

Study on the synergistic effect of thermodynamics and kinetics of flotation reagents in coal flotation

Badanie synergicznego wpływu środków flotacyjnych na termodynamikę cząstek i kinetykę procesu flotacji węgla



DOI: 10.15199/62.2025.6.2

Do badania kinetyki flotacji i termodynamiki cząstek węgla niskiej jakości (LRC) wykorzystano pomiary flotacji oraz test wskaźnika przyczepności cząstek do pęcherzyków (PBAI). Kiedy na powierzchnię cząstek LRC oddziaływały zaadsorbowane grupy OH obecne w monoestrze oleinianu trietanolaminy (TOAM), pik FTIR grupy OH na powierzchniach LRC uległ znacznemu przesunięciu. Potencjał zbierania znacznie wzrósł po zastosowaniu mieszanek TOAM z naftą lub 3-etylo-3-heksanolem. Odzysk flotacyjny wzrósł do maksymalnej wartości 84,26%, podczas gdy największy odzysk flotacyjny uzyskany przy użyciu samego TOAM wyniósł jedynie 62,52% przy dawce flotacyjnej 3,5 kg/t. W przypadku czasów przyczepności dłuższych niż 100 ms największą wartość PBAI (0,86) uzyskano po zmieszaniu nafty z TOAM.

Słowa kluczowe: węgiel niskiej jakości, wskaźnik przyczepności cząstek do pęcherzyków, szybkość flotacji

The flotation measurements and particle-bubble attachment index (PBAI) test were used to study flotation kinetics and thermodynamics of low-rank coals (LRC) particles. When the surfaces of LRC particles were influenced by the adsorption of OH groups in triethanolamine oleate monoester (TOAM), the FTIR peak of the OH group on LRC surfaces shifted remarkably. The collection potential was increased markedly when mixts. of TOAM with kerosene or 3-ethyl-3-hexanol were used. The flotation recovery increased to a maximum value of 84.26%, while the highest flotation recovery obtained using TOAM alone was only 62.52% at flotation dosage of 3.5 kg/t. For attachment times longer than 100 ms, the highest PBAI value (0.86) was obtained when kerosene was mixed with TOAM.

Keywords: low-rank coal, particle-bubble attachment index, flotation rate

Węgiel to osadowy minerał organiczny powstały w wyniku długotrwałych przemian fizycznych i chemicznych materiału roślinnego, będący mieszaniną różnych związków polimerowych i minerałów¹⁻³). Rozmieszczenie i forma mikroskopijnych składników, struktura porów oraz skład mineralny węgla mają znaczący wpływ na jego zwilżalność⁴). Rodzaje i liczba grup funkcyjnych zawierających tlen na powierzchni węgla, skład skały węglowej, stopień utlenienia oraz właściwości jakościowe węgla wpływają na hydrofiliowość i hydrofobowość jego powierzchni, determinując trudność i wydajność sortowania węgla drobnosiarnistego. Badanie jego właściwości stanowi podstawę skutecznego sortowania i poprawy jakości⁵⁻⁷).

Struktura chemiczna węgla jest dość skomplikowana. Po latach badań naukowcy przedstawili różne modele strukturalne, które ułatwiają dogłębne badanie właściwości węgla oraz sprzyjają jego efektywnemu oczyszczaniu i wykorzystaniu. Jednak wszystkie one wykazują pewne ograniczenia. Według

Coal is a sedimentary organic mineral formed by the long-term physical and chemical conversion of plant material and is a mixture of various polymeric compounds and minerals¹⁻³). The distribution and form of microscopic components, pore structure, and mineral composition in coal have a significant impact on its wettability⁴). The types and quantities of oxygen-containing functional groups on the coal surface, coal rock composition, oxidation degree, and coal quality characteristics affect the hydrophilicity and hydrophobicity of the coal surface, determining the difficulty and efficiency of fine coal sorting. Studying its properties is the foundation for achieving effective sorting and quality improvement⁵⁻⁷).

The chemical structure of coal is relatively complex. After years of research, scientists have summarized various structural models, which facilitate people's in-depth study of coal properties and promote the efficient purification and utilization of coal. However, they all show certain limitations. According to experimental research, the organic matter of coal can be roughly divided into three parts: (i) condensed aromatic layer, (ii) intermediate structures and bridging functional groups of aliphatic

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Department of Mineral Processing and Environmental Protection, S.B. Leonov "Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education" Irkutsk National Research Technical University, 664074 Irkutsk, Lermontov St. 83; e-mail: antivsyo@yandex.ru.

badan eksperymentalnych, materię organiczną węgla można z grubsza podzielić na 3 części: (i) skondensowana warstwa aromatyczna, (ii) struktury pośrednie i mostkujące grupy funkcyjne węglowodorów alifatycznych i pierścieni związków tłuszczowych oraz (iii) struktury pośrednie i wiązania mostkujące heteroatomów^{8–10}).

Szlam z węgla LRC charakteryzuje się niskim stopniem metamorfizmu, dużą liczbą zawierających tlen grup polarnych ($-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ lub $-\text{O}$) rozmieszczonych na powierzchni, a także niejednorodną strukturą i anizotropową powierzchnią^{11–13}. Zgodnie z praktyką w konwencjonalnej flotacji LRC stosuje się zazwyczaj nierozpuszczalne w wodzie środki zbierające olej, które trudno rozprowadzić na powierzchni LRC i które charakteryzują się małą skutecznością flotacji. Aby uzyskać idealne wyniki flotacji, należy znacznie zwiększyć ilość kolektora, ale wówczas koszty produkcji będą dziesiątki, a nawet setki razy wyższe od kosztów stosowania metod konwencjonalnych, co spowoduje duże obciążenie ekonomiczne dla przedsiębiorstw¹⁴.

