

Janusz GIRCZYS*

WPLYW pH NA FLOTACJĘ WĘGLI ENERGETYCZNYCH

Opisano zmiany pH, przewodnictwa i potencjału redox zachodzące w roztworze wodnym pod wpływem oddziaływania z powierzchnią węgla. Stwierdzono buforowanie przez węgiel roztworów wodnych. pH buforowe było różne dla poszczególnych węgli. Obniżając początkowe pH zawiesiny flotacyjnej poniżej buforowego, uzyskiwano poprawę wskaźników flotacji. Omówiono hipotetyczne przyczyny obserwowanych zależności. Wyniki laboratoryjne flotacji zweryfikowano w skali półtechnicznej.

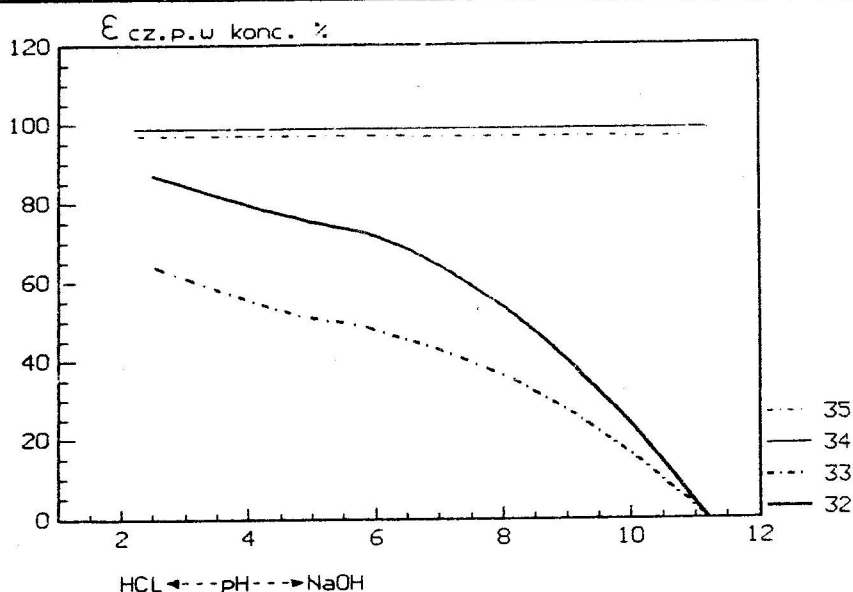
1. WPROWADZENIE

Struktura i charakter powierzchni węgla zadecydowały o zaliczeniu tej kopaliny w monografiach Gaudina (1963) i Laskowskiego (1969) do grupy minerałów niepolarnych o naturalnej flotowalności. Należy jednak zaznaczyć, że obserwuje się zdecydowane różnice własności flotacyjnych poszczególnych węgli, czego przykładem mogą być węgle górnośląskie o różnym stopniu zmetamorfizowania (Sablik 1986).

Badania własności elektrokinetycznych takich węgli, prowadzone przez Sobieraja i Myrchę (1980), wykazały, że mają one zdolności sorpcyjne w stosunku do zbieraczy anionowych i kationowych. Zdolności te były niezależne od sumarycznego znaku potencjału powierzchni; przy większej sorpcji potencjał przyjmował znak zgodny ze znakiem ładunku grupy polarnej działającego zbieracza. Stachurski i Michałek (1986) badali zależności występujące między wynikami flotacji a regulowanym przez zmiany pH potencjałem zeta kropelek zbieracza i ziaren węgla różnych typów technologicznych. W trakcie tych doświadczeń rejestrowano zasadnicze różnice w zależności wyniesienia od pH dla węgli różnych typów (rys.1).

W badaniach serii węgla amerykańskich (Fuerstenau i in., 1983) stwierdzono, że najlepsza flotowalność dla węgla pozbawionego minerałów towarzyszących obserwuje się w pobliżu punktu izoelektrycznego. W węglu występują grupy karbonylowe i grupy alifatycznych alkoholi, najbardziej jednak ważnymi grupami z punktu widzenia flotacji pozostają grupy zdolne

* Główny Instytut Górnictwa, 40-951 Katowice, pl. Gwarków 1



Rys.1. Uzysk części palnych w koncentracie w funkcji pH podczas flotacji węgla typu 32,33,34,35; zbieracz $C_{13}H_{28}$, wg Stachurskiego, Michałka (1986)

