

Janusz LASKOWSKI *

FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MECHANICZNEJ PRZERÓBKİ WĘGLA CZĘŚĆ I

W pracy omówiono problemy związane ze wzbogacaniem węgla metodami flotacji, aglomeracji olejowej oraz selektywnej flokulacji. Przedyskutowano wpływ właściwości powierzchniowych składników węgla oraz natury stosowanych odczynników a także hydrodynamiki procesu na rozdział węgla od pirytu i skały płonnej. **

Ponieważ wzbogacanie grubszych sortymentów węgla jest o wiele bardziej efektywne, tradycyjnie w zakładach przeróbki mechanicznej węgla starano się unikać dodatkowego rozdrabniania i tylko miały węgli kokso- wych - stanowiące produkt urabiania i transportu - były poddawane procesom wzbogacania. Zatem podczas gdy wszystkie sortymenty były wzbogacane w przypadku węgla o wysokim stopniu uwęglenia, miały węgli energetycznych nie były wzbogacane i były zagospodarowywane najczęściej w lokalnych zakładach energetycznych. Takie podejście do zagadnienia wzbogacania miałów stanowiło najbardziej istotną różnicę pomiędzy zakładami przeróbki węgla energetycznych i węgla koksowych.

Zaostrzające się przepisy ochrony środowiska zmieniają całkowicie takie podejście do zagadnień przeróbki węgla. Przepisy te kładą ponadto głównie nacisk na zawartość siarki w węglu i w wielu przypadkach całkowicie nie zezwalają na używanie węgla energetycznych bez wzbogacania. W wyniku tego obserwujemy obecnie niezwykle szybką ewolucję w podejściu do zagadnienia przeróbki węgla energetycznych. Okazuje się ponadto, że w przypadku odsiarczania wielu węgla, tradycyjna przeróbka

* The University of British Columbia, Vancouver B.C., Canada, V6T 1W5
** Tekst streszczenia pochodzi od redakcji.

jest niewystarczająca. W niektórych przypadkach niezwykle drobne rozproszenie pirytu w węglach zmusza do kruszenia i mielenia węgla do uziarnienia poniżej 38 um [1].

Mielenie stanowi zupełnie nowe zagadnienie w przeróbce węgla i jest jednym z ważnych aspektów we współczesnych badaniach.

W urobku węglowym znaczna ilość ziarn stanowi wolne ziarna węgla i wolne ziarna skały płonnej co pozwala na wzbogacanie bez dodatkowego rozdrabniania; znaczna część substancji mineralnych pozostaje jednak w surowym węglu w formie zrostów z ziarnami węglowymi.

Niejednorodność skały węglowej może być charakteryzowana w różny sposób. Jedną z pożytecznych klasyfikacji wyróżnia cztery stopnie niejednorodności [2]:

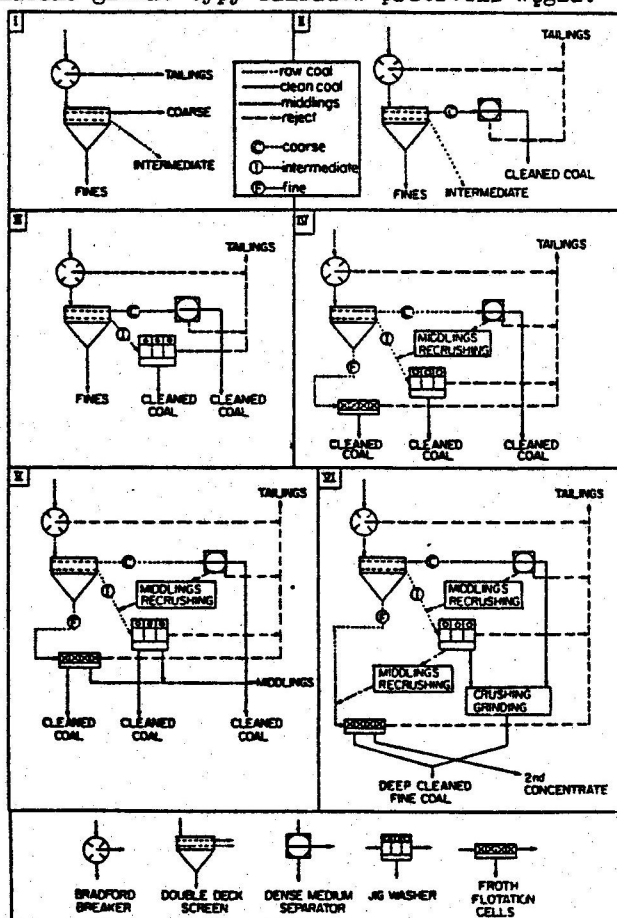
- (i) na poziomie pokładu, wyróżnia się skałę płonną powyżej i poniżej warstwy węgla,
- (ii) na poziomie litotypów substancja mineralna może wystąpić w formie żył i w szczelinach pomiędzy ziarnami substancji organicznej,
- (iii) na poziomie macerałów wyróżnić można bardzo drobno rozproszone ziarna mineralne,
- (iv) na poziomie submikroskopowym, wtrącenia nieorganiczne występują także w formie elementów chemicznie związanych z substancją organiczną.