Powszechnie stosowane do węgla środki flotacyjne mają słabe właściwości flotacyjne wobec LRC. Wraz z rosnącym naciskiem na efektywne wykorzystanie LRC w Chinach, naukowcy rozpoczęli badania nad środkami i metodami poprawiającymi flotacyjność LRC i osiągalni stopniowe przełomy. Jeśli chodzi o badania nad środkami czynnymi, to są to głównie środki powierzchniowo czynne, kombinacje środków zbierających, mikroemulsje zbierające i nanocząstki zbierające^{15–17}.

Flotacja pianowa jest ważna, ponieważ może poprawić podatność flotacyjną drobnych cząstek LRC, umożliwiając oddzielenie grubszych cząstek za pomocą technologii wzbogacania grawitacyjnego. Powierzchnia cząstek LRC pokryta jest licznymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen, co ogranicza oczekiwany wysoki współczynnik odzysku LRC przy stosowaniu kolektorów olejowych wykorzystywanych w tradycyjnej metodzie flotacji pianowej. W związku z tym w celu poprawy właściwości flotacyjnych LRC zbadano różne środki powierzchniowo czynne, stosowane samodzielnie lub w połączeniu ze środkami zbierającymi olej. Zastosowanie 3-etylo-3-heksanolu i bromku didodecyldimetyloamoniowego (DDAB), czyli odpowiednio emulgatora i modyfikatora powierzchni, może zwiększyć hydrofobowość i potencjał zeta powierzchni cząstek LRC, co odegrało ważną rolę w wynikach flotacji LRC^{18–21}. Xia i współprac.²² odkryli, że zmieszanie oleju węglowodorowego (dodekanu) z sadzą ze świec w celu stworzenia nowego środka flotacyjnego może zwiększyć aerofilowość powierzchni i reakcję flotacyjną cząstek LRC. Ponadto oddziaływania międzyfazowe między tradycyjnym kolektorem (dodekanem) a cząstkami LRC można wzmocnić poprzez dodanie kwasu oleinowego (środek powierzchniowo czynny), choć może to zmniejszyć szybkość zwilżania dodekanu rozprzestrzeniającego się na powierzchniach cząstek stałych. Ponadto, Niu i współprac.²³ wykazali, że zastosowanie kokosowego glicynianu sodu (surfaktant aminokwasowy) jako promotora pozwala uży-

hydrocarbons and fatty rings and (iii) intermediate structures and bridging bonds of heteroatoms^{8–10}.

Low-rank coal (LRC) slurry has a low degree of metamorphism, with a large number of oxygen-containing polar groups ($-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ or $-\text{O}$) distributed on the surface, as well as heterogeneous structures and anisotropic surfaces^{11–13}. An extensive practice has shown that conventional flotation of LRC generally uses water-insoluble oil collectors, which are difficult to spread on the surface of LRC and have low flotation efficiency. In order to achieve ideal flotation results, the amount of collector has to be significantly increased, and the corresponding production cost will reach tens or even hundreds of times that of conventional costs, bringing a heavy economic burden to enterprises¹⁴.

The commonly used coal flotation agents have poor flotation performance in LRC. With the increasing emphasis on the quality utilization of LRC in China, scientists have begun to study agents and methods to improve the floatability of LRC, and have made phased breakthroughs. In terms of agent research, there are mainly surfactants, combination collectors, microemulsion collectors, and nanoparticle collectors^{15–17}.

Froth flotation is important as it can enhance the flotation response of fine particles of LRC, allowing for coarse particles to be separated by gravity beneficiation technology. Abundant oxygen-containing functional groups cover the surfaces of LRC particles, which limits the expected high recovery rate of LRC when using the hydrocarbon oil collectors that are used in the traditional froth flotation method. Therefore, a variety of surfactant reagents, either alone or mixed with oil collectors, had been investigated to improve the flotation performance of LRC. Using 3-ethyl-3-hexanol and didodecyldimethylammonium bromide (DDAB), which are regarded as emulsifiers and surface modifiers, respectively, can increase the hydrophobic groups and zeta potentials of the surfaces of LRC particles, which played an important role in the flotation results of LRC^{18–21}. Xia et al.²² found that mixing hydrocarbon oil (dodecane) with candle soot to create a novel flotation collector could enhance the surface aerophilicity and flotation response of LRC particles. Moreover, interfacial interactions between a traditional collector (dodecane) and LRC particles can be enhanced by adding oleic acid (which is a surfactant), though this can reduce the wetting speed of dodecane spreading on solid particle surfaces. Furthermore, Niu et al.²³ demonstrated that using sodium cocoyl glycinate (an amino acid surfactant) as a promoter could achieve better flotation results in the LRC flotation process. Meanwhile, an alcoholic reagent, 3-phenyl-1-propanol, has also been proposed as a new collector that could be beneficial for LRC flotation. It contains hydroxyl and carbonyl groups. Fe^{2+} ion had also been associated with oleic acid as a collector. In LRC flotation, the addition

skąć lepsze wyniki w procesie flotacji LRC. Jako nowy środek zbierający, który może być korzystny dla flotacji LRC, zaproponowano również odczynnik alkoholowy, jakim jest 3-fenyl-1-propanol. Zawiera on grupy hydroksylowe i karbonylowe. Jony Fe^{2+} również powiązano z kwasem oleinowym jako środkiem zbierającym. We flotacji LRC dodanie Fe^{2+} może zwiększyć hydrofobowość powierzchni LRC. Kolejność dodawania środków zbierających, takich jak dodekan i kwas *n*-walerianowy, ma istotny wpływ na wydajność flotacji LRC. Dodanie grup funkcyjnych zawierających tlen do cząsteczek odczynników flotacyjnych może znacznie zwiększyć wydajności flotacji utlenionych węgla LRC. W związku z tym zbadano właściwości monoestru kwasu oleinowego trietanolaminy (TOAM) i 3-etylo-3-heksanolu jako środków flotacyjnych lub środków powierzchniowo czynnych.

