

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Komeracionalizace výsledků vědy a výzkumu

P O T V R Z E N Í

ev.č. 015/26-11-2012_UM

Potvrzení o převzetí „Evidenčního formuláře“ s názvem:

„Metodika pro stanovení smáčivosti zrn uhlí“

Původce(i): Lukáš Koval'
Helena Raclavská
Vladimír Homola

Předané dokumenty:

Evidenční formulář (celkem 3 listy), potvrzení – Osvědčení – Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. (1 list),
CD s Evidenčním formulářem včetně příloh - příloha č. 1 - metodika (21 listů), příloha č. 2 – Osvědčení (1list).

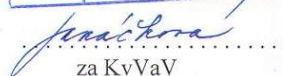
Způsob předání:

Paní prof. Ing. Helena Raclavská, CSc. předala „Evidenční formulář“ spolu s CD osobně pracovníci KvVaV Haně Janáčkové.

V Ostravě, dne 26. 11. 2012


.....
původce




.....
za KvVaV



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Metodika pro stanovení smáčivosti zrn uhlí

Ing. Lukáš Koval
Prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.
Doc. Ing. Vladimír Homola, PhD.

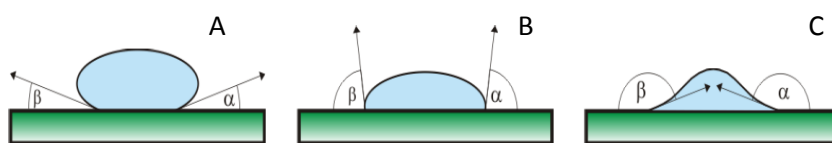
Ostrava, listopad 2012

Úvod

Smáčivost látky je fyzikální veličinou, která je v mnoha praktických situacích pojímána jako kvalitativní. Nejhrubší stupnicí kvality smáčivosti je kategorizace na **hydrofilnost** (snadná smáčivost) a **hydrofobnost** (obtížná smáčivost). Kvalitativní zjemnění však přináší problémy zcela praktického rázu: je list papíru gramáže 80 lépe či hůře smáčitelný než list Dubu Obecného? A je list Dubu Obecného v exponované oblasti Ostravy lépe smáčitelný než list Dubu Obecného na Křivoklátsku?

Především je třeba si uvědomit, co smáčivost de facto znamená. Jednak se jako standard přijala za smáčecí kapalinu voda (H_2O). Za druhé, hodnotící veličina. Pro kvantifikaci by bylo možno přijmout například tuto: množství (v tomto případě vody) které absorbuje jednotka plochy dané látky (např. 1 dm^2) za jednotku času (např. 1 min). Tato a jiné obdobné veličiny však podléhají dalším vlivům prostředí, které na vlastní smáčivost nemají vliv.

Proto za kvantifikační veličinu smáčivosti byl určen tzv. **kontaktní úhel**. Kapka smáčecí kapaliny (= vody) na povrchu nějaké látky se může chovat takto:



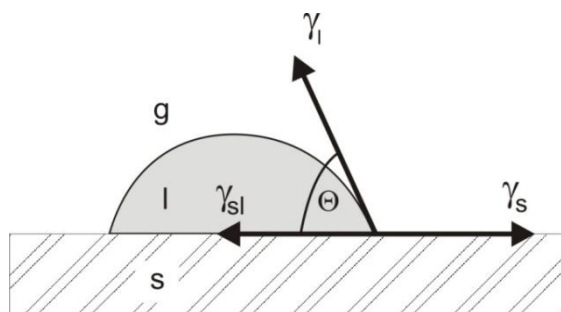
Obr.č.1: Kapka smáčecí kapaliny A – málo smáčivá, B – více smáčivá, C – hodně smáčivá

Kontaktní úhel je dobrým kvantifikátorem smáčivosti materiálu, a to v hodnotách od 0° (absolutně hydrofobní) až po 180° (absolutně hydrofilní). Na obr.č.1 jsou rozlišeny úhly zprava (α) a úhly zleva (β). Teoreticky na zcela homogenním vzorku by oba úhly měly být totožné. Při měření reálných vzorků se stává, že úhel zprava může být větší než úhel zleva. Je to dáno jednak konkrétní metodou měření kontaktního úhlu, jednak obecnou nehomogenitou připraveného vzorku materiálu. V praxi se měří oba úhly a do vyhodnocení se bere jejich průměr.

Kontaktní úhel je intenzivně studován již více než jedno století (Kwok a Neumann 1999). Kontaktní úhel je důležitý k pochopení řady přírodních a průmyslových procesů, které jsou kontrolovány nebo ovlivňovány mezifázovými vlastnostmi navzájem na sebe působících látek, které se vyskytují v různém skupenství (Ofori et al. 2009). Kontaktní úhel je důležitým parametrem v procesu flotace, kde znalost jeho hodnoty umožňuje zvýšení selektivity separace minerálů a dosažení co nejvyšší výtěžnosti (Chau T., 2009). Smáčitelnost a hydrofobicita povrchů jsou tedy z technologického hlediska velmi významnými fyzikálními vlastnostmi. Měření kontaktního úhlu je relativně jednoduché (Ofori et al. 2009), ale vyžaduje speciální přístrojovou techniku.

Kontaktní úhel (úhel smáčení) vzniká rovnovážným působením sil působících na linii kontaktu mezi kapalinou a tuhou látkou (Atkins P. 1992). Vztah mezi povrchovým napětím a kontaktním úhlem byl poprvé popsán Youngem. Kontaktní úhel vyjádřil jako mechanickou rovnováhu v rámci vzájemného působení tří mezifázových napětí, a to povrchovým napětím tuhá látka – vzduch ($\gamma_{s/a}$), povrchovým napětím tuhá látka – kapalina ($\gamma_{s/l}$) a povrchovým napětím kapalina – vzduch ($\gamma_{l/a}$). Kontaktní úhel vyjádřený rovnováhou sil povrchových napětí tedy známe jako Youngův kontaktní úhel θ_Y a vztah popisující tuto rovnováhu jako Youngovou rovnici:

$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g} \cos\theta_Y$$



Obr.č.2: Kontaktní úhel (Chau et al. 2009)

1. Cíle metodiky

Cílem metodiky je vypracování postupu pro přípravu vzorků uhlí pro měření smáčivosti se zaměřením na:

- Určení optimálního počtu analýz pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků, při dosažení co nejnižší hodnoty standardní směrodatné odchylky.
- Způsob přípravy vzorku – zrna uhlí (výběr optimální zrnitostní třídy, forma úpravy vzorku pro měření (lisované tablety, lisované tablety s následující úpravou povrchu leštěním, zrna uhlí zalévané do karnaubského vosky nebo epoxidové pryskyřice)

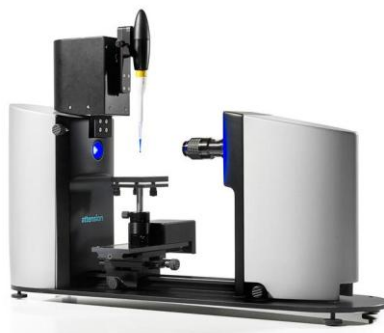
2. Metody měření kontaktního úhlu

Na pevném minerálním povrchu je možné měřit kontaktní úhel dvěma metodami na rozhraní tří fází (Chau T.T. 2009). Kapka vody může být umístěna na minerální povrch (sessile drop method) nebo lze na minerální povrch ponořený ve vodě přichytit vzduchovou bublinu (captive bubble method).

Metoda **staticky přichycené kapky** měří kontaktní úhel goniometrem pomocí optického podsystému zachycujícího profil čisté kapaliny na pevném podkladu. Úhel, který svírá kapalina a rozhraní pevné látky je měřený kontaktní úhel. Starší systémy používaly optický systém s podsvícením. Současné přístroje používají systémy ve vysokém rozlišení kamery a software pro snímání a analýzu kontaktního úhlu a dalších veličin.

Metoda **dynamicky přichycené kapky** je podobná předchozí, ale vyžaduje možnost dynamické změny zkoumané kapky. Společným znakem této metody je určení největšího možného kontaktního úhlu bez rozšíření styčné plochy dynamickým zvětšením objemu.

Pro vypracování této metodiky byl kontaktní úhel měřen metodou staticky přichycené kapky s podsvícením, konkrétně optickým tenziometrem Theta firmy Biolin Scientific AB (Västra Frölunda, Švédsko) resp. Biolin Scientific Oy (Espoo, Finsko), vyráběný dceřinou firmou Attension, s objemem kapky 5 [μl].