Fig. 1. Yield of combustible parts in the concentrate as a function of pH during flotation of coals of types 32,33,34,35; collector $C_{13}H_{28}$, according to Stachurski and Michałek (1986)

do dysocjacji. Badania aglomeracji węgla o powierzchni utlenionej (Sadowski i in., 1988) wykazały związek między oleofilnością węgla i stopniem utleniania. Związanie własności flotacyjnych węgla ze zmianami składu powierzchni w wyniku obróbki termicznej (Ye i inni, 1988) dostarczyły bezpośredniego dowodu na ścisły związek między obecnością tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni a miarą hydrofobowości węgla. Na przykładzie próbek węgla o różnym stopniu uwęglenia Majka-Myrcha (1991) i Girczys i inni (1993) wykazali, że zdolność flotacji tych węgla może być formowana przez powierzchniowe utlenienie lub redukcję grup tlenowych.

Trzeba zaznaczyć, że oprócz grup tlenowych na zjawiska elektrokinetyczne i własności flotacyjne mogą wpływać grupy zawierające azot i siarkę. Analiza wpływu poszczególnych składników na potencjał zeta cząstek węgla pochodzących z trzynastu różnych światowych złóż (Mori i in., 1984) wykazała największy wpływ siarki i azotu, z tym że tlenowe grupy, występując najliczniej, miały znaczenie decydujące. Wen i Sun (1977) wykazali, że zmiana potencjału zeta cząstek węgla z wartości ujemnych na dodatnie pod działaniem aminy kwalifikuje ją jako promotora flotacji.

Skoro warstwa jonowa budowana przy powierzchni węgla z jonów adsorbowanych na grupach funkcyjnych z roztworu kontroluje proces flotacji, to można założyć, że skład jonowy fazy ciekłej, a szczególnie pH, będzie dla węgla młodych decydował o przebiegu flotacji. Może to mieć istotne znaczenie dla praktyki flotacyjnej tych węgla. W prezentowanych tu badaniach przeprowadzono obserwacje zmian pH, potencjału redox i przewodnictwa roztworu, zachodzących pod wpływem jego oddziaływania z powierzchnią węgla i powiązano te obserwacje z wynikami flotacji. Wyniki badań aplikowano do skali ćwierćtechnicznej w instalacji pracującej w ruchu ciągłym na zawieszinie z przemysłowego zakładu przerobczego.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Oddziaływanie powierzchni węgla z roztworem

Do prób pobrano gruboziarniste węgle z produkcji w czterech kopalniach: Janina, Siersza, Piast i Zofiówka. Po ręcznym usunięciu substancji płonej węgiel mielono do uziarnienia 0,2 mm. Część takiej próbki przechowywano do pomiaru; drugą część mieszano ze stężonym kwasem solnym w proporcji 1 : 1, podgrzewano do wrzenia i po godzinie płukano wodą destylowaną. Po wypłukaniu próbki suszono i przechowywano w szczelnych naczyniach. Przed użyciem do doświadczeń próbki węgla były rozdrabniane do uziarnienia -0.063 mm. W badaniach, polegających na pomiarach zmian pH, potencjału redox i przewodnictwa roztworów wodnych w wyniku oddziaływania z powierzchnią węgla, używano próbek węgla naturalnego i trawionego kwasem solnym.

Próbka 100 g węgla była wprowadzana do 1 dm³ 0.01n roztworu wodnego NaCl o różnym pH początkowym. Używano wody destylowanej, a początkowe pH roztworu było regulowane przez dodatek NaOH lub HCl. Zmiany pH, przewodnictwa i potencjału elektrody platynowej po wprowadzeniu węgla do roztworu mierzono zestawem pomiarowym konstrukcji Markiela. Roztwór poddawany pomiarom, przez godzinę przed doświadczeniem i w toku doświadczenia, był barbotowany azotem.

2.2. Flotacje

Doświadczenia laboratoryjne flotacji wykonywano w maszynie o pojemności 1 dm³ przy zagęszczeniu zawiesiny 100 g/dm³, używając oleju napędowego jako zbieracza. Jako odczynnik pianotwórczy stosowano alkohole ciężkie. Odczyn pH zawiesiny regulowano za pomocą NaOH i HCl. Badania półtechniczne wykonano w dziesięciowirnikowej maszynie flotacyjnej typu pneumomechanicznego o roboczej pojemności pojedynczej powierzchni wirnikowej 30 dm³. Flotacji poddawano zawieszinę mułową z

wylewu zgęszczacza promieniowego, rozcieńczana do wymaganej koncentracji części stałych. Próby prowadzono w kopalni Piast, eksploatującej węgiel gazowo-płomienny. Opis instalacji i szczegóły prowadzonego w skali półtechnicznej eksperymentu podano w dokumentacji badań (Olszówka i in., 1989).