Jak to powiedziano, w urobku węglowym pewna ilość ziarn węglowych i ziarn skały płonnej stanowi ziarna wolne od zrostów. Odnosi się to do substancji mineralnej klasyfikowanej na dwóch pierwszych stopniach niejednorodności; tylko drobne mielenie może uwolnić substancję mineralną należącą do trzeciego stopnia niejednorodności, podczas gdy tylko metody chemiczne mogą doprowadzić do uwolnienia substancji mineralnej należącej do czwartego stopnia niejednorodności.

Terminy epigenetyczna, obca substancja mineralna i sygenetyczna, wewnętrzna substancja mineralna były dotychczas powszechnie stosowane do opisu substancji mineralnej, którą można oddzielić metodami fizycznymi od węgla. Drobne mielenie węgla, które może uwolnić substancję mineralną również na trzecim stopniu niejednorodności, zmieniło znaczenie starych terminów. Dzisiaj już wiadomo, że zawartość prawdziwej substancji mineralnej (substancja mineralna na czwartym stopniu niejednorodności) zwykle nie przekracza 1% [3].

Rozdrabnianie jest - jak wiadomo - procesem drogim i mielenie węgla byłoby zatem zbyt drogie gdyby nie wynikało również z zupełnie nowego podejścia do utylizacji ostatecznego produktu. Użycie węgla w zakładzie energetycznym w postaci zawiesiny węglowo-wodnej wymaga także drobnego mielenia węgla i to uzasadnia zastosowanie wzbogacania po mieleniu w sposób analogiczny do przeróbki rud.

Na rys. 1 pokazano główne typy zakładów przeróbki węgla.

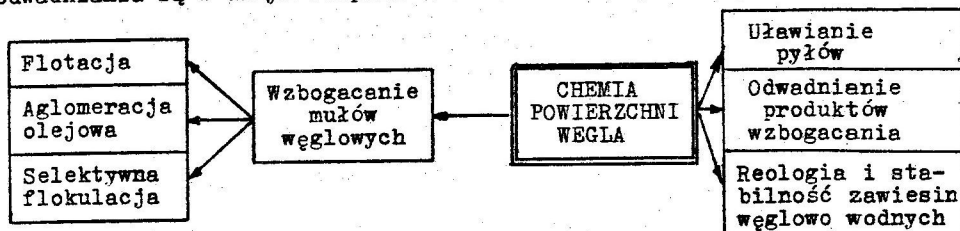


Rys. 1. Klasyfikacja zakładów przeróbki mechanicznej węgla

Fig. 1. Classification of coal preparation circuits

Typ III przedstawia tradycyjny zakład przeróbki węgla energetycznego, w którym miąż nie jest wzbogacany. Typ IV i V są stosowane we wzbogacaniu węgla koksujących. Nowością w tej klasyfikacji jest typ VI [4]. W zakładzie tego typu wzbogacanie grubych sortymentów metodami grawitacyjnymi stanowi tylko wstępny etap wzbogacania, w którym wydzielane jest pewna ilość produktów końcowych, odpadów i węgla. Półprodukty z tych operacji po kruszeniu i zmieleniu są ostatecznie wzbogacane razem z pierwotnymi mułami. Na rys. 1 - VI pokazano, że wzbogacanie to stanowi flotację, lecz może to być oczywiście inny proces. Należy tu podkreślić, że przewiduje się, że typ VI znajdzie głównie zastosowanie w przeróbce węgla energetycznych.

W świetle takich tendencji jest zatem oczywiste, że problematyka przeróbki najdrobniejszych frakcji węgla, jak również odwadnianie takich produktów wzbogacania, staje się dominującym tematem prac badawczych. W przypadku ziarn drobnych, wszystkie procesy tak wzbogacania jak i odwadniania są w dużym stopniu uzależnione od zjawisk powierzchniowych.



Rys. 2. Klasyfikacja procesów bezpośrednio uzależnionych od chemii powierzchni węgla

Fig. 2. Classification of processes which depend on the surface chemistry of coal

Klasyfikacje procesów, które są determinowane chemią powierzchni węgla pokazano na rys. 2.