Obr.č.3: Optický tenziometrem Theta firmy Biolin Scientific AB

3. Faktory ovlivňující smáčivost uhlí

Smáčivost uhlí je ovlivňována mnoha fyzikálními a chemickými faktory (Chau et al. 2009). Smáčivost uhlí závisí na stupni prouhelnění, na obsahu uhlíku (Gosiewska et al. 2002, Orumwense F.O., 1998) a na zastoupení macerálů (Kaveh et al. 2011). Uhlí s vyšším stupněm prouhelnění je hydrofobnější (Dey S. 2012, Orumwense F.O. 1998). Uhlí s nižším stupněm prouhelnění obsahuje větší množství kyslíku a funkční skupiny, které mají hydrofilní charakter (Arnold et al. 1989, Fuerstenau et al. 1983, Gutierrez-Rodriguez et al. 1984, Sun 1954). Pro subbituminózní a bituminózní uhlí platí, že hodnota kontaktního úhlu roste v závislosti na stupni prouhelnění (vyjádřenou odrazností) a na obsahu uhlíku a kyslíku. U antracitů klesá (Arnold B.J., 1989). Smáčivost uhlí ovlivňuje také stupeň oxidace uhlí (Sokolovic et al. 2006). Při oxidaci uhlí narůstá počet karboxylových skupin (Mitchell et al. 2005). Přítomnost karboxylové skupiny snižuje hydrofobnost na povrchu uhlí zvýšeným počtem pozicí, které vytvářejí vodíkové vazby s molekulami vody (Sen et al. 2009). Vliv obsahu kyslíku a počtu karboxylových skupin se projevuje v případě, že obsah kyslíku v uhlí je vyšší než 6% (Charriere D. et al. 2010). Smáčivost uhlí ovlivňují také další faktory, mezi které patří obsah popelovin nebo velikost částic. Macerály mají hydrofobní charakter, popeloviny mají charakter hydrofilní (Charriere D. et al. 2010). Zvýšené množství popelovin snižuje hodnotu kontaktního úhlu, vzrůstající velikost zrn způsobuje zvyšování hodnoty kontaktního úhlu (Gosiewska et al. 2002, Ikechuku G.A. 2011).

4. Příprava vzorků pro analýzu smáčivosti povrchů

Deset kusových vzorků černého uhlí bylo odebráno na Dole Paskov, závod Staříč (Hornoslezská pánev – ostravské souvrství). Ostravské souvrství se dělí od spodu nahoru na čtyři litostratigrafické jednotky - vrstvy petřkovické, hrušovské, jaklovecké a porubské. Uhlí ostravských slojí jsou středně až silně prouhelněná. Uhlí slojí petřkovických a spodních hrušovských vrstev patří podle prouhelnění většinou k α a β -metatypům. Obsah V^{daf} se pohybuje v rozmezí 12 % až 26 % , W^a od 0,5 % do 2,5 % a A^d kolísá od 3 % do 18 %. Vzorky byly odebrány z různých hloubek ve spodních hrušovských vrstvách (4 vzorky) a svrchní petřkovické vrstvě (6 vzorků).

Vzhledem k tomu, že je v literatuře popsán vliv závislosti obsahu popelovin a zrnitostního složení na smáčivost byly vzorky rozříděny do 9 zrnitostních tříd. V jednotlivých zrnitostních třídách byl změřen kontaktní úhel (6 opakování pro každý vzorek). V tabulce č.1 je uveden příklad měřených hodnot. Z výsledků uvedených v tabulce je zřejmé, že rozdíly mezi minimální a maximální hodnotou se mohou pohybovat v rozmezí 4.24 až 45.13°, s průměrnou hodnotou rozdílu 15.13°. Toto poměrně široké rozpětí rozdílu vyvolává otázku, kolik opakování měření by mělo být provedeno, aby se eliminoval vliv nahodilých jevů, které ovlivňují výsledky analýzy. U vzorku č. 1125445 jsou hodnoty rozdílu mezi minimální a maximální hodnotou výrazně nižší, pohybují se od 0 do 12.40 %. Z uvedených výsledků je zřejmé, že počet měření musí být standardizován.

Tabulka č.1 Variabilita hodnoty kontaktního úhlu (°) pro vzorek 1215340

Zrnitostní třída (mm)	Minimum L	Minimum R	Maximum L	Maximum R	Rozpětí	Průměr
>2	99,64	99,59	108,41	106,48	8,77	102,91
1,5-2	57,72	53,46	102,85	106,60	45,13	99,13
1-1,5	98,10	94,02	104,92	102,37	6,83	99,32
0,5-1	92,77	91,34	107,53	107,54	14,76	101,9
0,2-0,5	94,59	93,10	100,88	104,70	6,30	97,05
0,1 -0,2	91,05	91,72	118,92	118,95	27,87	106,26
0,063-0,1	94,10	95,48	105,28	107,25	11,19	99,78
0,045-0,063	91,80	92,22	104,00	104,01	12,20	97,7
<0,045	106,03	105,87	110,28	109,82	4,24	107,87

Vysvětlivky: L – vlevo, R - vpravo

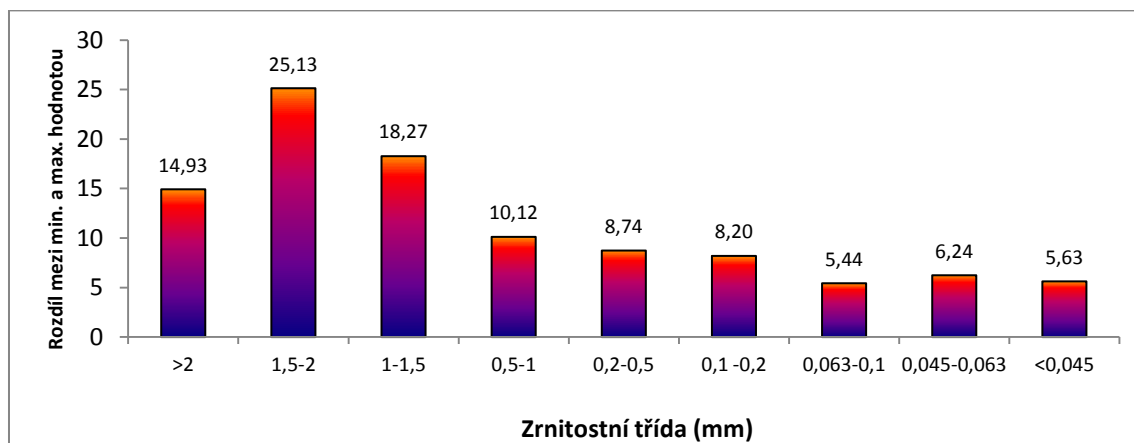
Tabulka č.2 Variabilita hodnoty kontaktního úhlu (°) pro vzorek 1125445

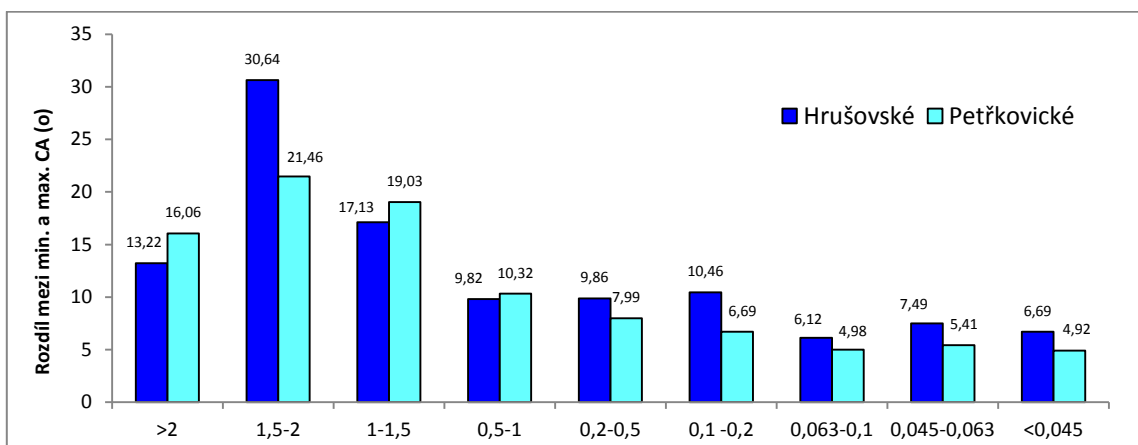
Zrnitostní třída (mm)	Minimum L	Minimum R	Maximum L	Maximum R	Průměr	Rozpětí L
>2	96,34	93,96	98,92	99,33	97,15	2,58
1,5-2	88,17	88,87	100,03	102,19	96,62	11,86
1-1,5	90,81	90,23	103,22	103,93	97,00	12,40
0,5-1	99,10	95,69	105,58	103,41	98,96	6,48
0,2-0,5	99,10	95,69	105,58	103,41	100,38	6,48
0,1 -0,2	90,31	88,85	90,31	90,51	88,60	0,00
0,063-0,1	115,50	113,76	120,46	119,75	117,45	4,96
0,045-0,063	103,17	102,51	107,38	106,71	105,42	4,22
<0,045	103,76	102,19	110,77	111,96	107,69	7,01

V tabulce č. 3 jsou uvedeny výsledky rozdílu mezi maximální a minimální hodnotou naměřené pro kontaktní úhel měřený zleva pro jednotlivé zrnitostní třídy ve všech vzorcích. V posledním sloupci je pak uvedena průměrná hodnota pro všechny měřené vzorky v zrnitostní třídě. Z výsledků uvedených v tabulce je zřejmé, že nejmenší rozdíly byly zjištěny v zrnitostních třídách pod 0,5 mm. Největší rozdíly se vyskytují v zrnitostní třídě 1 – 2 mm. V zrnitostní třídě nad 2 mm se rozdíly opět snižují (Obr.č.4). Vliv rozdílnosti vzorků odebraných v různých geologických vrstvách byl sledován na obr.č.5, který potvrdil výše uvedený trend.