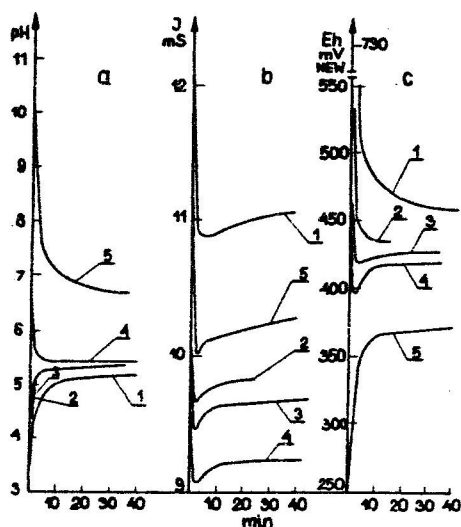
3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

3.1 Zmiany własności roztworów spowodowane oddziaływaniem z powierzchnią węgla

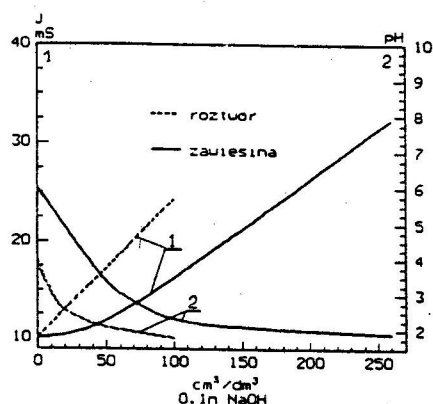
Wprowadzenie do roztworu wodnego próbki sproszkowanego węgla powoduje zmiany przewodnictwa, kwasowości i potencjału redox tego roztworu. Zmiany tych wielkości mają charakterystyczne cechy, które zilustrowano na przykładzie węgla z KWK Siersza. Kinetykę zmian i własności roztworów wodnych po wprowadzeniu próbki węgla przedstawiają wykresy na rys. 2. Wprowadzenie węgla powoduje buforowanie roztworu do wartości pH w przedziale 5.2-5.4 (rys. 2a). Jedynie w przypadku silnie alkalicznego roztworu nastąpiło podwyższenie pH buforowego do wartości ok. 6.6. Zmianom pH towarzyszy zawsze spadek przewodnictwa (rys. 2b) i wzrost Eh w przypadku zakwaszania się mieszaniny, a obniżenie przy alkalizacji (rys. 2c). Wielkości zmian Eh, odpowiadające jednostkowej zmianie pH, przekraczają - jak widać z wykresów - wartość 59 mV. Wszystkie

Rys. 2. Kinetyka zmian a-odczynu (pH), b-przewodnictwa (I), c-potencjału redox w roztworze NaCl poddanym działaniu węgla (Eh): 1,2,3-roztwór zakwaszony HCl, 4-roztwór nie modyfikowany, 5-roztwór alkalizowany NaOH

Fig. 2. Kinetics of variations in: a-reaction (pH), b-conductance (I), c-platinum electrode (Eh) solution under the action of coal: 1,2,3-acidified HCl solution, 4-non-modified solution, 5-alkalised solution (NaOH)

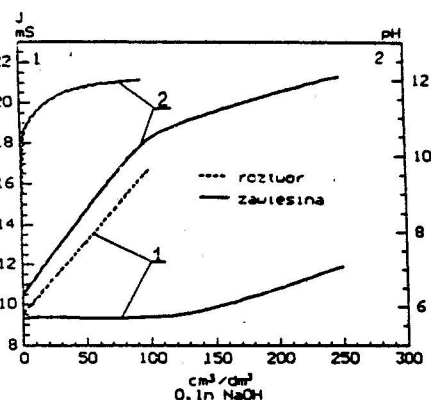


mierzone wielkości po wprowadzeniu węgla początkowo podlegają szybkim zmianom, by po kilku minutach powoli dochodzić do wartości równowagowych. Najszybciej przebiegają zmiany przewodnictwa roztworu.