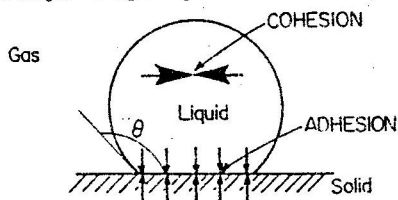
FLOTACJA

Ze względu na osobiste zainteresowania autora tego przeglądu w tej części referatu zostaną omówione cztery następujące zagadnienia;

- Ocena zwilżalności powierzchni węgla,
- Krzywe flotowalności węgla,
- Flotacja węgla o niskim stopniu uwęglenia,
- Odsiarczanie węgla.

Ocena zwilżalności powierzchni węgla

Pomiar zwilżalności powierzchni węgla jest jednym z kluczowych zagadnień w badaniach nad przeróbką mułów węglowych. Wszystkie procesy na rys. 2 są uzależnione od zwilżalności ziarn węglowych i ziarn skały płonnej. Zależność ta jest najbardziej oczywista we flotacji i aglomeracji olejowej.



Rys. 3. Ilustracja wpływu pracy kohezji cieczy i pracy adhezji cieczy do ciała stałego na zwilżalność powierzchni ciała stałego

Fig. 3. Illustration of the effect of the work of cohesion of liquid and the work of adhesion of liquid to solid on the solid wettability.

Wielkość kąta zwilżenia zależy wprost od energii adhezji wody do powierzchni ciała stałego (W_A) i od energii kohezji wody ($W_C \approx 145 \text{ erg/cm}^2$) [5,6] patrz również [7] - str. 146-151.

$$\cos \Theta = 2(W_A/W_C) - 1$$

Za Powkesem

$$W_A = W_A^d + W_A^h + W_A^e$$

W_A^d - praca adhezji wynikająca z oddziaływań siłami dyspersyjnymi,

W_A^h - praca adhezji wynikająca z oddziaływań poprzez wiązania wodorowe,

W_A^e - praca adhezji wynikająca z oddziaływań elektrostatycznych

i jest oczywiste, że kąt zwilżania osiąga wartości maksymalne w warunkach kiedy powierzchnia nie posiada ładunku elektrycznego ($W_A^e \approx 0$) [8,9]. Ponieważ ładunek elektryczny powierzchni węgla jest w dużym stopniu uzależniony od zawartości aktywnych grup tlenowych (grupy karboksylowe i fenolowe), kąt zwilżania zależy również od "utlenienia" powierzchni [10].

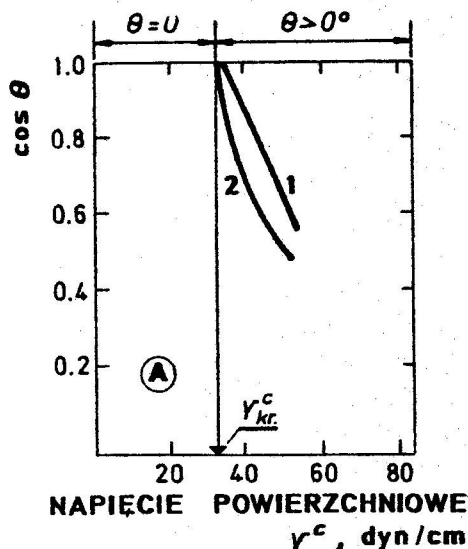
Ze względu na niejednorodność węgla pomiar kąta zwilżania nie jest łatwy. Wielu autorów z powodzeniem stosowało klasyczną technikę pomiarową [11,12], w której wybrana bryła węglowa jest przygotowana do pomiarów przez polerowanie. Miękość i porowatość węgla i wynikająca stąd możliwość zanieczyszczenia jego powierzchni podczas polerowania, a także możliwość utlenienia powierzchni, budzą poważne wątpliwości. Jest ciągle dyskusyjne czy tak zmierzony kąt zwilżania charakteryzuje zwilżalność całej próbki węgla. Dlatego pewniejszym wydaje się ocena zwilżalności zbioru dużej liczby ziarn węgla, w której mierzona jest "wartość średnia". Niestety nie zostały jeszcze rozwiązane wszystkie problemy eksperymentalne związane z samym pomiarem. Jeden z wariantów takiej techniki pomiarowej został opisany w pracy, która właśnie jest w druku [13].

W pracy tej zwilżalność powierzchni ziarn węgla była oceniana przy pomocy testu Walkera [14], zmodyfikowanego przez zespół, z którym autor tego przeglądu miał przyjemność współpracować kilkanaście lat temu [15].