Tabulka č.3 Rozpětí mezi minimální a maximální hodnotou pro CA měřený zleva (°)

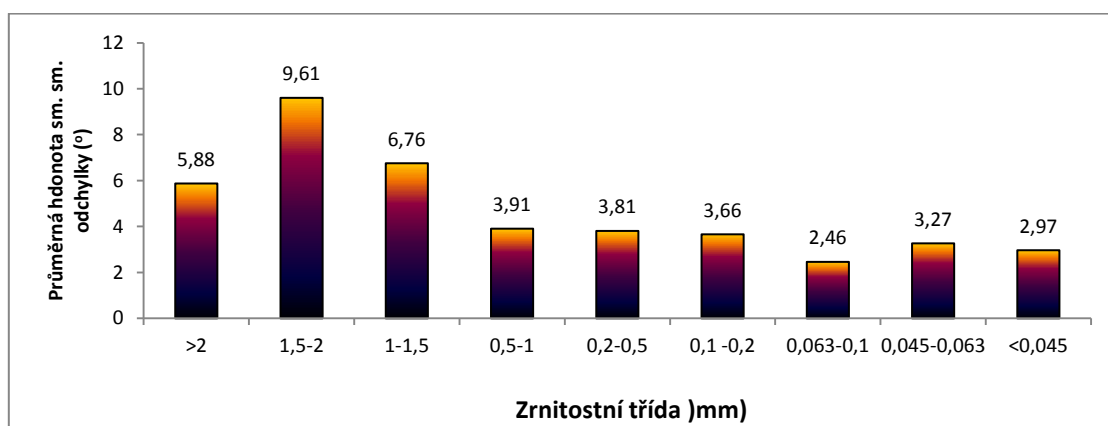
Zrnitostní třída (mm)	1215340	1125445	063606	1125447	121440	0635350	595342	745357	84273	805251	Průměr
>2	8,77	2,58	8,25	23,27	18,26	8,70	25,45	10,28	18,26	25,45	14,93
1,5-2	45,13	11,86	12,38	41,02	24,57	23,37	25,62	17,05	24,73	25,62	25,13
1-1,5	6,83	12,40	11,67	25,59	23,71	8,66	23,31	32,39	20,54	17,62	18,27
0,5-1	14,76	6,48	12,68	10,43	7,61	9,85	12,54	8,10	6,70	12,06	10,12
0,2-0,5	6,30	6,48	7,37	13,16	13,52	11,03	14,12	4,78	6,52	4,12	8,74
0,1 -0,2	27,87	0,00	6,56	7,41	6,54	11,89	2,84	9,88	6,13	2,84	8,20
0,063-0,1	11,19	4,96	2,70	3,83	4,50	5,87	4,82	7,17	4,51	4,82	5,44
0,045-0,063	12,20	4,22	7,58	2,22	11,35	3,14	1,30	7,78	11,35	1,30	6,24
<0,045	4,24	7,01	0,00	1,74	13,76	10,13	1,72	2,36	13,76	1,53	5,63

**Obr.č.4:** Hodnota rozdílu mezi maximálním a minimálním kontaktním úhlem vyjádřená jako průměrná hodnota ze všech vzorků.



Obr.č.5: Hodnota rozdílu mezi maximálním a minimálním kontaktním úhlem vyjádřená jako průměrná hodnota pro vzorky ze spodních hrušovských vrstev a svrchních petřkovických vrstev.

Na obr.č.6 je zobrazena průměrná hodnota standardní směrodatné odchylky kontaktního úhlu zjištěná v jednotlivých zrnitostních třídách. I z těchto výsledků je zřejmé, že zrnitostní třídy pod 1 mm vykazují nejnižší hodnotu st. směrodatné odchylky. Hodnota směrodatné odchylky je u těchto měření vyšší než uvádí Muganda et al. (2011) který měřil kontaktní úhel pro chalkopyrit. Pro hodnoty kontaktního úhlu v rozmezí 78 – 90 ° uvádí st. odchylku v rozmezí 0.2 – 1.4°, pro nižší hodnoty kontaktního úhlu 26 – 55° uvádí odchylku 1.0 – 2.4°. Měření bylo prováděno Washburnovou metodou.



Obr.č.6: Průměrná hodnota standardní směrodatné odchylky pro kontaktní úhel.

V tabulce č.6 jsou uvedeny výsledky měření kontaktního úhlu pro 10 odebraných vzorků vypočtené jako medián hodnot pro jednotlivé zrnitostní třídy ze vzorku nebo ve spodní části tabulky je uveden medián hodnot kontaktního úhlu pro všechny vzorky v jednotlivých zrnitostních třídách. Hodnoty uvedené pro jednotlivé zrnitostní třídy u každého vzorku jsou průměrné hodnoty vypočtené ze 12 měření.

Tabulka č. 6 Průměrná hodnota kontaktního úhlu v jednotlivých zrnitostních třídách a vzorcích

Označení vzorku	Zrnitostní třídy (mm)									Medián CA (°) pro vzorek
	<0,045	0,045-0,063	0,063-0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-1,5	1,5-2	>2	
1215340	107,87	97,7	99,78	106,26	97,05	101,9	99,32	99,13	102,91	99,78
1125445	107,69	105,42	117,45	88,6	100,38	98,96	97	96,62	97,15	98,96
1125447	107	102,96	105,35	112,37	110,73	96,09	113,4	104,54	94,88	105,35

1124440	108,65	107,4	110,94	111,41	108,91	101,87	87,41	104,31	93,79	107,4
0595342	110,41	101,64	110,58	88,33	108,06	100,64	117,1	95,83	89,92	101,64
R063606	115,18	114,58	100,4	111,42	111,07	102,16	101,09	89,62	94,44	102,16
84273	97,47	91,48	95,45	89,15	119,98	100,21	99,6	104,24	103,45	99,6
0635350	100,91	93,51	91,96	104,19	101,64	99,45	95,63	97,87	91,37	97,87
080 5251	99,69	102,18	97,15	98,98	91,58	97,86	101,42	102,69	95	98,98
074 5357	99,01	98,18	94,91	104,19	107,59	96,76	94,74	92,25	89,96	96,76
Medián zrnitostní třídy	107,34	101,91	100,09	104,19	107,82	99,83	99,46	98,5	94,66	

4.1 Počet měření

Pro výpočet počtu měření nutných k eliminaci chyb spojených s přípravou vzorků a možností vyloučení odlehlých dat (souvisejících s přípravou vzorku) byl vybrán vzorek č. R063606, zrnitostní třída > 2 mm. Vzorek obsahuje velmi nízkou koncentraci popelovin 3.53 % (tabulka č. 7), popeloviny by v tomto případě neměly podstatně ovlivnit hodnoty smáčivosti uhlí. Také z petrografického hlediska je vybraný vzorek homogenní, obsahuje 65 % vitrinitu, 34 % inertinitu a pouze 1 % liptinitu.

Tabulka č.7 Prvkové složení a zastoupení hořlaviny v uhlí

Popeloviny	FC	VM	C	H	N	S	O
(%)							
3.53	75.74	20.73	85.984	4.66	1.34	0.028	7.98

Pro určení významnosti odchylek měření kontaktního úhlu bylo na vzorku R063606 provedeno 100 měření. Struktura měřených dat je uvedena v tabulce č. 8. Příklad části měřených dat je uveden v tabulce č.9.

Tabulka č.8 Struktura dat

Označení	Typ	Význam
i	Long	Pořadové číslo měření daného vzorku
Sample	Long	Označení daného vzorku
CA-L	Double	Kontaktní úhel zleva [°]
CA-R	Double	Kontaktní úhel zprava [°]
CA-M	Double	Průměr z hodnoty kontaktního úhlu zprava a zleva [°]
Tilt	Double	Náklon plochy zkoumaného materialu [°]
L	Double	Šířka kapky [mm]
H	Double	Výška kapky [mm]

Tabulka č.9 Příklady naměřených dat

i	Sample	CA-L	CA-R	CA-M	TILT	L	H
1	19	64,772	62,658	63,715	-1	2,593	0,783
2	19	70,509	69,540	70,024	-1	2,52	0,844
3	19	59,126	59,923	59,524	-0,7	2,924	0,826
4	19	64,246	60,924	62,594	-0,8	2,966	0,890
5	19	74,082	74,200	74,141	-0,3	2,430	0,889
6	19	77,798	76,119	76,959	0	2,537	0,973
7	19	78,612	79,932	79,272	-0,5	2,494	0,987
8	19	68,131	67,664	67,898	0	2,745	0,885
9	19	72,071	71,706	71,888	-0,4	2,665	0,942
10	19	67,658	65,732	66,695	-0,7	2,861	0,894
11	19	73,934	72,935	73,434	-0,8	2,541	0,924
12	19	80,172	78,175	79,173	-0,5	2,422	0,963

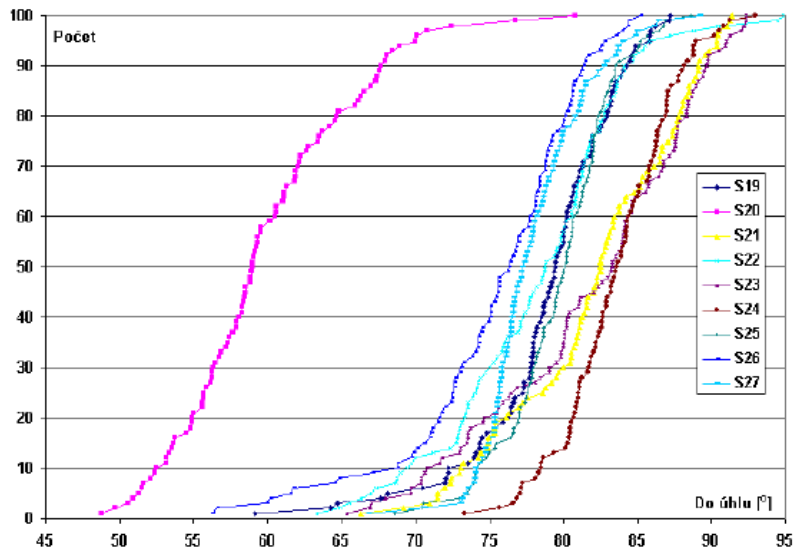
4.2 Distribuce měření

Pro heterogenní povrchy se v literatuře doporučuje k určení hodnoty kontaktního úhlu vytvoření kumulativní frekvenční distribuční křivky. Hodnota kontaktního úhlu je odečtena z kumulativní křivky pro hodnotu 50 % četnosti (Gosiewska A. et al. 2002). V tabulce č.10 jsou seřazeny data pro zobrazení kumulativních četností.