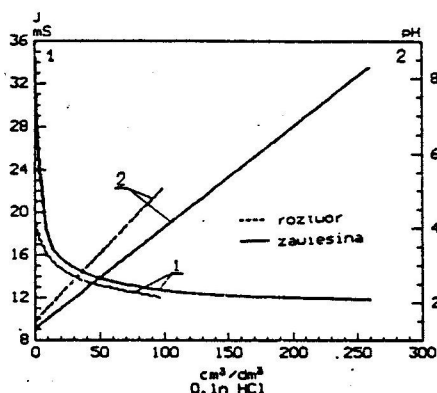
Rys.3. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze wodnym NaCl oraz samego roztworu spowodowane dodatkiem HCl, dla węgla surowego

Fig. 3. Variations in conductance (I) and pH of a coal suspension in 0.02n aqueous solution of NaCl, caused by the addition of HCl, for raw coal



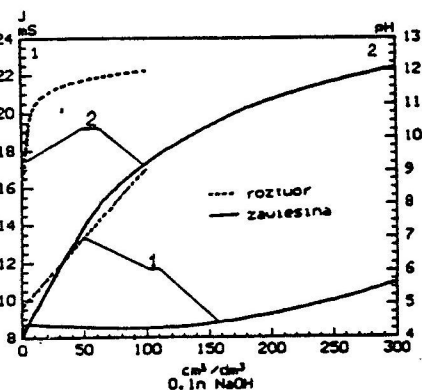
Rys.4. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze NaCl oraz roztworu czystego spowodowane dodatkiem 0.1n NaOH, dla węgla surowego

Fig. 4. Variations in conductance (I) and pH of a coal suspension in 0.02n aqueous solution of NaCl, caused by the addition of 0.1n NaOH, for raw coal



Rys.5. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze NaCl oraz roztworu czystego spowodowane dodatkiem 0.1n HCl, dla węgla trawionego

Fig. 5. Variations in conductivity (I) and pH of coal suspension in 0.02n NaCl solution and in a pure solution caused by the addition of 0.1n HCl, for etched coal



Rys. 6. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze wodnym NaCl oraz roztworu czystego spowodowane dodatkiem 0.1n NaOH, dla węgla trawionego

Fig. 6. Variations in conductance (I) and pH of coal suspension in 0.02n aqueous NaCl solution and in a pure solution, caused by the addition of 0.1n NaOH, for etched coal

Obserwuje się przy tym charakterystyczne minimum przewodnictwa po ok. 2-3 min i następnie niewielki już przyrost aż do ustalenia się równowagi (rys. 2b). Przedstawione na rys. 2 kinetyczne charakterystyki zmian wartości pH, Eh i I pod wpływem oddziaływania z powierzchnią węgla z kopalni Siersza nie odbiegają od zmian obserwowanych dla węgla energetycznych z innych kopalń. Różniły się one natomiast wartościami buforowymi pH, do których dążył roztwór po wprowadzeniu węgla. Oprócz doświadczeń z węglami naturalnymi prowadzono również serię prób z węglem, który wcześniej poddano trawieniu stężonym kwasem solnym. W tym przypadku obserwowano przesunięcie pH buforowego w stosunku do pH, jakie rejestrowano dla węgla naturalnego. Wartości pH buforowych dla węgla naturalnych i trawionych HCl zestawiono w tabeli 1.

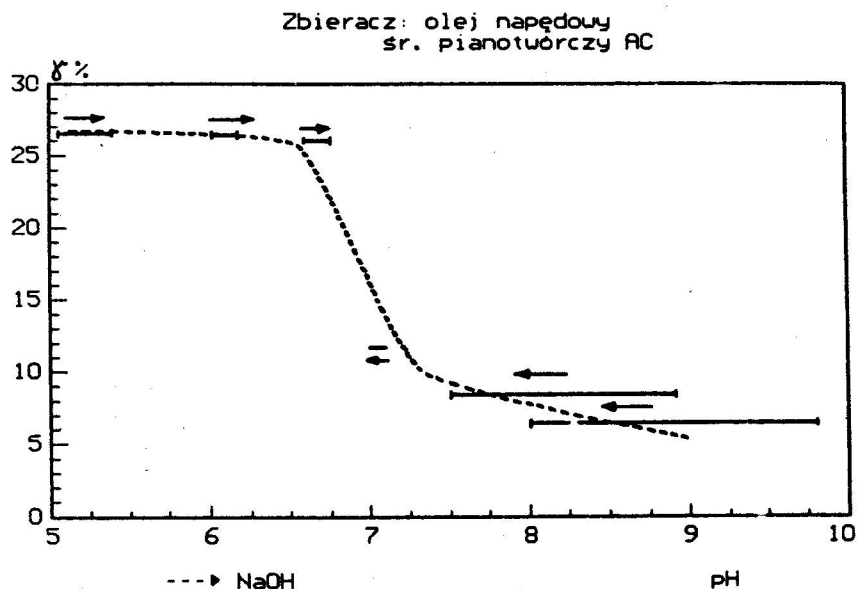
Tabela 1. Wartość pH buforowego
Values of buffered pH

