prawy Right	Średni Medium
Antracyt Antracit	81,78	81,18	81,48	79,88
	81,90	80,16	81,03	
	77,46	76,83	77,15	
14018 Błyszcząco- ciemna Bright-Dark	66,16	65,81	65,98	66,56
	81,90	80,16	81,03	
	68,75	67,32	68,03	
14018 Błyszcząca próbka Bright Sample	70,42	70,24	70,33	73,32
	65,94	65,37	65,65	
	77,04	75,68	76,36	
11417	79,82	79,40	79,61	77,24
	77,75	75,53	76,64	
	75,02	75,94	75,48	
11472	72,56	76,97	74,77	70,14
	73,09	73,04	73,06	
	63,59	61,59	62,59	

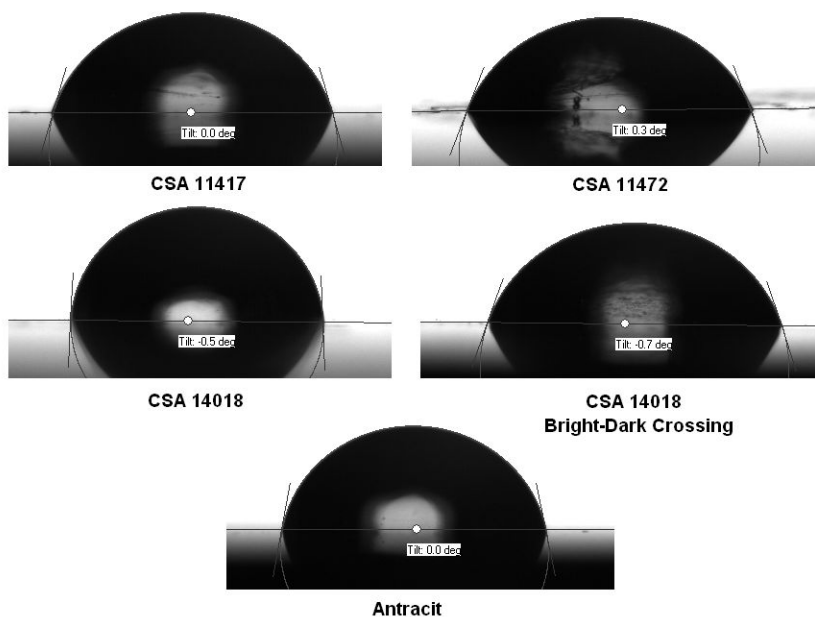
Table 3
Contact angles of coal samples CSA district

0,5M NaCl	Kąt zwilżania [θ] Contact Angle [θ]			
	Próbka Sample	Lewy Left	Prawy Right	Średni Medium
Antracyt Antracit	76,96	76,26	76,61	78,43
	79,81	78,41	79,11	
	79,52	79,66	79,59	
14018 Błyszcząco- ciemna Bright-Dark	70,73	69,07	69,90	69,71
	71,07	71,05	71,06	
	68,30	68,04	68,17	
14018 Błyszcząca próbka Bright Sample	76,66	76,67	76,67	78,84
	79,35	79,34	79,35	
	80,51	80,50	80,51	
11417	73,93	73,98	73,95	74,07
	74,71	74,43	74,57	
	73,60	73,79	73,69	
11472	68,33	68,71	68,52	68,61
	68,42	68,53	68,48	
	68,96	68,71	68,83	



Rys. 4
Kąty zwilżania mierzone z wodą destylowaną

Fig. 4
Contact angles measured with distilled water



Rys. 5
Kąty zwilżania mierzone z 0,5 M roztworem NaCl

Fig. 5
Contact angles measured with 0.5M NaCl solution

hydrofobowe powierzchni cząsteczek węgla. Dobrą zdolność do flotacji wykazuje węgiel reprezentowany przez próbkę 11417, dla którego zmierzony kąt zwilżania wyniósł $77,24^\circ$. Dwie pozostałe próbki węgla pokazano w tym porównaniu jako mniej zdolne do flotacji. W punkcie granicznym efektywnej flotacji znajduje się próbka 14018, której wartość przemiany fazowej wyniosła 68° .

properties of coal particle surfaces. Good flotability shows coal phase represented by sample No. 11417, for which the measured contact angle was 77.24° . Phases of two remaining coal samples are shown in this comparison as less flotable in coal flotation process. At the limit point of effective flotation process is sample 14018 whose values of transition phases were at 68° .