Tabulka č.10 Řazení dat pro kumulativní četnost

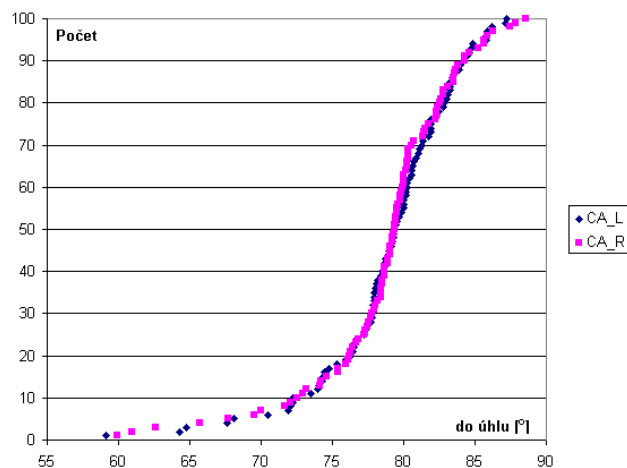
CA-L	I	CA-R	I
59,126	1	59,923	1
64,246	2	60,924	2
64,772	3	62,658	3
67,658	4	65,732	4
68,131	5	67,664	5
70,509	6	69,540	6
71,942	7	69,977	7
72,071	8	71,706	8
72,199	9	72,099	9
72,217	10	72,525	10
73,516	11	72,935	11
73,934	12	73,144	12
74,082	13	74,102	13
74,320	14	74,200	14
74,360	15	74,574	15
74,442	16	75,400	16

Graficky lze znázornit, kolik měření je menších nebo rovno tomu, jehož hodnota je uvedena na vodorovné ose X. Pro přehlednost jsou uvedeny jen úhly zleva (L):



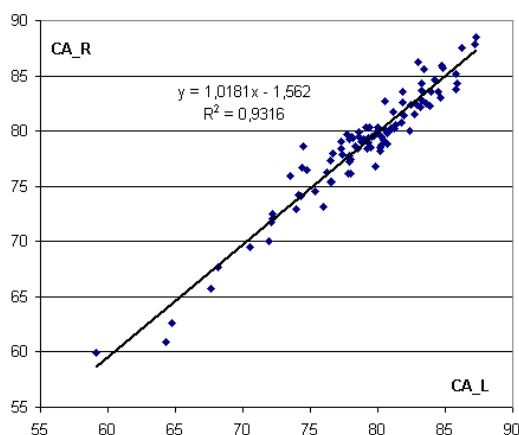
Obr.č.7: Kumulativní četnosti L všech zkoumaných vzorků.

Na obr.č.8 je zobrazena kumulativní četnosti úhlů zleva (L) a zprava (P) pro jeden vzorek, ostatní vzorky byly zpracovány totožným postupem.



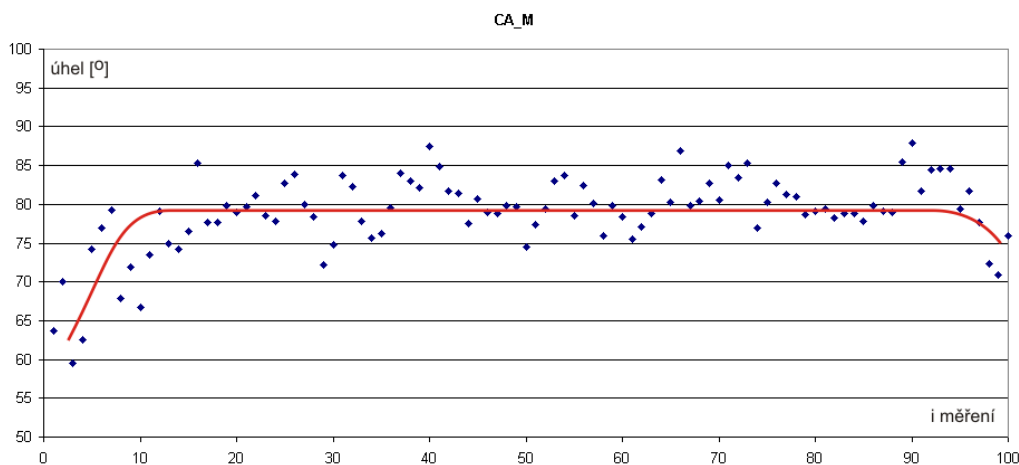
Obr.č.8: Kumulativní četnosti L a P vzorku R063606/1, zrnitost > 2 mm.

Obr.č. 7 i 8 velmi připomíná distribuční funkci normálního rozdělení četnosti, jednak se zdá, že obě datové řady pochází ze stejného základního souboru. Na obr.č.9 je testována závislost mezi kontaktním úhlem měřeným zprava (P) a zleva (L). Z grafu je patrné, že oba úhly jsou s poměrně vysokým koeficientem spolehlivosti lineárně závislé. Jak bylo shora řečeno, teoreticky by měly být totožné, avšak nehomogenita vzorku i vlastní chyby přístrojů přísně lineární závislost poruší. Z obrázku je dále patrné, že v souboru dat existují odlehlé hodnoty, a to spíše u nižších naměřených úhlů - je to pozorovatelné u všech vzorků, jak vypovídá i obr. 7.



Obr.č.9: Vzájemná závislost úhlů zleva (L) a zprava (R)

Statisticky vzato, na zkoumaných 100 měření lze z hlediska pravděpodobnosti pohlížet jako na 100 nezávislých pokusů. Otázkou je, zda je tomu skutečně tak. Nezávislé pokusy musí být konány za zcela totožných podmínek. Totožnost podmínek však při mnoha fyzikálních zkoumáních nemusí být splněna. Vezměme je případně "nažhavení" přístrojů do provozního stavu, stabilizaci počáteční teploty a dalších parametrů prostředí po započítí měření atd. V prezentovaném měření kontaktních úhlů byly jednotlivé odečty provedeny v časové posloupnosti, a proto je vhodné porovnat naměřené hodnoty na začátku, v průběhu a ke konci sekvence odečtů. Grafické znázornění průměrných naměřených hodnot v závislosti na pořadí odečtu pro vzorek R063606/1 (zrnitost > 2 mm), je uvedeno na obr.č.10. Červená křivka je zkonstruována uměle, jen pro názornost chování dat. Ze závislosti je zřejmé, že u prvních 18 dat jsou hodnoty výrazně nižší, cca až o 1/3. Méně výrazné snížení měřených hodnot kontaktního úhlu bylo zjištěno i u posledního 6 měření.



Obr.č. 10: Závislost průměrného úhlu na pořadí měření

4.3 Základní statistická analýza

Základní statistické charakteristiky dat vzorku R063606/1 (zrnitost > 2 mm) jsou uvedeny v tabulce č.11 (pro ostatní vzorky byly výpočty provedeny analogicky). Pro vyloučení odlehlých hodnot se ve statistice většinou používá pravidlo n-Sigma pracující na následujícím principu:

Tabulka č.11 Základní statistické parametry vzorek R063606/1 (zrnitost > 2 mm)

	CA-L	CA-R	CA-M
Počet	100	100	100
Průměr	78,915	78,780	78,847
Rozptyl	23,603	26,261	24,481
Směrodatná odchylka	4,858	5,125	4,948
Minimum	59,126	59,923	59,525
Dolní kvartil	77,284	77,309	77,282
Medián	79,420	79,348	79,304
Horní kvartil	81,906	81,862	81,782
Maximum	87,253	88,546	87,900

1. Vypočíte se aritmetický průměr **p** a směrodatná odchylka **s** (v literatuře často označovaná symbolem σ - odtud ono Sigma; statistická funkce počítající směrodatnou odchylku má většinou identifikátor **Std** z anglického Standard deviation).
2. Stanoví se hodnota **n**, většinou jedno z čísel 1, 2 nebo 3.
3. Vypočtou se hodnoty výrazů (**p - n.s**) a (**p + n.s**).
4. Z datového souboru se vyloučí všechny hodnoty, které nepatří do intervalu **<p - n.s, p + n.s>**.
5. Se zbylými hodnotami se pak pokračuje jako s novým datovým souborem.

Pravidlo n-Sigma přitom pro náhodnou veličinu s normálním rozložením četnosti s parametry (μ , σ) znamená prakticky toto:

- Pro $n=1$ můžeme očekávat, že veličina s pravděpodobností přibližně 68.3% nabude hodnoty z intervalu ($\mu-1.\sigma$, $\mu+1.\sigma$).
- Pro $n=2$ můžeme očekávat, že veličina s pravděpodobností přibližně 95.5% nabude hodnoty z intervalu ($\mu-2.\sigma$, $\mu+2.\sigma$).
- Pro $n=3$ můžeme očekávat, že veličina s pravděpodobností přibližně 99.7% nabude hodnoty z intervalu ($\mu-3.\sigma$, $\mu+3.\sigma$).