	KWK Siersza	KWK Janina	KWK Piast	KWK Zofiówka
węgiel naturalny	5,3-6,5	7,2-7,5	5,7-6,0	9,8-9,85
węgiel trawiony	3,4-3,65	4,1-4,3	3,65	4,3-4,5

Wartości pH buforowego dla wszystkich badanych węgla znajdują się w zakresie, w którym potencjał elektrokinetyczny węgla ma wartość ujemną. W kolejnej serii doświadczeń wykonano pomiary zmian odczynu (pH) i przewodnictwa (I), jakie zachodzą w zawiesinie węglowej dozowanej roztworem HCl lub NaOH. Do wodnego roztworu 0,02 n NaCl, barbotowanego azotem do ustalenia się wielkości pH i I, wprowadzano próbkę węgla w ilości 40 g/dm³. Po wprowadzeniu węgla czekano do ponownego ustabilizowania się pH i I, a następnie rozpoczynano wprowadzanie 0,1 n HCl lub NaOH, cały czas mierząc pH i I. Równolegle prowadzono pomiar dla barbotowanej azotem próbki 0,02 n roztworu NaCl, do której nie wprowadzono węgla. Wyniki miareczkowania zawiesiny surowego węgla z kopalni Siersza 0,1 n HCl i 0,1 n NaOH przedstawiono odpowiednio na rys. 3. Krzywe na rysunkach przedstawiają zmiany przewodnictwa i odczynu miareczkowanej zawiesiny. Na wykresach naniesiono, dla porównania, przebieg tych samych wielkości dla roztworu, do którego nie wprowadzono wcześniej pyłu węglowego. Wyniki identycznych pomiarów, wykonane dla węgla trawionego stężonym HCl, przedstawiono na wykresach na rys. 5 i 6. Trawienie węgla stężonym kwasem solnym powoduje zanik zdolności sorpcyjnej dla jonów H⁺, niezmieniona natomiast została zdolność oddziaływania powierzchni z jonami OH⁻.

3.2. Wyniki flotacji

Flotacje laboratoryjne prowadzono dla węgla energetycznego z kopalni Siersza. Wyniki wyniesienia węgla do koncentratu w standaryzowanych warunkach flotacji i zmiennym pH przedstawiono na rys. 7. Strzałki na wykresie wskazują kierunek, a odcinki wielkości zmian pH



Rys. 7. Wychód koncentratu (γ) w zależności od pH podczas flotacji węgla z kop. Siersza. Na wykresie zaznaczono wielkość i kierunek zmian pH podczas flotacji

Fig. 7. Yield of concentrate (γ) as a function of pH during flotation of coal from the Siersza mine. Magnitude and direction of changes in pH during flotation are marked in the diagram

po wprowadzeniu węgla do roztworu i w czasie flotacji. Stwierdzono, że dobra flotowalność występuje w obszarze, w którym pH zawiesiny rośnie lub utrzymuje się na niezmiennym poziomie; odpowiada to prowadzeniu procesu w pH bliskim buforowego lub niższym. Próby takiego procesu w skali półtechnicznej prowadzono w kopalni Piast, w której miał powstać pierwszy w kraju przemysłowy zakład flotacji węgla energetycznego. Próbkę wyselekcjonowanego ręcznie węgla z kopalni Piast, wprowadzane po sproszkowaniu do roztworu wodnego, buforowały jego pH na poziomie ok. 6,0 i Eh na poziomie 470 mV. Taki odczyn zawiesiny był możliwy do utrzymania w maszynie flotacyjnej. Obecność drobnych ziaren, alkaliczujących zawieszinę skały płonej, powoduje podniesienie pH w czasie porównywalnym z przejściem nadawy przez maszynę flotacyjną.

Zjawisko alkalizowania zawiesin było m.in. przyczyną negatywnych wyników flotacji wykonywanych z użyciem mułów dłużej przechowywanych przed doświadczeniem. Silne alkalizowanie się zawiesin, sporządzonych z użyciem dłużej przechowywanych mułów, obserwowano w przypadkach próbek mułów pobranych w kopalniach Piast i Zofiówka. Wyniki flotacji wykonywanych w skali laboratoryjnej na świeżo pobranych próbkach mułu i w skali półtechnicznej w kopalni Piast były zgodne i zachęcające do stosowania w praktyce flotacji węgla energetycznego.