Część doświadczalna

Materiały

Próbki LRC pochodziły z zakładu oczyszczania węgla w Neimenggu w Chinach. Aby wyeliminować wpływ niejednorodności powierzchni próbek LRC na wyniki flotacji, duże bryły węgla (mniejsze niż 50 mm) o małej gęstości (poniżej $1,3 \text{ g/cm}^3$) zostały oddzielone za pomocą separatora cięższych cząstek. Następnie bryły węgla o małej gęstości poddano ręcznemu kruszeniu, mieleniu, przesiewaniu i dokładnemu mieszaniu. Następnie przeprowadzono badania w celu upewnienia się, że wielkości cząstek frakcji była mniejsza niż 0,500 mm. Ostateczna próbka węgla miała małą wilgotność (1,70%), a zawartość popiołu wynosiła tylko 4,20%. Zawartość substancji lotnych i węgla stałego wynosiła odpowiednio 30,68% i 63,22%.

Flotacja LRC była trudna ze względu na to, że na jego powierzchni znajdowało się wiele grup funkcyjnych zawierających tlen, co było przyczyną słabej wydajności flotacji. Kluczowym punktem badań było ustalenie, w jaki sposób można poprawić tę wydajność. W pomiarach flotacji uwzględniono więc próbkę LRC o zawartości popiołu wynoszącej jedynie 4,20%. Ponadto oznaczało to, że na powierzchni LRC znajdowało się niewiele hydrofilowych cząstek mineralnych, a jakość koncentratu flotacyjnego LRC można było pominąć, chociaż próbki nie odzwierciedlały rzeczywistego składu LRC.

Jako środki flotacyjne zastosowano naftę, TOAM klasy analitycznej oraz 3-etylo-3-heksanol, zakupione od firmy Tianjin Biochemical Co., Ltd.

Metodyka badań

Test flotacyjny

Aby zbadać kinetykę flotacji LRC, stosując różne rodzaje kolektorów, proces flotacji przeprowadzono w komorze flotacyjnej XFD o pojemności 1,5 L. Przed dodaniem odczynników flotacyjnych cząstki LRC (stężenie flotacyjne

of Fe^{2+} can enhance the surface hydrophobicity of LRC. The sequence in which collectors such as dodecane and *n*-valeric acid are added plays a major role in the flotation performance of LRC. Addition of oxygenated functional groups to flotation reagent molecules could help to markedly enhance the flotation performances of oxidized LRC coals. Therefore, the performances of triethanolamine oleic acid monoester (TOAM) and 3-ethyl-3-hexanol have been studied as flotation collectors or surfactants.

Experimental

Materials

LRC samples were gathered from Coal Cleaning Industry of Neimenggu, China. To control for the surface heterogeneity effect of the LRC samples on the flotation results, large lumps of coal (less than 50 mm) with low densities (less than 1.3 g/cm^3) were separated using a heavy medium separator. Then, the low-density coal lumps underwent manual crushing, grinding, screening, and well mixing processes. The following tests were then conducted to ensure that the particle size fraction was less than 0.500 mm. The final coal sample had a low moisture content (1.70%) and its ash content was only 4.20%. The volatile matter and fixed carbon content were 30.68% and 63.22%, respectively.

The LRC was difficult to be floated due to its surface containing a lot of oxygen-containing functional groups, which resulted in the low flotation recovery. Therefore, the key point of the research was how to improve flotation yield of LRC. So, the LRC sample with the ash content (only 4.20%) was considered in the flotation measurements. Furthermore, this implied that there were few hydrophilic mineral particles on the LRC surface and the flotation concentrate grade of LRC can be ignored although the samples did not really represent what actually the LRC is.

Kerosene, analytical grade TOAM, and 3-ethyl-3-hexanol purchased from Tianjin Biochemical Co., Ltd. were used as flotation collectors.

Methods

Flotation test

To study the flotation kinetics of LRC with different kinds of collectors, the flotation process was conducted in a 1.5 L XFD flotation cell. Before the flotation reagents were added, LRC particles (60 g/L flotation concentration) were pre-wetted in the XFD flotation cell for 3 min, with the impeller speed being fixed at 1800 rpm. LRC was difficult to be floated due to its surface containing a lot of oxygen-containing functional groups. Moreover, based on the review of previous studies, it can be found that if the flotation concentration of LRC was high (more

60 g/L) były wstępnie zwilżane w komorze flotacyjnej XFD przez 3 min, przy prędkości wirnika ustawionej na 1800 rpm. Na podstawie wyników wcześniejszych badań stwierdzono, że jeśli stężenie LRC wynosiło ponad 60 g/L, trudno było uzyskać pełny kontakt środka flotacyjnego z cząstkami LRC. W związku z tym w niniejszych badaniach flotacyjnych zastosowano stężenie flotacyjne wynoszące 60 g/L.

Po zakończeniu procedury wstępnego zwilżania, do komory flotacyjnej XFD dodawano środek flotacyjny, samodzielnie lub w połączeniu z innym środkiem flotacyjnym (w stosunku masowym 1:1) i mieszano przez 3 min. Na koniec dodawano środek spieniający (2-oktanol, dawka 80 g/t) i mieszaninę mieszano przez kolejną minutę. Dawki środków flotacyjnych (nafta, TOAM i 3-etylo-3-heksanol), dodawanych samodzielnie lub w mieszaninie, ustalono na odpowiednio 2,0, 2,5, 3,0 i 3,5 kg/t. Ponieważ w niniejszym badaniu zastosowano LRC o małej zawartości popiołu, uwzględniono jedynie odzysk materiału (wydajność flotacji), %, korzystając z równania (1):

$$\text{Odzysk materiału} = 100Mc/Mf \quad (1)$$

w którym Mc i Mf oznaczają odpowiednio masę koncentratu flotacyjnego, %, i masę wsadu, %.