Po použití pravidla n-Sigma pro datový soubor vzorku R063606/1, zrnitost > 2 mm, (po řadě zvlášť levé, zvlášť pravé úhly, zvlášť jejich průměr), získáme následující:

Tabulka č.12. Podklady pro vyloučení odlehlých hodnot vzorku R063606/1, zrnitost > 2 mm.

n =	1			2			3		
	CA-L	CA-R	CA-M	CA-L	CA-R	CA-M	CA-L	CA-R	CA-M
p-n.s	74,057	73,655	73,900	69,198	68,531	68,952	64,340	63,406	64,004
p+n.s	83,773	83,904	83,795	88,632	89,029	88,743	93,490	94,153	93,691
Vyloučeno zdola	12	12	11	5	5	5	2	3	3
Vyloučeno shora	13	11	13	0	0	0	0	0	0
Nový počet	75	77	76	95	95	95	98	97	97

Po vyloučení okrajových hodnot vzniknou tři nové datové soubory, jejichž charakteristiky jsou následující:

Tabulka č.13 Aplikace pravidla n-Sigma pro vzorek R063606/1, zrnitost > 2 mm.

Veličina	1			2			3		
	CA-L	CA-R	CA-M	CA-L	CA-R	CA-M	CA-L	CA-R	CA-M
Počet	75	77	76	95	95	95	98	97	97
Průměr	79,364	79,395	79,261	79,658	79,590	79,624	79,266	79,324	79,370
Rozptyl	5,871	5,404	5,596	13,247	14,058	13,228	17,775	17,144	16,031
Sm.odchylka	2,423	2,325	2,366	3,640	3,749	3,637	4,216	4,141	4,004
Minimum	74,082	74,102	74,141	70,509	69,540	70,025	64,772	65,732	66,695
Dolní kvartil	77,872	78,016	77,795	77,797	77,752	77,692	77,436	77,527	77,633
Medián	79,397	79,356	79,223	79,709	79,468	79,458	79,481	79,434	79,337
Horní kvartil	81,054	80,585	80,803	82,137	82,250	82,194	81,925	82,193	82,146
Maximum	83,558	83,825	83,751	87,253	88,546	87,900	87,253	88,546	87,900

Za pozornost stojí následující fakt: shora jsou uvedena přibližná procenta pravděpodobnosti pro 1-Sigma, 2-Sigma a 3-Sigma. Zpracovávaná měření jim poměrně dobře vyhovují (původní počet je 100, nové počty jsou tedy číselně přímo rovny procentům), což by napovídalo, že naměřená data by mohla pocházet ze základního souboru s normálním rozložením četnosti.

4.4 Test normality

Pracujme dále s průměrnými úhly podle pravidla 1-Sigma (v počtu 76) a prověříme hypotézu, že takto získaný experimentální vzorek dat $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ pochází ze základního teoretického souboru s normálním rozložením četnosti s parametry (p - počet, s - směrodatná odchylka) uvedenými v tab. 11. Použijme jako test dobré shody velmi často používaný Pearsonův test χ^2 a postupujme podle jeho standardní metodiky (Škrášek a Tichý, 1990) s použitím následujícího označení:

Tabulka č.14 Označení pro test dobré shody

Označení	Význam
n	Počet experimentálních dat - zde 76
k	Počet tříd
L	Šířka třídního intervalu
m	Počet stupňů volnosti
p	Odhad průměru
s	Odhad směrodatné odchylky
d _i	Dolní mez i-té třídy
h _i	Horní mez i-té třídy
nei	Četnost experimentálních dat v i-té třídě
udi	Relativní hodnota normované veličiny d _i
uhi	Relativní hodnota normované veličiny h _i
F(udi)	Distribuční funkce normovaného normálního rozdělení pro udi
F(uhi)	Distribuční funkce normovaného normálního rozdělení pro uhi
poi	Teoretická pravděpodobnost pro i-tou třídu
noi	Očekávaná absolutní četnost v i-té třídě
t _{ki}	Testovací kritérium χ^2 pro i-tou třídu
α	Hladina významnosti

4.5 Rozdělení intervalu hodnot na třídy obecně

Rozdělení číselné osy na k třídních intervalů $(-\infty; h_1>)$, $(d_2; h_2> \dots (d_k; +\infty)$ je individuální záležitostí hodnotitele. Obecně bylo přijato několik zásad, kterých by při konstrukci třídních intervalů mělo být dbáno:

- mělo by být $4 < k < 16$,
- kromě první a poslední třídy $h_i - d_i = L$ by mělo být konstantní
- do každé z tříd by mělo padnout alespoň 5 hodnot experimentálního souboru.

Pro počáteční návrh počtu tříd lze použít některé z doporučujících pravidel:

- Sturgesovo pravidlo: $k \approx 1 + 3,3 \times \log(n) = 7,2$
- $k \approx 5 \times \log(n) = 9,4$
- $k \approx \sqrt{n} = 8,7$

event. pro počáteční návrh šířky třídních intervalů hodnotu

- $L \approx 8 \cdot (x_{\max} - x_{\min}) / 100 = 0,769$ a odtud $k \approx 12,5$

Konkrétní volba tříd

Po vyhodnocení dat z hlediska četností bylo pro testování normality zvoleny následující hodnoty (s mírným nerespektováním třetího doporučení shora):

- Počet třídních intervalů $k = 10$

- Horní mez první třídy $h_1 = 74,538$
- Dolní mez poslední třídy $d_{10} = 83,030$
- Odtud délka jednoho intervalu $L = 1,062$

Postup testu

Pro numerické vyhodnocení byl použit tabulkový procesor Excel ze sady Microsoft Office, proto jsou dále uvedeny i jeho příslušné funkce. Jednotlivé kroky následovaly postupně:

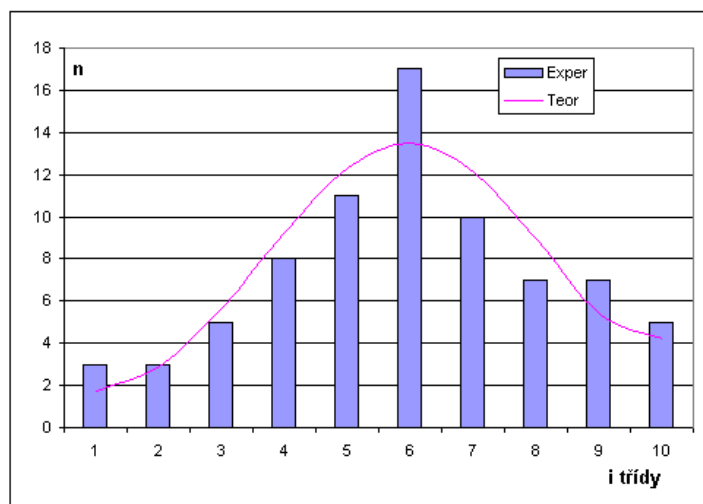
- Zjištění četností **nei** v jednotlivých intervalech (funkce ČETNOSTI)
- Výpočet relativních normovaných veličin **udi** pro hodnoty **di**: $udi = (di - p) / s$
- Výpočet relativních normovaných veličin **uhi** pro hodnoty **hi**: $uhi = (hi - p) / s$
- Zjištění hodnot distribuční funkce **F(udi)** pro hodnoty **udi** (funkce NORMDIST)
- Zjištění hodnot distribuční funkce **F(uhi)** pro hodnoty **uhi** (funkce NORMDIST)
- Výpočet teoretické pravděpodobnosti **poi** = $F(uhi) - F(udi)$
- Výpočet absolutní očekávané četnosti **noi** = $n \cdot poi$
- Výpočet dílčích testovacích kritérií **tki** = $(nei - noi)^2 / noi$
- Součet dílčích testovacích kritérií dá cílové testovací kritérium χ^2 souboru dat.

Protože počet odhadovaných parametrů je roven 2 (průměr, směrodatná odchylka), je počet stupňů volnosti $m = k - 2 - 1 = 7$. Kritická hodnota rozdělení χ^2 při zvolené hladině významnosti $\alpha = 0,05$ a daném počtu stupňů volnosti se pak zjistí v tabelovaných kritických hodnotách nebo lépe voláním funkce CHIINV tabulkového procesoru. Výsledky celého procesu jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka č.14 Test normality pro hodnoty CA M

Třída	di	hi	nei	udi	uhi	F(udi)	F(Uhi)	poi	noi	tki
1	-999,00	74,538	3	-455,807	-1,997	0,000	0,023	0,023	1,743	0,906
2	74,538	75,599	3	-1,997	-1,548	0,023	0,061	0,038	2,880	0,005
3	75,599	76,661	5	-1,548	-1,099	0,061	0,136	0,075	5,703	0,087
4	76,661	77,722	8	-1,099	-0,650	0,136	0,258	0,122	9,263	0,172
5	77,722	78,784	11	-0,650	-0,202	0,258	0,420	0,162	12,342	0,146
6	78,784	79,846	17	-0,202	0,247	0,420	0,598	0,177	13,490	0,914
7	79,846	80,907	10	0,247	0,696	0,598	0,787	0,159	12,095	0,363
8	80,907	81,969	7	0,696	1,145	0,757	0,874	0,117	8,897	0,404
9	81,969	83,030	7	1,145	1,594	0,874	0,944	0,071	5,368	0,496
10	83,030	999,00	5	1,594	388,796	0,944	1,000	0,056	4,220	0,144
Testovací kritérium										3,637
Kritická hodnota										14,067

Protože testovací kritérium je menší než kritická hodnota, lze sledovanou veličinu (zde kontaktní úhel) považovat za veličinu s normálním rozdělením četnosti. Na základě získaných hodnot lze získané i očekávané četnosti zobrazit graficky:



Obr.č. 11: Četnosti CA_M empirické a teoretické

4.6 Odhad intervalu střední hodnoty kontaktního úhlu

Pro praktické použití střední hodnoty kontaktního úhlu z řady nezávislých měření je vhodné mít představu o intervalu, který pokrývá jeho střední hodnotu s jistou pravděpodobností. Při testu normality byla použita hladina významnosti 0,05 odpovídající 5%, zvolme tedy i pro odhad intervalu střední hodnoty pravděpodobnost $A = 95\%$.