Podsumowanie

Wartości potencjału elektrokinetycznego próbek węgla dostarczany do procesu flotacji w zakładzie przeróbki węgla Karvina zależą od pH. Ze wzrostem wartości pH następuje przesunięcie mierzonych potencjałów ξ do wartości ujemnych. W normalnie działającym pH wartości potencjału ξ mieszczą się w zakresie -30 do -40 mV. Różnice pomiędzy potencjałami elektrokinetycznymi poszczególnych wsadów flotacyjnych są niskie. Ze wzrastającym pH szlamu węglowego wzrasta ujemny potencjał ξ , prawdopodobnie w związku ze zwiększoną adsorpcją jonów OH⁻. Przy neutralnym pH wody technologicznej (operacyjnej) zmierzone potencjały ξ wynoszą od 0 do -20 mV. Wartości kąta zwilżania próbek węgla (w zakresie $70,14^\circ - 77,24^\circ$) wykazują wystarczające właściwości hydrofobowe powierzchni cząstek węgla. Relatywnie akceptowalne wyniki wykazuje próbka węgla 11417, dla której zmierzony kąt zwilżania wyniósł $77,24^\circ$.

Conclusion

The values of electrokinetic potential of coal samples supplied into the coal flotation treatment plant Karvina, CSA district are dependent on pH. With increasing values of pH there is a shift of measured ξ -potentials to negative results. In a normal operating pH there are the values of ξ -potential in the range from -30 to -40 mV. Differences between electrokinetic potentials of individual inlets on the flotation are low. With increasing in pH values of the coal slurries is increased negative ξ -potential, probably due to increased adsorption of OH⁻ ions. At neutral pH of technological (operational) water in flotation process are the values of measured ξ -potential in the range from 0 to -20 mV. The values of the contact angle of coal samples in the range ($70.14^\circ - 77.24^\circ$) show sufficient hydrophobic surface of the particles of coal samples. Relatively acceptable results of flotability shows coal sample 11417, for which the measured contact angle was 77.24° .

Literatura – References

- 1 Hogg R., Brunnaul P., Suharyono H.: *Chemical nad physical variables in polymer induced flocculation. Minerals and Metals Processing*, 1993, 10:81-5
- 2 Hogg R.: *Flocculation and dewatering. Int. J. Mineral Processing*, 2000, 58:223-36.
- 3 Pavlík R., Vidlář J. *Vývoj činidla pro flotaci uhelných kalů na bázi biologických komponent. Waste forum – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství*, 2012 / č. 1.
- 4 Vidlář, J., Kwaczek, M. *Závěrečná zpráva Projektu MPO ČR-TP, č. 2A-ITP/099, „Výzkum složení a vlastností činidel pro flotaci černouhelných kalů a suspenzí nepolárních nerostů a látek na bázi biologických komponent“*. HGF, VŠB-TU Ostrava, 2008.
- 5 Fomenko, T.G., Butovčickil, V.S., Pogarceva, E.M. *Technologija obogašćenija uhlej. Moskva, NĚDRA*, 1985.
- 6 Kmeť, S. *Flotácia. Vydavateľství Alfa, Bratislava 1992. ISBN 80-05-00971-2*
- 7 Thomas J., Vidlář J., Slivka V., Hajduková J., Malíková P.: *Utilization of fly ash based ceramic membranes in microfiltration pre-treatment of mining waters, CHISA 2011, CSCHI, Srní, 2001, ISBN 978-80-905035-0-2*
- 8 Hiemenz P.C., Rajagopalan R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd Ed. Marcel Dekker, Inc., New York 1997.*
- 9 Adamson A.W., Gast A.P.: *Physical Chemistry of Surfaces. 6th Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1997.*
- 10 Ščukin E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.: *Koloidní chemie, Academia, 1990, p.484, ISBN 80-200-0259-6*
- 11 Dvořák, J., Koryta J., Boháčová, V. *Elektrochemie. ACADEMIA, nakl. ČSAV, Praha, 1975.*
- 12 ČSN ISO 1953. *Česká technická norma, Černá uhlí – Třídící zkouška proséváním. 1998.*