W teście tym pewna ilość drobnych ziarn węgla (np. 0,15g klasy ziarnowej 150x200 mesh) jest delikatnie umieszczane na powierzchni wodnego roztworu metanolu i mierzony jest czas, w którym ziarna ciała stałego ulegają zwilżeniu i opadają na dno naczynia. Ponieważ w praktyce niektóre ziarna zawsze pozostają na powierzchni, w teście tym mierzy się np. czas w którym znika z powierzchni około 80% całej ilości materiału użytego w doświadczeniu. Użycie w serii doświadczeń roztworów o różnym stosunku metanolu do wody, a zatem roztworów, w których napięcie

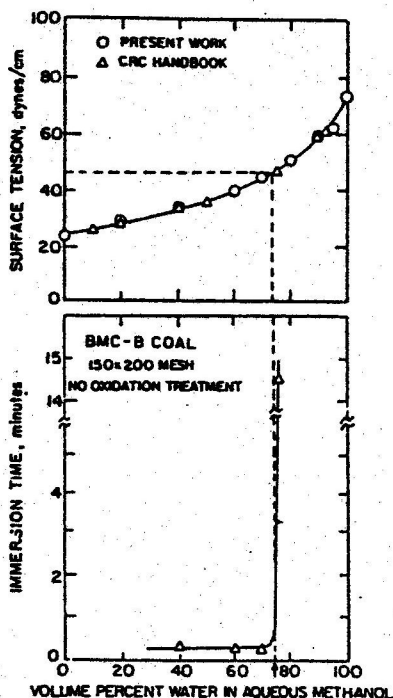
powierzchniowe zmienia się od 22,9 dyn/cm (metanol) do 72,5 dyn/cm (woda destylowana) pozwala na znalezienie tego stężenia metanolu (i tego napięcia powierzchniowego!), w którym ziarna przestają prawie natychmiast tonąć i pozostają na powierzchni utrzymywane siłami kapilarnymi. Pomiar jest oparty na koncepcji krytycznego napięcia powierzchniowego ciała stałego wprowadzonej przez Zismana [16] (rys. 4).

Przykład pomiaru pokazuje (rys. 5).



Rys. 4. Diagram Zismana pokazujący zwilżalność ciała hydrofobowego w czystych cieczach (1) i w wodnych roztworach alkoholowych (2) [16]

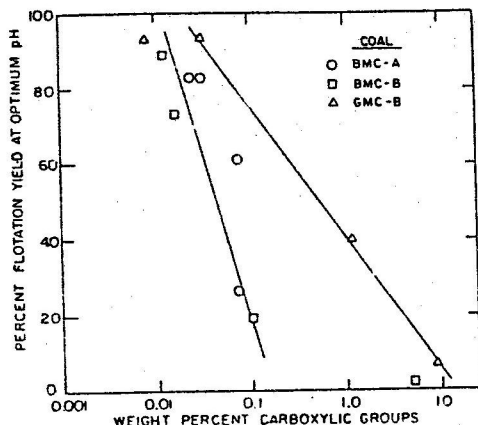
Fig. 4. Zisman plot showing wettability of hydrophobic solid in pure liquids (1) and methanol aqueous solution (2) [16]



Rys. 5. Przykład pomiaru krytycznego napięcia powierzchniowego węgla, w wodnych roztworach metanolu [13].

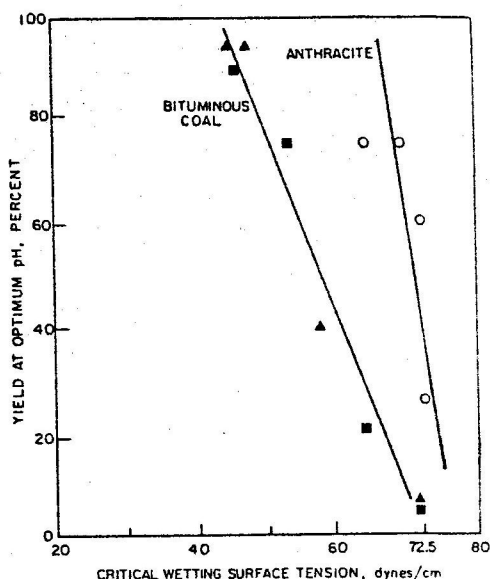
Fig. 5. An example illustrating the method to estimate the critical wetting surface tension of Pennsylvania bituminous coal in aqueous methanol solutions [13]

W dyskutowanej pracy wyznaczone zostały krytyczne napięcia powierzchniowe kilku różnych węgli, które ponadto były utleniane w kontrolowanych warunkach. Utlenianie oceniano przez pomiar ilości grup karboksylowych i fenolowych metodą Innatowicza [17] zmodyfikowaną przez Schafera [18]. Flotacja była oceniana przez flotację próżniową w naczyniach opisanych przez Dedeka [19]. Nasze doświadczenia były prowadzone w 0.5n



Rys. 6. Zależność wychodu koncentratu flotacyjnego w optymalnym pH od zawartości grup karboksylowych w węglu [13].

Fig. 6. Flotation response of various coals used in this work as a function of the content of the carboxylic groups [13].