Z předchozí kapitoly je známo, že naměřené kontaktní úhly jsou náhodným výběrem z rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$. Odhadovaným parametrem je μ a jeho maximálně věrohodným odhadem je \bar{p} (viz označení výše). Při použití t-testu je pak hledaný interval roven (Škrášek a Tichý, 1990):

$$\bar{p} \pm t_{n-1}(1-A/100) \cdot s / \sqrt{n}$$

V konkrétním hodnoceném případě je po dosazení

$$79,261 \pm t_{75}(1-95/100) \cdot 2,366 / \sqrt{76}$$

a protože hodnota t-testu ve vzorci je rovna 1.992, je odhad intervaly střední hodnoty roven

$$79,261 \pm 0,541$$

vše v úhlových stupních. Interval (78,720; 79,801) tedy pokrývá střední kontaktní úhel s pravděpodobností 95%.

4.7 Minimální počet měření

Na základě vyhodnocení všech vzorků lze odůvodněně předpokládat, že směrodatná odchylka nebude při aplikované metodě měření větší než $s_{\max} = 2,8$. Tato maximální hodnota je v tomto případě známou hodnotou parametru σ rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$. Proto jsou meze A% intervalu spolehlivosti parametru μ rovny

$$\bar{p} \pm u(\alpha/2) \cdot \sigma / \sqrt{n}$$

kde $\alpha = (1 - A/100)$ a $u(\alpha/2)$ je kritickou hodnotou rozdělení $N(0, 1)$.

Z uvedeného vztahu lze řešit následující úlohu: Jaký je minimální počet n_{\min} měření jednoho vzorku, aby chyba odhadu střední hodnoty μ kontaktního úhlu byla s pravděpodobností A% menší než zvolených U_{\max} úhlových stupňů? Formulováno jinak hledáme, pro která n platí

$$u(\alpha/2) \cdot \sigma / \sqrt{n} < U_{\max}$$

a protože n je součástí jmenovatele, je

$$u(\alpha/2) \cdot \sigma / \sqrt{n_{\min}} = U_{\max}$$

a úpravou

$$n_{\min} = [u(\alpha/2) \cdot \sigma / U_{\max}]^2$$

Tabulka č.10 Minimální počty měření pro $s = 2.8$

U _{max}	A(%)		
	90	95	99
1.5	10	14	24
1.0	22	31	53
0.5	85	121	209

Pro odhad střední hodnoty kontaktního úhlu aritmetickým průměrem tak, aby chyba byla s 95% pravděpodobností menší než 1° , je tedy nutno provést alespoň 31 měření.

5. Příprava vzorku uhlí pro měření kontaktního úhlu

Vzorky pro měření kontaktního úhlu byly připraveny následujícím postupem:

- zalití do karnaubského vosku
- zalití do epoxidové pryskyřice
- tablety (lisované)
- lisované tablety a následně leštěné

Zalítí zrn do karnaubského vosku

Karnaubský vosk je vosk získávaný z listů brazilské palmy *Copernicia prunifera*. Jeho hlavními složkami jsou estery mastných kyselin (80-85 %), mastné alkoholy (10-16 %), kyseliny (3-6 %) a uhlovodíky (1-3 %). Charakteristický je pro něj obsah glykolů (zhruba 20 %), hydroxylových mastných kyselin (okolo 6 %) a kyseliny skořicové (asi 10 %). Pro zalití zrn do karnaubského vosku byla vybrána zrnitostní třída 0.5 – 1 mm a dále zrnitost pod 0.045 mm. Vzorky byly zalité roztaveným karnaubským voskem a po ztuhnutí byly vzorky postupně leštěny na brusných papírech s drsností 600, 800, 1200, 2500 μm . Nakonec byly vzorky doleštěny na tkanině (sípkovina) s použitím siloxidu. Siloxid je materiál na bázi SiO_2 , vyráběný srážením vodního skla (křemičitanu sodného) kyselinou solnou (vyráběl SILCHEM Ústí – Neštětice).

Zalítí zrn do epoxidu

Do epoxidu byly zality vzorky o zrnitostní třídě > 2 mm, po vytvrdnutí byly vzorky leštěné stejně jako v případě použití karnaubského vosku.

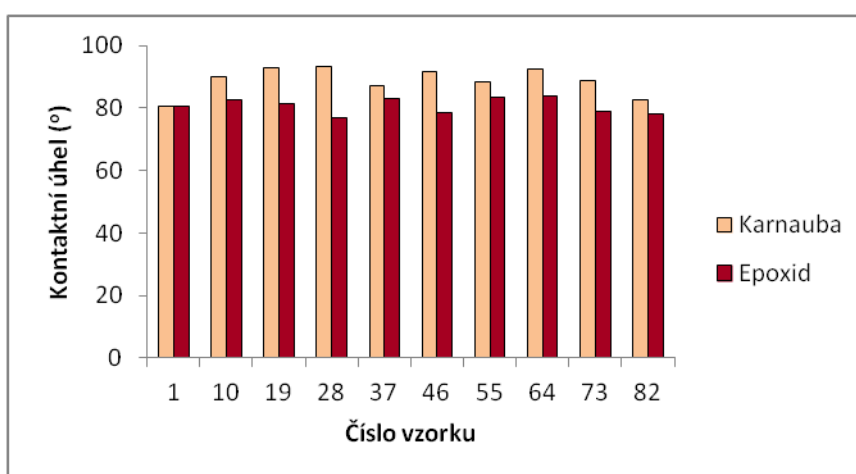
Lisování pelet

Tablety byly lisovány na laboratorním lisu SPECAC (<http://www.specac.com/products/laboratory-hydraulic-press/manual-hydraulic-press/507>). Tablety byly lisovány pod tlakem do 10t, třikrát opakovaným stlačením po dobu minimálně 1 minuty.

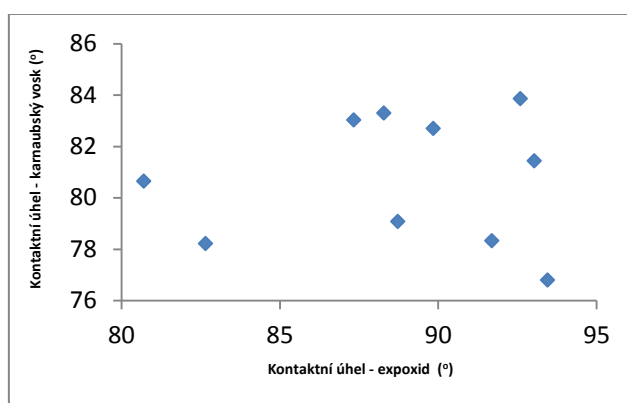
Průměrné hodnoty uváděné v tabulce jsou výsledkem měření 6 párových hodnot. Průměrné hodnoty kontaktního úhlu jsou pro jednotlivé vzorky uvedené na obr.č.12. Ve všech případech byly hodnoty kontaktního úhlu zrn uhlí zalitých do karnaubského vosku vyšší než hodnoty kontaktního úhlu získané pro epoxidovou pryskyřici.

Tabuka č.11 Srovnání průměrných hodnot kontaktního úhlu pro karnaubský vosk a epoxidovou pryskyřici (°)

ID vzorku	Vzorek číslo	Karnaubský vosk	Epoxidová pryskyřice
1	1215340	80,70	80,65
10	1125445	89,84	82,70
19	R063606/1	93,03	81,44
28	1125447	93,45	76,80
37	84273	87,33	83,03
46	121440	91,69	78,33
55	0635350/3	88,28	83,30
64	0805251/1	92,59	83,86
73	0595342/4	88,72	79,08
82	745357	82,65	78,22



Obr.č.12: Průměrné hodnoty kontaktního úhlu pro 2 rozdílné hmoty



Obr.č.13: Závislost mezi kontaktním úhlem pro vzorky připravené v karnaubě a epoxidu

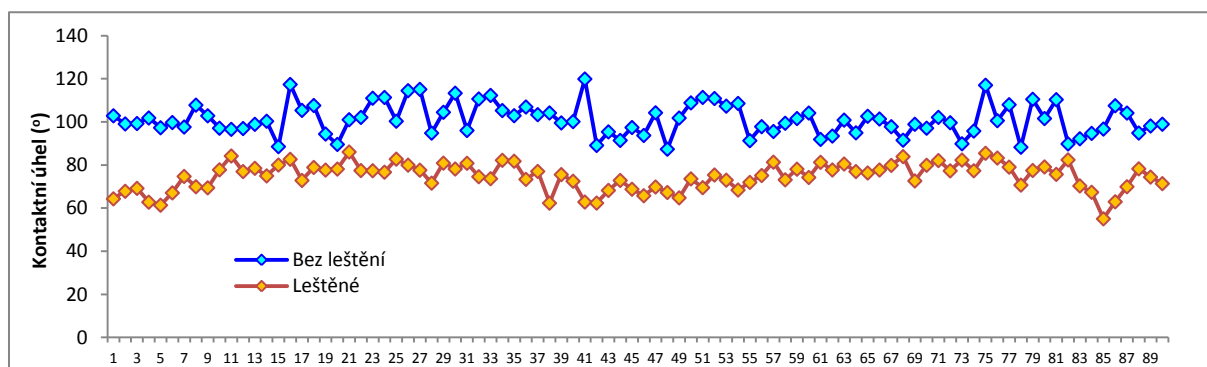
Průměrné hodnoty kontaktního úhlu pro tablety, které byly připraveny lisováním bez další úpravy povrchu jsou uvedeny v tabulce 12. Tyto tablety byly dále zalité do epoxidu a po vytvrzení byly naleštěny podle uvedeného postupu. Výsledky leštěných tablet jsou uvedeny v tabulce č.13.