23rd World Mining Congress & Expo

Topics of interest

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> •Surface Mining •Safety •Underground Mining •Rock Mechanics •Mining, Ethics & Sustainability •People and Communities •Tailings, Water & Mine Site Rehabilitation | <ul style="list-style-type: none"> •Energy and Mines •Ventilation •Mineral Processing & Mine-to-Mill •Coal •Mining Innovation •Mine Economics •Applied Geophysics, Exploration and Geology |
|--|---|

ORGANIZERS

- Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum
www.cim.org

CONTACT US

General Chair

Ferri Hassani
fhassani-wmc@wmc-expo2013.org

Technical Program

Heather Ednie
hednie@cim.org

WMC Secretariat

wmc-secretariat@wmc-expo2013.org

Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum

Director: Lise Bujold (1.514.939.2710, ext. 1308)
Coordinator: Chantal Murphy (1.514.939.2710, ext. 1309)

CONFERENCE CHAIRPERSONS

Honorary Chairs

- Jacynthe Coté – Rio Tinto Alcan
- Mark Cutifani – AngloGold Ashanti

General Chairman

- Ferri Hassani – McGill University

Conference Chairpersons

- Malcolm Scoble – University of British Columbia
- John Hadjigeorgiou – University of Toronto
- Jamie Archibald – Queen's University
- Tim Joseph – University of Alberta

EXPO MANAGEMENT

Official EXPO Organizer

Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIM)
Expo Manager in Montreal, Canada: Martin Bell
Tel : + 1.514.939.2710, ext. 1311
Fax : + 1.514.939.2714
E-mail : mbell@cim.org

Director of events: Lise Bujold

Tel : + 1.514.939.2710, ext. 1308
Fax : + 1.514.939.2714
E-mail : lbujold@cim.org

EXPLORE THE CANADIAN MINING INDUSTRY

Canada is one of the world leaders in the mining sector, and one of the largest producers of minerals and metals. Canada ranks among the top 5 countries in global production of 12 major minerals and metals:

- first in potash
- second in uranium
- third in aluminum and titanium
- fourth in sulphur and nickel
- fifth in diamonds, platinum group metals, asbestos, molybdenum, salt and cadmium

With 308,000 workers employed in extraction and in value-added areas such as smelting, fabrication and manufacturing, the Canadian mining sector faces an unprecedented hiring challenge in the next decade.

Mining contributed \$36 billion to Canada's Gross Domestic Product in 2010. That same year, 21% of the value of Canadian goods exported were from the mining sector, including: aluminum, copper, gold, iron and steel, iron ore, nickel, silver, uranium, zinc, diamonds, potash and coal.

Canada is the top destination globally for exploration spending, accounting for 19% of 2010 global investment.

What's more, Canadian mining and metals companies invest in R&D. In 2010, R&D investment reached \$548 million, accounting for nearly 8,400 R&D workers – surpassing the aerospace and pharmaceutical sectors.

The future remains bright for mining in Canada. The industry plans to invest \$136 billion in projects over the next decade, right across the country.

REGISTRATION

WMC 2013 Registration Prices in Canadian Dollars

Early Bird Full Conference Registration, before June 28	\$850
Late Full Conference Registration, on/after June 28	\$950
IOC Member – Early Bird Full Conference Registration, before June 28	\$750
IOC Member - Late Full Conference Registration, on/after June 28	\$850
Author Registration	\$700
Student Registration	\$250
Spouse Reg. (reception, lunches)	\$150
COMBO - premium above registration fee to gain full access to ISARC 2013	\$150

<http://wmc-expo2013.org/>