Flotację półtechniczną prowadzono przy następujących parametrach:

- koncentracja części stałych w nadawie 100 kg/m^3
- odczynnik flotacyjny: olej napędowy (ON) + alkohole ciężkie (AC) w mieszaninie 85% lub 75% ON i 15% lub 25% AC
- dawka odczynnika 2,5 lub 3,0 kg/Mg
- natężenie dopływu nadawy do flotacji $40 \text{ dm}^3/\text{min}$
- pH: naturalne, regulowane Ca(OH)_2 lub regulowane HCl

Tabela 2. Warunki i wyniki flotacji przemysłowej
Conditions and results of flotation

Lp	Odczynnik kg/Mg	P R O D U K T ₊	Koncentr. części stałych kg/m ³	Wychód % wag.	Popiół A ^a ** %	Siarka S ^a _t ** %	pH za- wie- si- ny
1	ON + 25% AC 2,5	N	82,1	100,0	35,68	1,04	7,12
		K	260,9	55,5	10,39	0,90	
		O	52,3	44,5	67,22	1,18	7,11
2	ON + 25% AC 2,5	N	90,5	100,0	36,00	0,98	10,31
		K	166,1	40,43	17,24	0,91	
		O	66,7	59,57	48,73	1,22	10,21
3	ON + 25% AC 2,5	N	87,6	100,0	37,35	0,96	6,27
		K	277,8	57,61	10,93	0,82	
		O	43,5	42,39	73,25	1,20	6,85
4	ON + 15% AC 3,0	N	102,7	100,0	36,82	1,10	7,24
		K	244,5	48,55	11,47	1,08	
		O	62,6	51,45	60,74	1,28	7,20
5	ON + 15% AC 3,0	N	95,4	100,0	35,16	1,17	6,26
		K	244,5	59,53	11,23	0,70	
		O	60,6	40,47	70,36	1,38	6,65

* N-nadawa, K-koncentrat, O-odpady

** wg PN 90/G 04510

Wyniki tych doświadczeń zestawiono w tabeli 2. W zestawieniu ujęto rezultaty osiągnięte we flotacji klasy ziarnowej -0,5 mm. Analiza zachowania się w czasie flotacji klasy ziarnowej +0,5 mm wykazała, że przechodzi ona głównie do odpadów.

4. OMÓWIENIE

W roztworze wodnym NaCl o stężeniu 0,02 m, który znajdzie się w kontakcie z próbką drobnoziarnistego węgla, rejestruje się zmiany przewodnictwa pH i Eh; charakteryzują się one różną szybkością. Najszybciej, bo po kilku minutach, ustala się przewodnictwo, potem pH, a potencjał redox stabilizuje się dopiero po około 20 min. Wprowadzenie węgla do roztworu alkalicznego powoduje spadek pH roztworu przy równoczesnym wzroście Eh. Wielkość zmian potencjału redox, odpowiadająca jednostkowej zmianie pH, jest w zakresie kwaśnym wielokrotnie większa niż w zakresie alkalicznym. Każdy z badanych czterech węgli buforował zawiesinę do charakterystycznego dla siebie pH, leżącego w obszarze neutralnym. Obecność w jednej z próbek mineralnych wtrąceń skały alkalicznej powodowała wyższą wartość pH równowagowego zawiesiny tego węgla. Po obróbce stężonym kwasem solnym i wymyciu produktów reakcji uzyskiwano demineralizowane próbki węgla, które buforowały zawiesinę do pH znacznie niższego niż węgle surowe, tj. do pH w granicach 3,4-4,5. Zawiesiny węgla surowego i demineralizowanego charakteryzują jednakowe zmiany przewodnictwa w zakresie alkalicznym i różne w obszarze kwaśnym. Poczynione obserwacje wskazują na to, że alkalizowanie zawiesiny, zachodzące w pH niższym od buforowego, może przebiegać z udziałem substancji niewęglowej. Obniżenie pH natomiast następuje głównie w wyniku kontaktu roztworu z powierzchnią węglową.

Alkalizowanie roztworów wodnych przez zawiesiny węglowe może wynikać z:

- sorpcji jonów H^+ i anionów elektrolitu stabilizującego siłę jonową,
- sorpcji jonów H^+ z równoczesną desorpcją kationów osadzonych na grupach funkcyjnych.