Tabulka č.12 Průměrná hodnota kontaktního úhlu (KU) pro tablety (°)

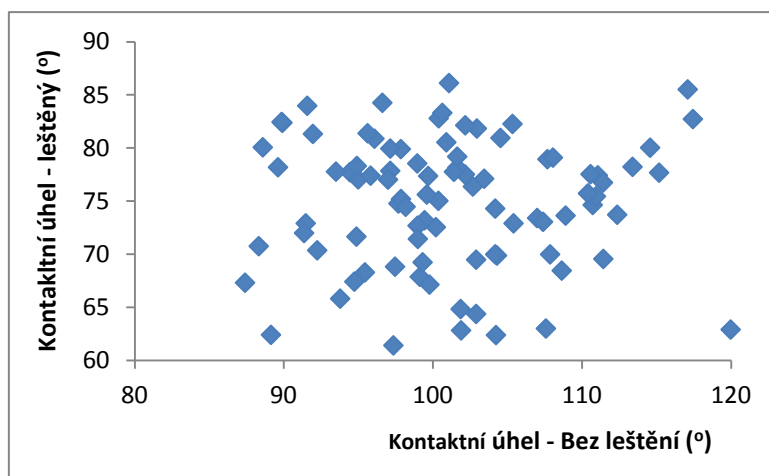
ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU
1	102,91	19	94,44	37	103,45	55	91,37	73	89,92
2	99,13	20	89,62	38	104,24	56	97,87	74	95,83
3	99,32	21	101,09	39	99,60	57	95,63	75	117,10
4	101,90	22	102,16	40	100,21	58	99,45	76	100,64
5	97,36	23	111,07	41	119,98	59	101,64	77	108,06
6	99,78	24	111,42	42	89,15	60	104,19	78	88,33
7	97,70	25	100,40	43	95,45	61	91,96	79	110,58
8	107,87	26	114,58	44	91,48	62	93,51	80	101,64
9	102,91	27	115,18	45	97,47	63	100,91	81	110,41
10	97,15	28	94,88	46	93,79	64	95,00	82	89,86
11	96,62	29	104,54	47	104,31	65	102,69	83	92,25
12	97,00	30	113,40	48	87,41	66	101,42	84	94,74
13	98,96	31	96,09	49	101,87	67	97,86	85	96,76
14	100,38	32	110,73	50	108,91	68	91,58	86	107,59
15	88,60	33	112,37	51	111,44	69	98,98	87	104,19
16	117,45	34	105,35	52	110,94	70	97,15	88	94,91
17	105,42	35	102,96	53	107,40	71	102,18	89	98,18
18	107,69	36	107,00	54	108,65	72	99,69	90	99,00

Tabulka č.13 Průměrná hodnota kontaktního úhlu (KU) pro leštěné tablety (°)

ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU
1	64,37	19	77,72	37	77,10	55	71,99	73	82,37
2	67,87	20	78,18	38	62,38	56	75,19	74	77,39
3	69,23	21	86,11	39	75,61	57	81,38	75	85,51
4	62,82	22	77,51	40	72,54	58	73,19	76	83,30
5	61,41	23	77,42	41	62,90	59	78,14	77	79,09
6	67,13	24	76,74	42	62,40	60	74,29	78	70,75
7	74,77	25	82,79	43	68,28	61	81,32	79	77,53
8	69,98	26	80,02	44	72,90	62	77,77	80	79,18
9	69,48	27	77,67	45	68,82	63	80,53	81	75,72
10	77,84	28	71,65	46	65,81	64	77,04	82	82,44
11	84,25	29	80,94	47	69,87	65	76,37	83	70,36
12	77,02	30	78,22	48	67,31	66	77,75	84	67,41
13	78,54	31	80,87	49	64,83	67	79,89	85	55,09
14	75,02	32	74,63	50	73,63	68	83,97	86	63,00
15	80,06	33	73,71	51	69,55	69	72,68	87	69,98
16	82,72	34	82,26	52	75,44	70	79,94	88	78,30
17	72,90	35	81,83	53	73,04	71	82,13	89	74,46
18	78,94	36	73,40	54	68,45	72	77,36	90	71,43



Obr.č.14: Porovnání průměrných hodnot kontaktního úhlu pro lisované tablety a tablety po naleštění



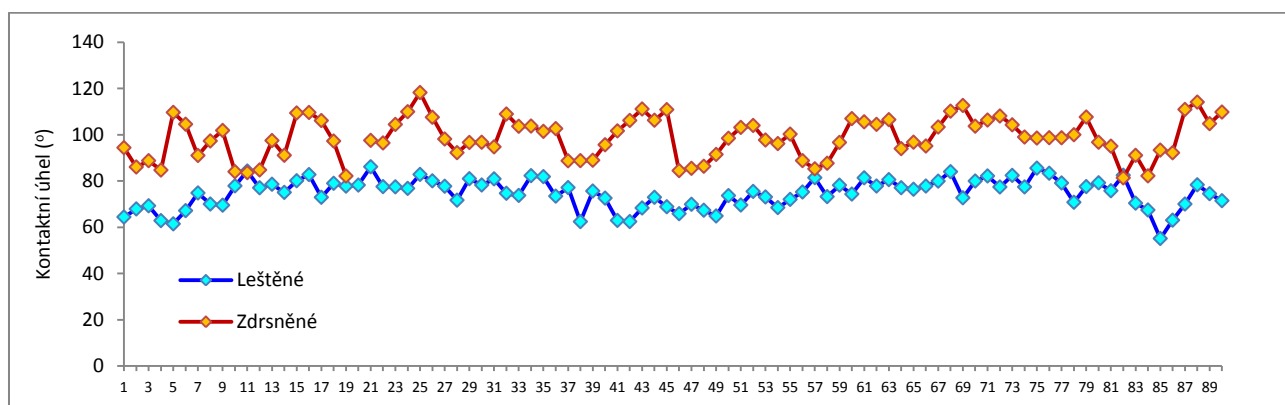
Obr.č.15: Závislost mezi hodnotou kontaktního úhlu pro leštěné tablety a tablety bez úpravy

V tabulce č.12 a 13 jsou uvedeny výsledky průměrných hodnot kontaktního úhlu pro vylisované tablety a tablety vylisované a následně vyleštěné. Z obr.č.13 je zřejmé, že leštěné tablety mají výrazně nižší hodnotu kontaktního úhlu. Medián hodnoty kontaktního úhlu pro lisované tablety je 100.39° a pro leštěné tablety je 75.65°. Závislost mezi kontaktními úhly měřenými na lisovaných a leštěných tabletách je uvedena na obr.č. 14. Body mají nahodilé uspořádání, nelze prokázat regresní závislost. V každém souboru se vyskytuje jiný zdroj vlivů na měřenou hodnotu a tím i chyb.

Neprokázalo se, že zalitím jemnozrnných vzorků do karnaubského vosku nebo do epoxidové pryskyřice se sníží rozptyl hodnot kontaktního úhlu. Nevhodná je i metoda lisování tablet bez leštění. Vysoké hodnoty kontaktního úhlu odpovídají vyšší hydrofobnosti uhlí, což není v souladu s informacemi v literatuře. Vyšší hodnoty jsou způsobeny drsností povrchů neleštěných tablet (obr.15). Aby se prokázal tento předpoklad, byly naleštěné tablety znova přebroušeny (na brusném papíru o zrnitosti 600 μm), tak aby se zvýšila jejich drsnost.

Tabulka č.14 Průměrná hodnota kontaktního úhlu (KU) pro zdrsňené tablety (°)

ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU	ID	KU
1	94,36	19	82,10	37	88,68	55	100,21	73	104,23
2	86,00	20	---	38	88,75	56	88,77	74	98,96
3	88,74	21	97,50	39	88,91	57	85,21	75	98,51
4	84,67	22	96,40	40	95,61	58	87,62	76	98,66
5	109,60	23	104,40	41	101,61	59	96,63	77	98,64
6	104,49	24	109,90	42	106,13	60	106,93	78	99,95
7	90,98	25	118,20	43	111,08	61	105,53	79	107,61
8	97,26	26	107,50	44	106,21	62	104,43	80	96,70
9	101,81	27	98,10	45	110,81	63	106,46	81	95,00
10	83,98	28	92,20	46	84,43	64	93,94	82	81,30
11	83,56	29	96,60	47	85,41	65	96,72	83	91,03
12	84,72	30	96,70	48	86,32	66	95,07	84	82,16
13	97,44	31	94,70	49	91,43	67	103,28	85	93,31
14	91,06	32	108,90	50	98,41	68	110,13	86	92,15
15	109,35	33	103,60	51	103,11	69	112,60	87	110,89
16	109,58	34	103,70	52	103,95	70	103,65	88	114,06
17	106,08	35	101,40	53	97,67	71	106,29	89	104,74
18	97,23	36	102,60	54	96,12	72	108,05	90	109,75



Obr.č.16: Porovnání průměrných hodnot kontaktního úhlu pro lisované leštěné tablety a tablety po zdrsňení

Leštěné nábrusy kusového uhlí

Pro srovnání výsledků měření kontaktního úhlu na tabletách a zrnových nábrusech byly ze stejného dolu (Důl Paskov, závod Staříč) odebrány 3 vzorky. Pro měření kontaktního úhlu byly z kusových vzorků připraveny leštěné nábrusy. Vzorky uhlí byly nejprve nařezány na řezacím zařízení firmy STRUERS. Vzorky byly kompaktní, takže se nemusela používat žádná technologie na zpevnění vzorku. Vzorky byly leštěny na brusných papírech o zrnitosti 600, 800, 1200 a 2500 μm a dále leštěna na tkanině (sípkovina).