Rys. 7. Zależność wychodu koncentratu flotacyjnego w optymalnym pH od krytycznego napięcia powierzchniowego węgla [13].

Fig. 7. Correlation of the optimum flotation yield with the critical wetting surface tension [13].

roztworze NaCl bez użycia innych odczynników (solna flotacja).

Rysunek 6 pokazuje znalezioną korelację pomiędzy flotacją w optymalnym pH (zwykle pH punktu izoelektrycznego) i zawartością grup karboksylowych w węglu. Rys. 7 pokazuje zależność pomiędzy flotacją a mierzonym napięciem powierzchniowym węgla.

Jak widać dla węgli wykazujących się łatwą flotowalnością, wartość krytycznego napięcia powierzchniowego jest mniejsza od 50 dyn/cm., podczas gdy tak zmierzone krytyczne napięcie powierzchniowe przekracza wartości 70 dyn/cm dla próbek utlenionych i wykazujących złą flotowalność.

Należy tu podkreślić, że pomiar ten nie prowadzi do wartości kąta zwilżania. Mierzy się w nim, w sposób niezwykle prosty, krytyczne napięcia powierzchniowe ciała stałego, które również charakteryzują zwilżalność powierzchni; hydrofobowość powierzchni jest tym większa, im mniejszą wartość osiąga krytyczne napięcie powierzchniowe ciała stałego.

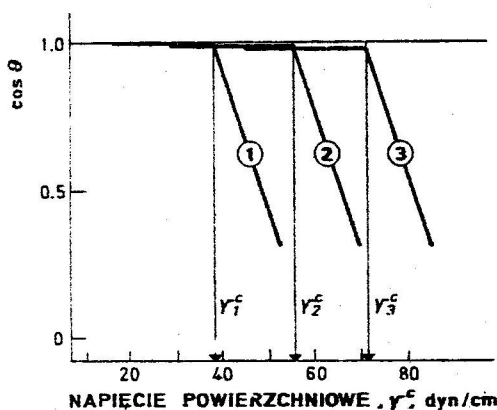
Krzywe flotowalności węgla

Na rys. 4 przedstawiono wykres Zismana, który ilustruje jego koncepcję krytycznego napięcia powierzchniowego ciała stałego. Wartość tego napięcia równa jest napięciu powierzchniowemu cieczy, przy którym ciało stałe staje się hydrofilne. Oznacza to, że dla wszystkich cieczy, których napięcie powierzchniowe jest mniejsze od $\gamma^c < \gamma^s$, ciało takie będzie całkowicie hydrofilne ($\theta = 0$). Koncepcję tę rozwinęli dalej w odniesieniu do węgla Hornsby i Leja [20,21].

Własności powierzchniowe, a zatem i flotacja ziarn węglowych zależą od [22]:

1. węglowodorowego szkieletu węgla,
2. zawartości tlenowych grup funkcyjnych,
3. zanieczyszczeń nieorganicznych.

Ziarna węgla z tej samej próbki mogą zatem wykazywać różne wartości krytycznego napięcia powierzchniowego jak to pokazano na rys. 8.



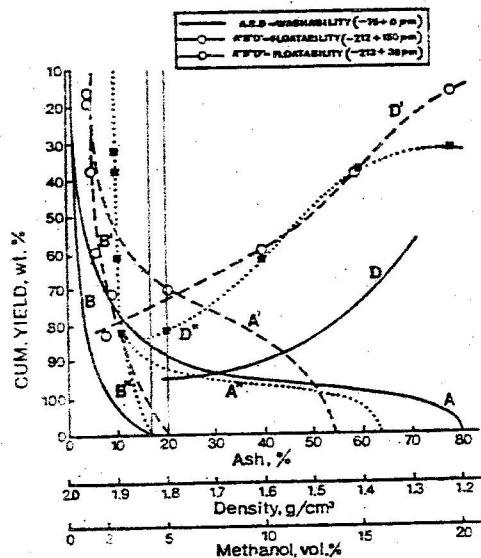
Rys. 8. Krzywe zwilżalności dla trzech różnych ziarn węglowych
Fig. 8. Wettability curves for three different coal samples

Praktycznie oznacza to, że ziarno 1 jest bardziej hydrofobowe niż ziarno 2, ziarno 2 jest bardziej hydrofobowe niż ziarno 3.

W doświadczeniach flotacyjnych prowadzonych w roztworach wodnych metanolu przy różnym stosunku metanolu do wody (bez żadnych innych oddziaływań flotacyjnych) powinno zatem być możliwe rozdzielenie próbki węgla na frakcje różniące się hydrofobowością. W swoich doświadczeniach Hornsby i Leja posłużyli się maszynką flotacyjną opisaną przez Partridge'a i Smitha [23].