Testy przyczepności cząstek LRC do pęcherzyków

Hydrofobowość powierzchni cząstek mineralnych można określić za pomocą pomiarów czasu indukcji. Jednakże podczas badania czasu indukcji stwierdzono, że cząstki LRC o wyraźnym stopniu hydrofobowości mogą przylegać do pęcherzyków powietrza, a ich liczba może się znacznie różnić przy tym samym czasie indukcji. W ten sposób testy przyczepności cząstek LRC do pęcherzyków zostały wykorzystane do zbadania stopnia hydrofobowości cząstek LRC poddanych wstępnej obróbce za pomocą różnych środków flotacyjnych. Przeprowadzono też test PBAI w celu oceny potencjału adhezji cząstek LRC do pojedynczego pęcherzyka.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badania odzysku flotacyjnego

Wyniki flotacji LRC po zmieszaniu z oddzielnymi środkami flotacyjnymi lub poszczególnymi czynnikami flotacyjnymi przedstawiono na rys. 1–4. Skumulowana wydajność flotacji rosła wraz ze wzrostem dawki środków flotacyjnych. Przy dawce flotacyjnej 3,5 kg/t najwyższy stopień odzysku flotacyjnego (62,52%) osiągnięto przy użyciu TOAM, a najniższy (28,29%) uzyskano po zastosowaniu 3-etylo-3-heksanolu. Odzysk flotacyjny z kolektora naftowego wyniósł 33,30%. Zdolność zbierania TOAM była znacznie większa niż nafty lub 3-etylo-3-heksanolu. Jako środek spieniający lub środek powierzchniowo czynny stosuje się zazwyczaj kolektor 3-etylo-3-heksanol. Jednak wykazano tutaj, że jego zdolność zbierania jest stosunkowo słaba w odniesieniu do flotacji, gdyż uzyskano małą wydajność flotacji przy użyciu tego kolektora.

than 60 g/L), it would be hard for the flotation collector to fully contact with the LRC particles. Finally, this resulted in the relatively lower flotation yield of LRC. Thus, the 60 g/L flotation concentration was conducted in our flotation research.

Following the pretreatment procedure, the flotation collector was added to the XFD flotation cell, either alone or mixed with another flotation reagent (mass ratio of 1:1) and agitated for 3 min. Finally, the 2-octanol frother was added (dosage 80 g/t) and the mixture was agitated for another 1 min. The dosages of the flotation collectors (kerosene, TOAM, and 3-ethyl-3-hexanol), added either alone or mixed, were fixed at 2.0, 2.5, 3.0 and 3.5 kg/t, respectively. As LRC with a low ash content was used in this study, only the matter recovery was considered. It was determined based on the flotation yield from the flotation concentration, using equation (1):

$$\text{Matter recovery, \%} = 100 Mc/Mf \quad (1)$$

where Mc and Mf are the mass of the flotation concentrate, %, and the mass of the feed, %, respectively.

LRC particle-bubble attachment tests

The surface hydrophobicity of mineral particles can be determined using induction time measurements. However, it was found that during the induction time test process, under the same induction time, LRC particles with distinct hydrophobic degrees can adhere to air bubbles but the number of LRC particles adhered can vary greatly. The hydrophobicity differences in LRC particles cannot be distinguished by induction time alone. Thus, the LRC particle-bubble attachment tests were used to explore the distinct hydrophobic degrees of LRC particles pretreated by different flotation collectors. Here, therefore, the PBAI test was conducted to evaluate the adhesion potential of LRC particles to a single bubble.

Results and discussion

Flotation recovery analysis

The flotation results of LRC when mixed with separate flotation collectors or individual flotation reagents are shown in Figs. 1–4. The cumulative flotation yield accelerated with increasing dosage regarding the flotation reagents. At a flotation dosage of 3.5 kg/t, the highest flotation recovery (62.52%) was achieved using TOAM, while the lowest flotation recovery (28.29%) was obtained with 3-ethyl-3-hexanol. The flotation recovery from the collector kerosene was 33.30%. The collecting ability of TOAM was much stronger than those of kerosene or 3-ethyl-3-hexanol. Furthermore, the collector 3-ethyl-3-hexanol is usually used as a frother or surfactant agent. Its collector ability was shown here