Ten drugi mechanizm potwierdzają pomiary zmian przewodnictwa i potencjału redox. W przypadku wyłącznie pierwszego mechanizmu zmiana potencjału redox na jednostkową zmianę pH nie przekroczyłaby 59 mV. Tymczasem spadek Eh był wielokrotnie większy; może on być spowodowany analitycznie ustalonym wyprowadzeniem z powierzchni do roztworu jonów Fe^{2+} . Stwierdzone w obszarze kwaśnym duże różnice przewodnictwa dla zawiesin i czystych roztworów również przemawiają za tym, że mechanizm protonowania grup funkcyjnych na powierzchni węgla ma decydujące znaczenie dla buforowania pH w zakresie dobrej flotowalności. Można przyjąć, że w obszarze dobrej flotowalności w fazie powierzchniowej pojawia się kwas humusowy w formie niezdisocjowanej. Wyraźnie gorszy przebieg flotacji obserwuje się w obszarze alkalicznym, tj. w obszarze, w którym wprowadzenie węgla do roztworu powoduje zakwaszenie zawiesiny. Zakwaszenie to mogłoby być związane z:

- adsorpcja równoczesna jonów OH^- i kationów na powierzchni węgla,
- roztwarzaniem kwasów humusowych i dyfuzją ich do roztworu.

Zmiany potencjału redox i przewodnictwa, towarzyszące zakwaszeniu zawiesiny przez wprowadzenie węgla, potwierdzają mechanizm drugi. Roztwór czysty, o tym samym pH, ma wyższe przewodnictwo niż zawiesina węglowa, co może wynikać z buforowania zawiesiny przez kwasy humusowe, jak sugerują to również Wenn i Sun (1977). Zanikowi naturalnych własności flotacyjnych węgla towarzyszy roztwarzanie i dysocjacja substancji kwasowych na powierzchni węgla.

Obserwacja kinetyki zmian własności elektrochemicznych zachodzących w zawiesinach węglowych wskazuje, że stabilizacja warstwy powierzchniowej, naruszonej przez zmianę składu jonowego w roztworze, trwa do kilkunastu minut. Jest to czas porównywalny z czasem flotacji przemysłowej. Jeżeli w tym czasie warstewka hydratacyjna jest zdeorientowana (nieuporządkowana), to stan ten powinien mieć wpływ na wskaźniki flotacji. Zgodnie z modelem Yarara i Leji (1982) ciśnienie filmu cieczy na powierzchni ziaren, związane z grubością warstwy hydratacyjnej, może decydować o skutecznym dostępie pęcherzyka powietrza do ziarna. Półtechniczne próby flotacji wykazały, że regulacja pH zawiesiny może mieć zastosowanie w skali przemysłowej. Przez niewielkie zakwaszenie, które nie powinno pociągnąć za sobą negatywnych skutków technicznych (korozja), uzyskano znaczną poprawę uzysku i jakości koncentratu. Wyniki umieszczone w tab. 2. wykazują znaczną poprawę flotacji przy umiarkowanym zużyciu zbieracza i środka pianotwórczego. Tego rzędu poprawy wyników nie osiąga się przez podniesienie zużycia tradycyjnych odczynników. Jedynie zastosowanie tzw. promotorów może prowadzić do równorzędnej poprawy wyników.

5. WNIOSKI

1. Badania flotacyjne, wykonywane na zawiesinach dłużej przechowywanych, nie zawsze odwzorowują proces prowadzony na świeżej zawieszynie mułów pozyskiwanych w układzie przemysłowym.

2. Świeża zawiesina węglowa w kontakcie z wodą ma własności buforujące; stabilizuje pH i Eh roztworu na charakterystycznym ściśle określonym poziomie.

3. Dla wielu zawiesin stabilne pH znajduje się blisko neutralnego, co może mieć znaczenie dla praktycznego wykorzystania technologicznego.

4. Demineralizacja węgla, polegająca na intensywnym przemyciu HCl , przesuwając punkt buforowego pH do wartości niższych. Wiąże się to zjawisko z wymyciem kationów obsadzających grupy funkcyjne oraz rozpuszczeniem

drobnych wprysnąć alkalicznej skały, stanowiącej tzw. popiół wewnętrzny.

5. Doprowadzenie zawiesiny węglowej przez zakwaszenie do pH poniżej wartości buforowej poprawia jej własności flotacyjne. Podnosi się uzysk i spada zawartość popiołu w koncentracie.