Na každém nábrusu bylo provedeno 31 měření, statistické výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č.15. Nejvyšší obsah popelovin (14%) byl zjištěn ve vzorku č.1215342, který má nejnižší hodnotu kontaktního úhlu. Popeloviny v uhlí mají hydrofilní charakter. Nejvyšší hodnota kontaktního byla zjištěna ve vzorku 807251, který obsahuje nejmenší množství popelovin a zároveň má nejvyšší obsah fixního uhlíku.

Při porovnání hodnot standardní směrodatné odchylky zjištěné pro kusové nábrusy a zrnové nábrusy (obr.č.5) je zřejmé, že nejnižší směrodatná odchylka byla zjištěna pro zrnitostní třídu pod 1 mm (3.91°), pro zrnitostní třídu > 2 mm byla 5.88° a pro kusové nábrusy se pohybovala v rozmezí $4.72 - 4.83^\circ$. Pro kusové nábrusy byl zjištěn nejvyšší rozdíl mezi maximální a minimální naměřenou hodnotou, který se pohyboval v rozmezí $18.32 - 22.19^\circ$. Tyto rozdíly odpovídají hodnotám zjištěným u zrnových nábrusů při zrnitostní třídě 1 – 2 mm ($18.27 - 25.15^\circ$). Rozdíly u nábrusů pro zrnitostní třídy do 1 mm byly výrazně nižší ($5.44 - 10.12^\circ$).

Tabulka č.15 Hodnoty kontaktního úhlu pro kusové nábrusy uhlí a energetické parametry

Vzorek	Průměr	St.odchylka	Medián	Max.	Min.	Rozdíl	FC	VM	Popeloviny
	$(^\circ)$						$(\%)$		
1215342	74,76	4,87	74,21	84,98	65,42	19,57	66,35	19,49	14,15
635252	75,63	4,83	76,25	83,32	65,00	18,32	74,11	16,26	9,63
804251	79,23	4,72	80,11	87,54	65,35	22,19	79,22	17,31	3,55

Vysvětlivky: FC – fixní uhlík, VM – prchavá hořlavina

Z výsledků uvedených v tabulce 13 pro leštěné tablety byly spočteny základní statistické parametry: aritmetický průměr – 74.67 ± 6.34 a medián 75.66° . Tyto výsledky jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami kontaktního úhlu zjištěnými pro kusové nábrusy (tabulka č. 15).

6. Ekonomické zhodnocení

Metodika bude využívána pro stanovení smáčivosti, výsledky lze uplatnit v oblasti energetiky (sledování vlhkosti uhlí) a v oblasti úpravy technologie uhlí. Smáčivost se využívá pro optimální výběr flotačních činidel a optimalizaci dávky. Ekonomický efekt se může projevit náhradou flotačních činidel a zvýšením selektivity, a tím i výtěžností užitkové složky. Cena za analýzu včetně přípravy zrnitého vzorku je 980,- Kč.

Závěr

Pro měření kontaktního úhlu byly na základě této metodiky určeny následující podmínky:

- Pro eliminaci vlivu odlehklých hodnot je u zrnových nábrusů nutné provést alespoň 31 měření hodnot kontaktního úhlu.
- Pro přípravu vzorků tvořených jednotlivými zrny lze doporučit přípravu lisovaných tablet s následným leštěním.

- Pro přípravu zrnových vzorků (u uhlí s nízkým obsahem popelovin) lze doporučit zrnitost pod 1 mm, kde je hodnota standardní směrodatné odchylky nejnižší, stejně tak i rozdíl mezi minimální a maximální hodnotou kontaktního úhlu.
- Pro vzorky uhlí s vyšším obsahem popelovin lze doporučit přípravu vzorku ze zrnitostní třídy >2 mm (2 - 4 mm).
- Měření kontaktního úhlu na kusovém vzorku prokázalo dobrou shodu s tabletami, které byly připraveny lisováním s následnou úpravou povrchu (broušením a leštěním) bez použití pojiva (karnaubského vosku a epoxidové pryskyřice).

Poděkování

MŠMT projekt CZ.1.05/2.1.00/03.0082 Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin.

Literatura

- ARNOLD B.J., APLAN F.F. (1989): *The hydrophobicity of coal macerals*. Fuel, 68, 651-658
- ATKINS, P. *Physical Chemistry*. 4st. Ed. Oxford: Oxford University Press, 1992, xii, 995 s. ISBN 01-985-5284-X.
- DEY S. (2012): *Enhancement in hydrophobicity of low rank coal by surfactants — A critical overview*. Fuel Processing Technology, 94, 151–158.
- FUERSTENAU D.W., ROSENBAUM J.M., LASKOWSKI J.S. (1983): *Effect of surface functional groups in the floatability of coal*, Colloids and Surfaces, 8, 153–174.
- GOSIEWSKA A., DRELICH J., LASKOWSKI J. S., PAWLIK M. (2002): *Mineral matter distribution on coal surface and its effect on coal wettability*. Journal of Colloid and Interface Science, 247, 107–116.
- GUTIERREZ-RODRIGUEZ J.A., APLAN F.F. (1984): *The effect of oxygen on the hydrophobicity and floatability of coal*, Colloids and Surfaces, 12, 27–51.
- CHARRIERE D., BEHRA P. (2010): *Water sorption on coals*. Journal of Colloid and Interface Science, 344, 460-467.
- CHAU, T.T. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals Engineering*. 2009, roč. 22, č. 3, s. 213-219.
- CHAU, T.T., W.J. BRUCKARD, P.T.L. KOH a A.V. NGUYEN. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009, roč. 150, č. 2, 106-115.
- IKECHUKS G.A. (2011): *The effects of particle size on the wettability of Akwuke coal using continuous flow technique*. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2011 Vol II
- KAVEH N.S., RUDOLPH E.S.J, WOLF K.H.A., SEYED NEZAMEDDIN ASHRAFIZADEH S.N. (2011): *Wettability determination by contact angle measurements: hvbB coal–water system with injection of synthetic flue gas and CO₂*. Journal of Colloid and Interface Science. 364, 237–247.
- KOWK, D.,Y., NEUMANN, A.,W. (1999): *Contact angle techniques and measurements*. In: Milling AJ, editor. Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications. New York: Marcel Dekker, Inc..
- MITCHELL G.D., DAVIS A., CHANDER S. (2005): *Surface properties of photo-oxidized bituminous vitrains*. International Journal of Coal Geology. 62, 33– 47.
- MUGANDA S., M. ZANIN M., GRANO S.R. (2011): *Influence of particle size and contact angle on the flotation of chalcopyrite in a laboratory batch flotation cell*. International Journal of Mineral Processing 98, 150–162.
- OFORI, P.B., FIRTH, G., O'BRIEN, C., MCNALLY, NGUYEN, A.V. (2009): *Assessing the Hydrophobicity of Petrographically Heterogeneous Coal Surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science. 150, č. 2, 106-115.
- ORUMWENSE F.O. (1998): *Estimation of the wettability of coal from contact angles using coagulants and flocculants*. Fuel, 77, 1107-1111.
- SEN R., SRIVASTAVA S.K., SINGH M.M. (2009): *Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: a survey*. Indian Journal of Chemical Technology, 103–135.
- SOKOLOVIC J., STANJOLOVIC R., MARKOVIC Z. (2006): *Effect of oxidation on flotation and electrokinetic properties of coal*. Journal of Mining and Metallurgy, 42 A, 69–81.
- ŠKRÁŠEK J., TICHÝ Z. (1990): *Základy aplikované matematiky III*. Kap. 2.15: Intervalové odhady. SNTL Praha, ISBN 80-03-00111-0.



VÝZKUMNÝ ÚSTAV PRO HNĚDÉ UHLÍ a. s.

**Budovatelů 2830
434 37 Most**

**Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. (VÚHU a.s.)
vydává osvědčení č.**

635/2012

**o uznání uplatněné certifikované metodiky v souladu s podmínkami
„Metodiky hodnocení výsledků výzkumu a vývoje“**

Název metodiky: **„Metodika pro stanovení smáčivosti zrn uhlí“**

Autoři: Ing. L. Koval', Prof. Ing.H. Raclavská, CSc., Doc. PaedDr. V. Homola, PhD.

Název organizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava

Místo vzniku metodiky: VŠB – Technická univerzita Ostrava, ICT

Metodika je zpracovaná v rámci řešení projektu *„ICT - Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, CZ.1.05/2.1.00/03.0082“*.

Odborné posouzení metodiky:

Doc. Ing. Marie Kušnierová, PhD. (Ústav geotechniky SAV, Košice)

Ing. Petr Svoboda, CSc. (VÚHU, a.s., Most)

Ing. Marcela Šafářová, PhD.
ředitel VÚHU, a.s.

V Mostě 12.11.2012