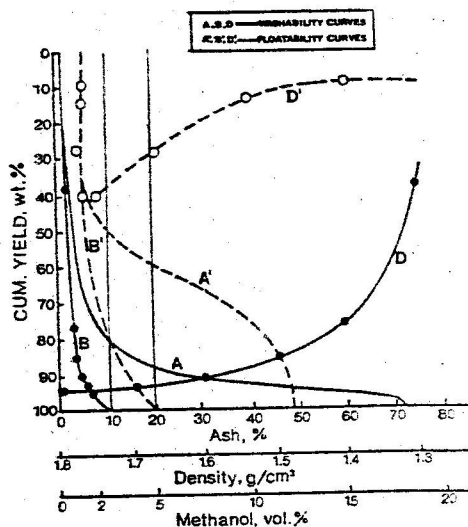
W kolejnych pracach koncepcja ta była rozwinięta dalej [24] i pokazano, że przy pomocy takich doświadczeń można otrzymać krzywe flotowalności węgla, analogicznie do krzywych wzbogacalności konstruowanych w oparciu o doświadczenia w cieczach ciężkich.

Metoda ta opiera się na założeniu, że ziarna węglowe danej klasy ziarnowej (np. $-212 + 150 \mu\text{m}$) reprezentują wystarczająco dobrze całą próbkę. Oczywiście takie przybliżenie nie zawsze musi być wystarczająco dobre, z całą pewnością nie będzie wystarczające w przypadku węgla zawierającego znaczne ilości łupków ilastych. Metoda ta stanowi jednakże niewątpliwą postać w stosunku do często jeszcze praktykowanego oceniania flotowalności węgla na podstawie krzywych wzbogacalności, co może prowadzić do całkowicie błędnych wyników.



Rys. 9. Krzywe wzbogacalności i flotowalności węgla koksującego [24].

Fig. 9. Washability and floatability curves for Met. F coal [24].



Rys. 10. Krzywe wzbogacalności i flotowalności węgla Oxide 13 [24].

Fig. 10. Washability and floatability curves for Oxide 13(II) coal [24].

Na rysunku 9 przedstawiono krzywe wzbogacalności i krzywe flotowalności dla węgla koksującego, a na rys. 10 pokazano analogiczne krzywe dla utlenionego węgla koksującego eksploatowanego z bliskich powierzchni pokładów kopalni odkrywkowej.

Jak to widać, krzywe dla obu węgli wykazują łatwą wzbogacalność, jednakże flotowalność tych węgli jest bardzo różna. Praca ta wykazała, że dla oceny flotowalności tylko łatwoflotujących węgli koksowych można się posługiwać krzywymi wzbogacalności. W przypadku węgli utlenionych lub węgli o niskim stopniu uwęglenia (np. węgle energetyczne), flotowalność może być oceniana wyłącznie z krzywych flotowalności.

soowanie odpowiednich związków powierzchniowo czynnych. Burkin i Soane [30] pokazali, że podczas gdy kwarc nie jest flotowany przy pomocy apolarnych węglowodorów, te same węglowodory flotują kwarc w obecności małych dodatków amin (dodatków tak małych, że w obecności samej aminy kwarc nie flotuje). Taki dodatkowy trzeci odczynnik został nazwany promotorem [31]. Na tej zasadzie oparte jest działanie promotorów we flotacji węgla utlenionych i węgla o niskim stopniu uwęglenia. Promotory ułatwiają zatem emulgowanie kolektora i przytwierdzanie się kropelek kolektora do ziarn węgla [24,31]. Przykłady promotorów do flotacji węgla zamieszczono w Tablicy 1.

Mimo badań patentowych, które ze zrozumiałych względów nie są ujawniane, liczba publikacji na ten temat jest już dzisiaj całkiem pokaźna [32-39].

Warto tu również zwrócić uwagę na fakt, że we flotacji węgla nisko uwęglonych lepsze własności flotacyjne wydają się wykazywać ciężkie frakcje z destylacji ropy naftowej. Eksperymentalnie wykazano, że kropelki takich węglowodorów mają inne własności elektrokinetyczne w roztworach wodnych (rys. 11) [40,31].