6. Uzyskano ponadto wyniki pozwalające na zaproponowanie mechanizmu buforowania roztworów wodnych, zgodnego z danymi teorii sorbentów węglowych (Strażesko i Tarkowska, 1972). Wskazują one na to, że buforowanie zawiesin węglowych polega głównie na:

- sorpcji jonów H^+ z równoczesną desorpcją kationów obsadzanych na grupach funkcyjnych, która zachodzi w środowisku kwaśnym,
- w środowisku alkalicznym roztwarzaniu kwasów humusowych wbudowanych w strukturę węgla.

7. Zakwaszenie zawiesiny węglowej powoduje cofnięcie dysocjacji kwasowych grup na powierzchni ziaren węgla, a po przekroczeniu pH buforowego, zaburzenia w strukturze warstwy hydratacyjnej na tej powierzchni. Zmiany w hydratacji powierzchni są krótkotrwałe; niemniej zachodzą w przedziale czasowym pozwalającym na wykorzystanie ich dla poprawy wskaźników flotacji.

LITERATURA

- Fuerstenau D.W., Rosenbaum J.M., Laskowski J., (1983), *Effect of surface functional groups on the flotation of coal*, Colloids and Surfaces, 8.
- Gaudin A.M., *Flotacja*, (1963), Katowice, Wyd. "Śląsk".
- Girczys J., Olszówka J., Markiel K., (1988), *Wpływ pH i potencjału redox na flotację zawiesin zawierających węgiel o niskim stopniu uwęglenia*, Dokumentacja GIG sym.123.041.144.
- Laskowski J., (1969), *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Katowice, Wyd. "Śląsk".
- Majka-Myrcha B., (1991), *Wpływ wybranych czynników fizyko-chemicznych na flotację węgla kamiennego o różnym stopniu utlenienia powierzchni*, Praca doktorska, Pol.Śl., Wyd. Górn., Gliwice.
- Majka-Myrcha J., Girczys J., (1993), *The effect of redox conditions on the floatability of coal*, przyjęty do druku, Coal Preparation.
- Olszówka J., Girczys J., Markiel K., (1989), *Badania półtechniczne w zakresie poprawy flotowalności mułów węglowych KWK PIAST przez wprowadzenie regulatorów jonowych*, Dokumentacja GIG symb.122.300.244.
- Sablik J., (1986), *Własności powierzchniowe węgla kamiennych i stymulatory ich aktywności flotacyjnej*, prace GIG, Katowice.

- Sadowski Z., Venkatadri R., Druding J.M., Morkuszewski R., Wheelock T.D., (1988), *Behavior of oxidized coal during oil agglomeration*, Coal Preparation, Vol.6/pp 17-34.
- Sobieraj S., Majka-Myrcha J., (1980), *Badanie własności elektrokinetycznych oraz flotowalności węgla górnośląskich o różnym składzie petrograficznym*, Fizykochemiczne Problemy Mineralogii, Wrocław.
- Stachurski J., Michałek M., (1986), *Zjawiska elektrokinetyczne w emulsyjnej flotacji różnych typów węgla*, Referat na VIII nauk.-przem. seminarium "Flotacja Węgla", Katowice-Jastrzębie Zdrój.
- Strażesko D.N., Tarkowska J.A., (1972), *Chemiczna natura powierzchni, zbierająca wymiana jonowa i powierzchniowe kompleksowanie na utlenionym węglu*, Adsorpcja i adsorbenty, Kijów, Wyd. "Myśl Naukowa", s.7-17 (ros.).
- Sukogiki Mori, Misko Okamoto, Tsukogushi Haro, Kinjiro Aso, (1984), *Zeta potential of coal fine particles in aqueous suspension*, Ed.J. van Brakel Delf, University of Technology.
- Wen W.W., Sun S.C., (1977), *An electrokinetic study on the amine flotation of oxidized coal*, Trans Am.Inst.Min.Enegs. 262.
- Yarar B., Leja J., (1982), *Flotation of weathered coal fines from Western Canada*, IX International Coal Preparation Congress, New Delhi.
- Ye Y., Jin R., Miller J.D., (1989), *Thermal treatment of low-rank coal and its relationship to flotation response*, Coal Preparation, vol 6, s.1-16.

Girczys J., (1993), *The influence of pH on flotation of steam coals*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 27, 77-88 (Polish text)

The buffering of pH, conductivity and redox potential taking place in aqueous solution as a result of interaction of water with coal surface have been described. The buffering of water solution caused by coal has been found. The buffered pH value has been different for respective coals. The improvement of the flotation indexes has been obtained by lowering pH below the buffering pH of coal suspension. The hypothetical reasons of the observed dependency have been described. The laboratory results of flotation have been verified on semitechnical scale.