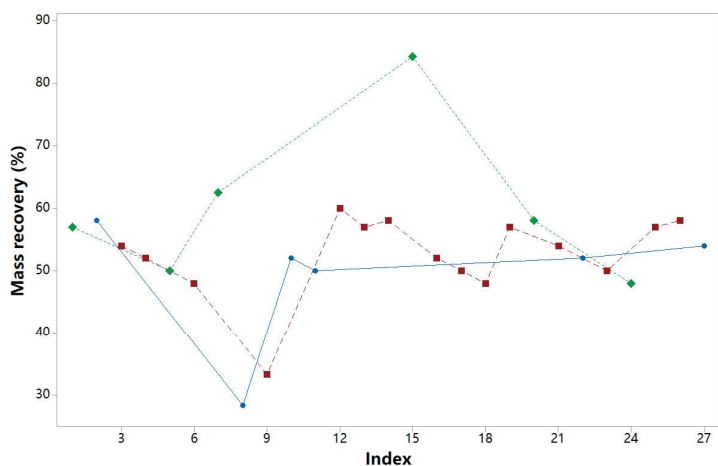


Fig. 1. Time series plot of mass recovery, %

Rys. 1. Wykres czasowy odzysku masy, %

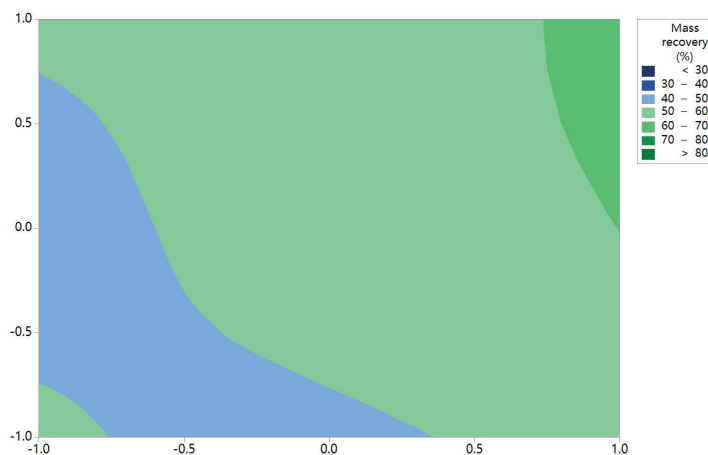


Fig. 2. Contour plot of mass recovery, %

Rys. 2. Wykres konturowy odzysku masy, %

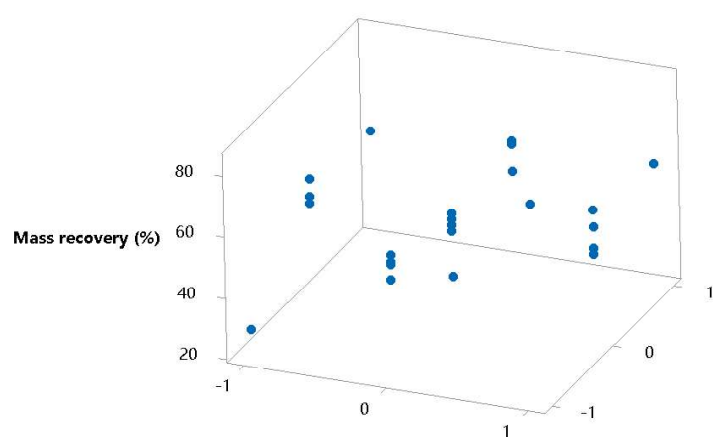


Fig. 3. 3D Scatterplot of mass recovery, %

Rys. 3. Wykres punktowy 3D odzysku masy, %

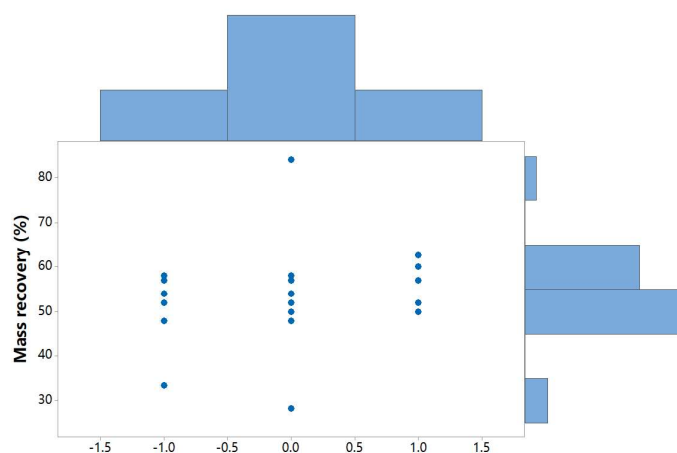


Fig. 4. Marginal plot of mass recovery, %

Rys. 4. Wykres marginalny odzysku masy, %

Wyniki badania szybkości flotacji

W zależności od reakcji cząstek LRC podczas flotacji z zastosowaniem mieszanek różnych środków flotacyjnych lub pojedynczych odczynników flotacyjnych, stałą szybkości mikroflotacji, κ , określono poprzez dopasowanie wyniku odzysku flotacyjnego w funkcji czasu do równania kinetycznego flotacji pierwszego rzędu (2):

$$R = R_{\max}(1 - e^{-\kappa t}) \quad (2)$$

w którym R oznacza stopień odzysku flotacyjnego cząstek minerałów, R_{\max} maksymalny możliwy stopień odzysku flotacyjnego, a t czas flotacji.

Procesy dopasowania równań kinetycznych zostały przeanalizowane za pomocą metody najmniejszych kwadratów oraz funkcji Solver programu Microsoft Excel. Wyniki dopasowania odwrotności stałej szybkości do dawki środka flotacyjnego dla mieszanin środków flotacyjnych lub oddzielnych odczynników flotacyjnych przedstawiono na rys. 5. Większe wartości κ odpowiadają tym cząstkom

to be relatively low regarding flotation. Thus, low-level flotation recovery was obtained when using the collector 3-ethyl-3-hexanol.

Flotation rate analysis

Depending on the flotation responses of LRC particles when using mixtures of different flotation collectors or single flotation reagents, the entire micro-flotation rate constant, κ , was determined by fitting the flotation recovery vs. time result with a first-order flotation kinetic equation (2):

$$R = R_{\max}(1 - e^{-\kappa t}) \quad (2)$$

where R_{\max} is the maximum possible flotation recovery, R is the flotation recovery of mineral particles, and t is the flotation time.

The kinetic equation fitting processes were analyzed using the least squares method and the Solver function of Microsoft Excel. The reciprocal of fitting results of the rate constant vs. collector dosage with mixtures of

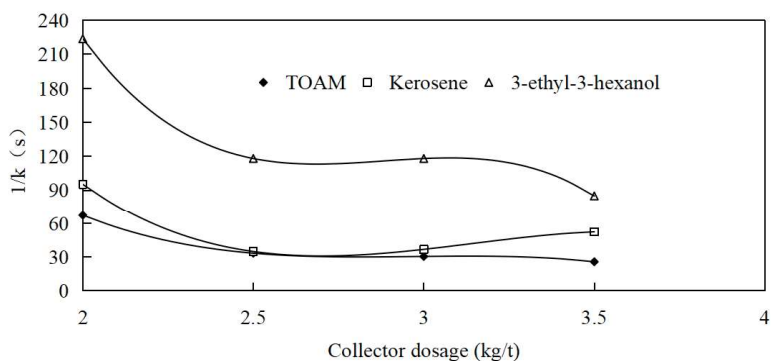


Fig. 5. Flotation rate constant vs. collector dosage for single flotation reagents