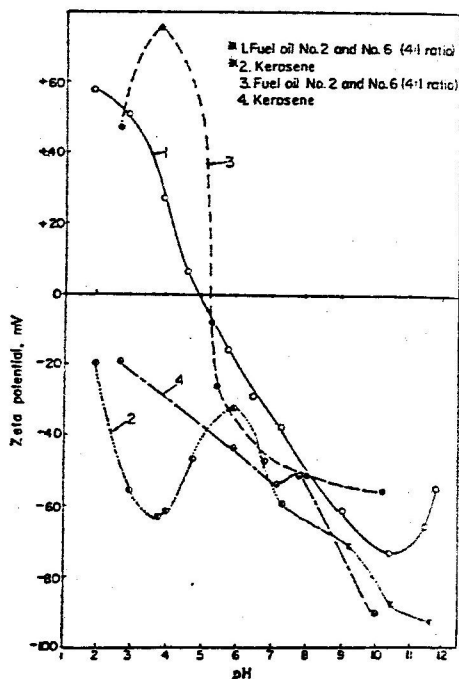
Ponieważ również ziarna węgla o niskim stopniu uwęglenia przyjmują w szerokim zakresie pH ujemny ładunek elektryczny [41], zastosowanie do ich flotacji olejów ciężkich wydaje się być w pełni uzasadnione.

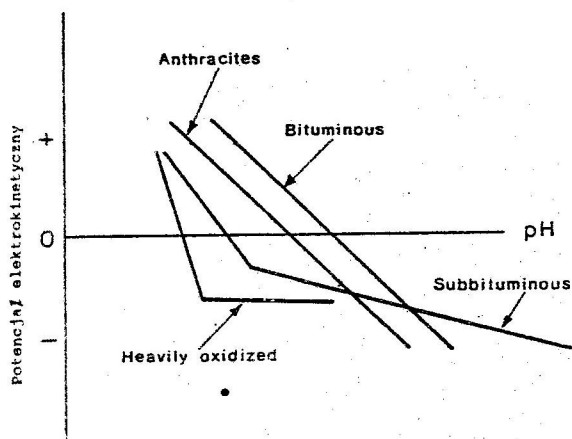
Osobnym zagadnieniem we flotacji węgla gazowych i energetycznych jest rola jaką w tym procesie prawdopodobnie odgrywają kwasy huminowe.

Varar i Leja [42] zaobserwowali, że utlenione węgle, które są trudno flotowalne, powodują intensywne żółto-brązowe zabarwienie pulpy flotacyjnej. Równocześnie jedna z metod zaproponowana do określania stopnia utlenienia powierzchni węgla polega

Rys. 11. Potencjał elektrokinetyczny kropelek nafty i oleju opałowego Nr 2 i Nr 6 (stosunek 4 do 1) w roztworach wodnych o różnym pH. Krzywe (*) pochodzą z pracy Wena i Suna [40]

Fig. 11. Electrokinetic potential of kerosene and fuel oil No. 2 and No. 6 (4:1 ratio) in aqueous solution at different pH. Curves (*) after Wen and Sun [40]





Rys. 12. Wpływ pH na potencjał elektrokinetyczny różnych węgli [41]

Fig. 12. Effect of pH on electrokinetic potential of different coals [41]

na gotowaniu próbki węgla w 1 n roztworze NaOH i określeniu kolorymetrycznie intensywności zabarwienia roztworu [43]. Powstaje zatem natychmiast pytanie: o co tu właściwie chodzi.

Jensen ze współpracownikami [44] przeprowadzili intensywne badania nad utlenianiem węgla. Ich doświadczenia wykazały, że dwa procesy zachodzą równocześnie w trakcie utleniania węgla; jeden jest odpowiedzialny za "zakwaszanie" powierzchni (wzrost zawartości grup karboksylowych i fenolowych), a drugi powoduje degradację struktury węgla, ten drugi proces prowadzi do wzrostu zawartości kwasów huminowych, które mogą być ekstrahowane z węgla w środowisku alkalicznym.

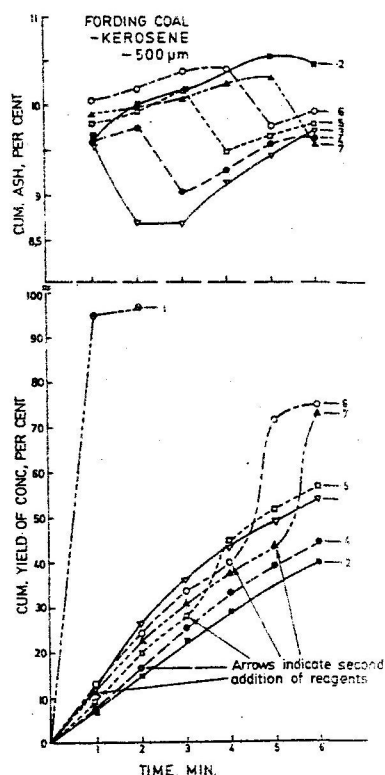
Kwasy huminowe są wysoce reaktywnymi anionowymi polielektrolitami o masie cząsteczkowej dochodzącej do 10.000. Tworzą one kompleksy z kationami metali i amino-krzemianami.