Rys. 5. Stała szybkość flotacji w zależności od dawki środka flotującego dla pojedynczych środków flotacyjnych

węgla unoszącym się na powierzchni, które dostały się do koncentratu flotacyjnego z większą prędkością. Innymi słowy, mniejsza wartość $1/k$ oznacza, że cząstki węgla są szybciej gromadzone. Po zastosowaniu TOAM wartość $1/k$ spadła z 67,11 do 25,70 s przy zwiększeniu dawki z 2,0 do 3,5 kg/t (rys. 5). Ponadto wartość $1/k$ pozostawała największa przy zwiększaniu dawki 3-etylo-3-heksanolu. Zmniejszyła się ona z 223,71 do 85,03 s. W przypadku nafty wartość $1/k$ utrzymała się na średnim poziomie (spadła z 95,24 do 52,33 s). Hydrofobowość powierzchni cząstek LRC uległa znacznemu zwiększeniu i były one szybciej zbierane z pulpy flotacyjnej po zastosowaniu TOAM, co jest zgodne z wykazanymi reakcjami flotacyjnymi. TOAM, dzięki siłom van der Waalsa, związał się hydrofobową częścią z powierzchnią cząstek LRC, co spowodowało zorientowanie fazy wodnej. Natomiast hydrofilowe grupy hydroksylowe ($-OH$) i karbonylowe ($C=O$) w TOAM adsorbowały się na powierzchniach cząstek LRC poprzez tworzenie wiązań wodorowych, co jest zgodne z analizami FTIR i XPS.

Wyniki badania przyczepności cząstek LRC do pęcherzyków

W poprzednim badaniu Autorzy stwierdzili, że w tych samych warunkach testowych czasu indukcji cząstki minerałów o wyraźnej hydrofobowości mogły przylegać do pęcherzyków powietrza, ale liczby przylegających cząstek minerałów mogły się znacznie różnić. Zatem nie było możliwe wykorzystanie wskaźnika czasu indukcji do scharakteryzowania różnic w hydrofobowości powierzchni cząstek stałych. Wyniki testu PBAI pokazano na rys. 6.

Na podstawie oprogramowania do analizy obrazu uzyskano wyniki testu PBAI dla LRC przy użyciu różnych mieszanek środków flotacyjnych lub poszczególnych odczynników flotacyjnych, przedstawione na rys. 7. Gdy czas przylegania wzrósł z 10 do 150 ms, największą wartość PBAI uzyskano po zastosowaniu TOAM (wzrost z 0,39 do 0,79). Wartości PBAI uzyskane po zastosowaniu nafty i 3-etylo-3-heksanolu były podobne. Wzrosły one z odpowiednio 0,11 i 0,12 do 0,39 i 0,48. Zdolność zbierania TOAM była znacznie większa

flotation collectors or separate flotation reagents are illustrated in Fig. 5, respectively. It is generally known that higher k values respond to floated coal particles entering the flotation concentrate at a faster rate. In other words, a smaller reciprocal value ($1/k$) indicates that coal particles are being gathered at a greater speed. Therefore, When TOAM was used, $1/k$ decreased from 67.11 to 25.70 s when the dosage increased from 2.0 to 3.5 kg/t (Fig. 5). Moreover, the $1/k$ remained highest when the dosage of 3-ethyl-3-hexanol was extended. It diminished from 223.71 to 85.03 s. For kerosene, $1/k$ stayed inevitably at the medium level, declining from 95.24 to 52.33 s. The surface hydrophobicity of LRC particles was highly enhanced and more rapidly collected from flotation pulp when TOAM was adopted, consistent with the flotation responses demonstrated. The LRC surfaces were covered by the hydrophobic end of TOAM through van der Waals forces, which oriented the water phase. The hydrophilic functional groups of hydroxyl ($-OH$) and carbonyl ($C=O$) in TOAM, meanwhile, adsorbed onto the surfaces of LRC particles through the formation of hydrogen bonds, consistent with the FTIR and XPS analyses.

LRC particle-bubble attachment results

In our previous investigation, it was found that under the same induction time test environment, mineral particles with distinct hydrophobic degrees could adhere to air bubbles but the number of mineral particles adhered could vary greatly. Currently, therefore, it was not possible to use the induction time index to characterize differences in the hydrophobicity of solid particle surfaces. The results of PBAI test were shown in Fig. 6.

Based on image analysis software, the PBAI consequences of LRC when using different mixtures of flotation collectors or individual flotation reagents were illustrated in Fig. 7. When the attachment time increased from 10 to 150 ms, the highest PBAI value was obtained when using TOAM (it increased from 0.39 to 0.79). The PBAI values obtained when using kerosene and 3-ethyl-3-hexanol were similar. They increased from 0.11 and 0.12 to 0.39 and 0.48, respectively. The collecting ability of TOAM was much stronger than those of kerosene and 3-ethyl-3-hexanol, consistent with the flotation results. Moreover, the minimum PBAI value obtained using TOAM (0.39, for an attachment time of 10 ms) was similar to the maximum PBAI values obtained using kerosene and 3-ethyl-3-hexanol (0.39 and 0.49, respectively). The TOAM needed less attachment time between LRC particles and flotation bubbles and the coal particles could be quickly floated into concentrated froth (while LRC particles were being adsorbed by TOAM). Therefore, this would prevent the cracks and holes covering the surfaces of LRC particles

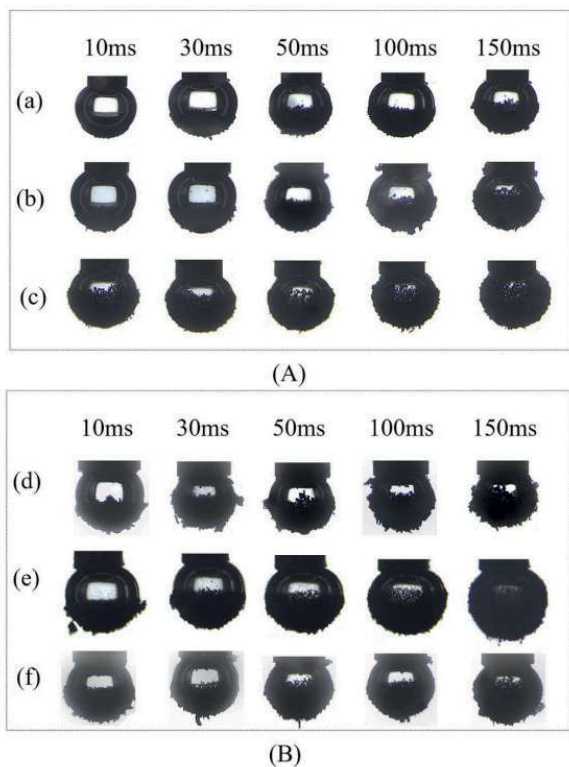


Fig. 6. Images displaying the adhesion of LRC particles to bubble surface: (a) collector kerosene; (b) collector 3-ethyl-3-hexanol; (c) collector TOAM in group (A); (d) collector kerosene mixed with 3-ethyl-3-hexanol; (e) collector kerosene mixed with TOAM; (f) collector 3-ethyl-3-hexanol mixed with TOAM in group (B)

Rys. 6. Obrazy przedstawiające przyczepność cząstek LRC do powierzchni pęcherzyków: (a) kolektor naftowy; (b) 3-etylo-3-heksanol; (c) TOAM w grupie (A); (d) kolektor naftowy zmieszany z 3-etylo-3-heksanolem; (e) kolektor naftowy zmieszany z TOAM; (f) 3-etylo-3-heksanol zmieszany z TOAM w grupie (B)

niż zdolność nafty i 3-etylo-3-heksanolu. Ponadto minimalna wartość PBAI uzyskana po użyciu TOAM (0,39 dla czasu przylegania wynoszącego 10 ms) była podobna do maksymalnych wartości PBAI uzyskanych przy użyciu nafty i 3-etylo-3-heksanolu (odpowiednio 0,39 i 0,49). TOAM wymagał mniejszego czasu przylegania cząstek LRC do pęcherzyków flotacyjnych, a cząstki węgla mogły być szybko flotowane do skoncentrowanej piany (podczas gdy cząstki LRC były adsorbowane przez TOAM). W ten sposób zapobiega się łatwemu ukryciu lub wypełnieniu wodą pęknięć i otworów pokrywających powierzchnie cząstek LRC podczas flotacji, co poprawia współczynnik flotacji i reakcję LRC. Wyniki analizy PBAI cząstek LRC uzyskane dla mieszanek różnych środków flotacyjnych przedstawiono na rys. 8. Gdy czas przylegania był krótszy niż 100 ms, wartość PBAI uzyskana po zastosowaniu mieszaniny nafty i TOAM była mniejsza niż w przypadku stosowania 3-etylo-3-heksanolu zmieszanego z naftą lub TOAM. Jednak gdy czas przylegania przekraczał 100 ms, wartość PBAI uzyskana po zastosowaniu nafty z TOAM była większa niż w przypadku 3-etylo-3-heksanolu zmieszanego z naftą lub TOAM. Największą wartość PBAI uzyskano dla nafty zmieszanej z TOAM (0,84). Maksymalne wartości PBAI dla 3-etylo-3-heksanolu zmieszanego z naftą

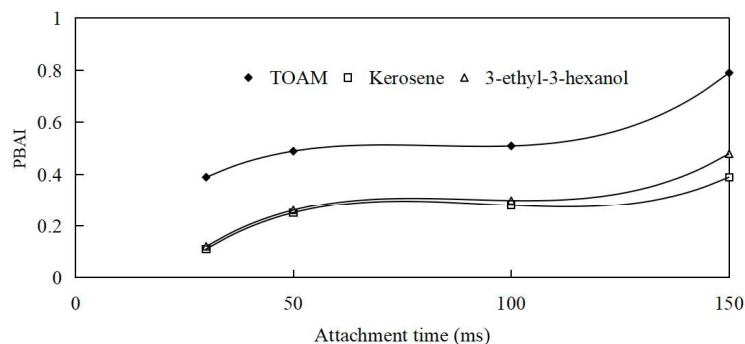


Fig. 7. PBAI results obtained using single flotation reagents

Rys. 7. Wyniki PBAI uzyskane po zastosowaniu pojedynczych odczynników flotacyjnych

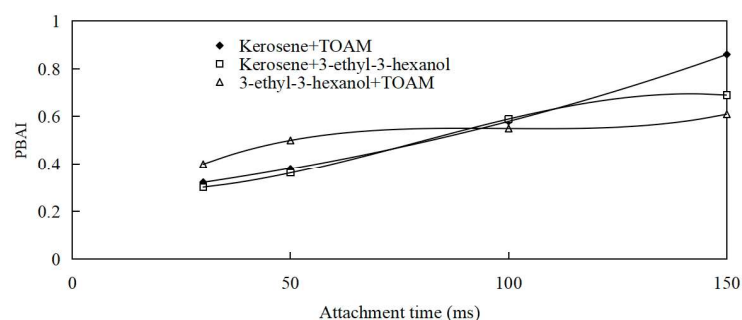


Fig. 8. PBAI results obtained using mixtures of flotation collectors

Rys. 8. Wyniki PBAI uzyskane po użyciu mieszanek środków flotacyjnych

from being easily concealed or filled up with water during flotation, thereby enhancing the flotation rate and response of LRC. The PBAI analysis results of LRC particles obtained by using mixtures of different flotation collectors were shown in Fig. 8. When the attachment time was less than 100 ms, the PBAI value obtained by using a mixture of kerosene and TOAM was lower than those from 3-ethyl-3-hexanol mixed with either kerosene or TOAM. However, when the attachment time was more than 100 ms, the PBAI value obtained by mixing kerosene with TOAM was higher than those of 3-ethyl-3-hexanol mixed with either kerosene or TOAM. The highest PBAI value was obtained for kerosene mixed with TOAM (0.84). The maximum PBAI values for 3-ethyl-3-hexanol mixed with kerosene and TOAM were 0.69 and 0.61, respectively. The effect of kerosene mixed with TOAM on the flotation performance of LRC was apparent when the attachment time was relatively long (more than 100 ms). Though kerosene mixed with TOAM as a flotation collector could increase the flotation recovery to a maximum value of 84.25%, this required a longer attachment time to achieve mineralized adhesion between LRC particles and air bubbles.

i TOAM wyniosły odpowiednio 0,69 i 0,61. Wpływ nafty zmieszanej z TOAM na wydajność flotacji LRC był widoczny, gdy czas przylegania był stosunkowo długi (ponad 100 ms). Choć nafta zmieszana z TOAM jako środek flotacyjny mogła zwiększyć odzysk flotacyjny do maksymalnej wartości 84,25%, wymagało to dłuższego czasu przylegania, aby osiągnąć odpowiednią adhezję między cząstkami LRC a pęcherzykami powietrza.

Wnioski

Wpływ mieszanych kolektorów na kinetykę flotacji cząstek LRC zbadano za pomocą pomiarów flotacyjnych i testu PBAI. Ponieważ powierzchnia cząstek LRC była poddana działaniu grup hydroksylowych obecnych w TOAM (w wyniku adsorpcji jego cząsteczek), pik FTIR grupy hydroksylowej na powierzchniach LRC uległ znacznemu przesunięciu. Potencjał zbierania został znacznie zwiększony dzięki zastosowaniu TOAM zmieszanego z naftą. Odzysk flotacyjny wzrósł do maksymalnej wartości 84,26%, podczas gdy największy odzysk flotacyjny uzyskany przy użyciu samego TOAM wyniósł jedynie 62,52%. Dodatek nafty zmieszanej z TOAM miał wyraźny wpływ na wydajność flotacji LRC. W przypadku czasów przylegania dłuższych niż 100 ms najwyższą wartość PBAI (0,86) uzyskano po zmieszaniu nafty z TOAM.

Conclusions

The effects of mixed collectors on the flotation kinetics of LRC particles were studied by flotation measurements and PBAI test. As the surfaces of LRC particles were influenced by the adsorption of hydroxyl groups in TOAM, the FTIR peak of the hydroxyl group on LRC surfaces shifted remarkably. The collection potential was increased markedly by the usage of TOAM mixed with kerosene. The flotation recovery increased to a maximum value of 84.26%, with the highest flotation recovery obtained using TOAM alone being only 62.52%. The addition kerosene mixed with TOAM had an apparent effect on the flotation performance of LRC. For attachment times longer than 100 ms, the highest PBAI value (0.86) was obtained when kerosene was mixed with TOAM.

Received/Otrzymano: 29-03-2025

Reviewed/Zrecenzowano: 15-05-2025

Accepted/Zaakcetowano: 27-06-2025

Published/Opublikowano: 18-07-2025

REFERENCES/LITERATURA

- [1] W. Liu, X. Chu, H. Xu, W. Chen, L. Ma, Y. Qin, et al., *Energy* 2022, **247**, 123457.
- [2] J. Song, J. Deng, J. Zhao, Y. Zhang, C. Shu, *Fuel* 2021, **289**, 119942.
- [3] Y. Zhang, Y. Zhang, X. Shi, Y. Li, X. Zhang, *Fuel* 2022, **315**, 123275.
- [4] A. Gao, Y. Sun, X. Hu, S. Song, W. Lu, Y. Liang, et al., *Fuel* 2022, **309**, 122104.
- [5] B. Du, Y. Liang, F. Tian, *Fire Safety J.* 2021, **121**, 103298.
- [6] W. Lu, A. Gao, W. Sun, Y. Liang, Z. He, J. Li, et al., *Energy* 2022, **261**, 125138.
- [7] W. Lu, B. Guo, G. Qi, W. Cheng, W. Yang, *Fuel* 2020, **265**, 117032.
- [8] Z. Liu, J. Han, H. Yang, et al., *Int. J. Rock. Mech. Min. Sci.* 2024, 173105626.
- [9] Z. Xue, Y. Feng, H. Li, et al., *J. Mol. Liq.* 2023, 386.
- [10] Q. Zhou, G. Xu, Y. Chen, et al., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2020, No. 1, 602.
- [11] J. Qu, X. Tao, H. He, X. Zhang, N. Xu, B. Zhang, *Int. J. Coal Prepn. Util.* 2015, **35**, No. 1, 14.
- [12] P.R. Wander, F.M. Bianchi, N.R. Caetano, M.A. Klunk, M.L.S. Indrusiak, *Energy* 2020, **203**, 17882.
- [13] W. Xia, G. Xie, Y. Peng, *Powder Technol.* 2015, **277**, 206.
- [14] A. Bahrami, F. Kazemi, Y. Ghorbani, *J. Mater. Res. Technol.* 2019, **8**, No. 5, 4498.
- [15] G. Cheng, M. Zhang, Y. Cao, Y. Lu, Y. Feng, S. Zhao, *Fuel* 2020, **267**, 117138.
- [16] G. Cheng, M. Zhang, Y. Zhang, B. Lin, H. Zhan, H. Zhang, *Fuel* 2022, **323**, 124388.
- [17] G. Cheng, Z. Li, Z. Ma, Y. Cao, L. Sun, Z. Jiang, *Powder Technol.* 2019, **345**, 182.
- [18] Z. Liu, H. Ren, Z. Yang, Y. Liao, Y. Cao, *Powder Technol.* 2022, **397**, 117119.
- [19] R. Jia, G.H. Harris, D.W. Fuerstenau, *Int. J. Miner. Process.* 2000, **58**, No. 1-4, 99.
- [20] X. Bu, G. Xie, Y. Chen, C. Ni, *Int. J. Coal Prepn. Util.* 2017, **37**, No. 3, 113.
- [21] C. Ni, X. Bu, W. Xia, Y. Peng, G. Xie, *Fuel* 2018, **220**, 159.
- [22] W. Xia, Y. Li, A.V. Nguyen, *J. Clean. Prod.* 2018, **195**, 1183.
- [23] C. Niu, W. Xia, Y. Li, X. Bu, Y. Wang, G. Xie, *Fuel* 2022, **307**, 121810.