W naszych modelowych doświadczeniach z grafitem wykazaliśmy, że kwasy huminowe adsorbują się na graficie i już przy bardzo małych stężeniach w roztworze (kilka ppm) całkowicie hydrofilizują jego powierzchnię [45]. Nasze doświadczenia nad wpływem kwasów huminowych na flotację węgla, które zresztą są prowadzone nadal, przyniosły bardzo zaskakujące wyniki.

Na rys. 13 przedstawiono wpływ kwasów huminowych na flotację łatwo flotującego węgla koksowego [46]. W doświadczeniach tych zastosowano naftę emulgowaną mechanicznie przed flotacją i MIBC (spieniacz). Jak widać, użyty w doświadczeniach węgiel flotuje w tych warunkach doskonale (krzywa 1). Wprowadzenie najpierw soli sodowej kwasów huminowych (2.5 kg/t) depresuje flotację wyraźnie (krzywa 2). Jednakże w doświadczeniach, w których najpierw dodano kwasy huminowe, minutę później pierwszą porcję kolektora i spieniacza (brak poprawy flotacji), a kilka minut póź-

rys. 13. Wpływ kwasów huminowych (2.5 kg/t) na flotację węgla koksującego. Krzywa 1 - 900 g/t nafty + 100 g/t MIBC; krzywa 2 - 2.5 kg/t kwasów huminowych, po 1 minucie, 900 g/t nafty i 100 g/t MIBC; krzywa 3 - jak 2 + dodatkowo 300 g/t nafty i 100 g/t MIBC. Strzałki na rysunku pokazują czas po którym wprowadzano drugą porcję kolektora i spieniacza [46].

FIGURE 13. Flotation of the -500 μ m Fording Coal with the stage addition of reagents: first humic acid was introduced (2.5 kg/t) and 1 minute later 900 g/t kerosene and 100 g/t MIBC. The second dose of reagents consisted of 300 g/t kerosene and 100 g/t MIBC. Arrows indicate addition of the second dose of reagents. (1) Flotation with 900 g/t kerosene and 100 g/t MIBC; no humic acid; (2) The first dose of the reagents was added: 1 minute after humic acid; no second dose. The second dose of the reagents was added: 1 minute after flotation with the first dose (curve 3); after 2 minutes of flotation with the first dose (curve 4); after 3 minutes flotation with the first dose (curve 5); after 4 minutes of flotation with the first dose (curve 6); after 5 minutes of flotation with the first dose (curve 7). [46]



niej drugą porcję zbieracza i spieniacza, to obserwowano gwałtowną poprawę flotacji przy znacznie lepszej selektywności.

Obserwacje te wykorzystano w doświadczeniach flotacyjnych z trudno flotującym węglem, w których założono, że kwasy huminowe są już obecne na powierzchni takiego węgla jako produkty utlenienia. Flotacja umiarkowanie utlenionych węgli prowadzona z dwukrotnym dozowaniem kolektora i spieniacza dała dobre wyniki co potwierdza poprzednie obserwacje.

Opisane tu doświadczenia wykazały także, że zwilżalność węgla określana poprzez pomiar kąta zwilżania na granicy węgiel/woda/nafta gwałtownie rośnie w obecności kwasów huminowych, co uniemożliwia przytwierdzenie się kropelek nafty do węgla w takich warunkach. Obecność promotora odwraca niekorzystny (hydrofilizujący) wpływ kwasów huminowych na powierzchnię węgla [47].

We wcześniejszych pracach różni autorzy badali wpływ produktów utleniania węgla na flotowalność węgla. Prace te koncentrowały się głównie na badaniu wpływu wielowartościowych jonów i kompleksów na flotowalność węgla [48]. Nasze prace, które obecnie prowadzimy nadal, pokazują, że substancje organiczne rozpuszczalne w wodzie tworzone w trakcie

utleniania węgla mogą mieć nawet znacznie większy wpływ na flotowalność węgla niż dotychczas badane nieorganiczne produkty utleniania.

Odsiarczanie węgla

Odsiarczanie węgla metodami fizycznymi sprowadza się do wydzielenia pirytu, który jest głównym źródłem siarki w większości węgli.

Powszechnie znany jest fakt, że flotacja nie jest skutecznym sposobem usuwania pirytu z węgla, podczas gdy skutecznie oddziela od węgla inne nieorganiczne zanieczyszczenie.

Własności pirytu jako pospolitego składnika prawie wszystkich rud siarczkowych są dobrze poznane, znane są również jego własności flotacyjne. Zachowanie się pirytu węglowego, który wydaje się posiadać dobre naturalne własności flotacyjne, jest więc tym bardziej zaskakujące [48]. Wiele ostatnio publikowanych prac jest poświęconych zagadnieniom własności pirytów węglowych w porównaniu do pirytów rudnych.

Uważa się powszechnie, że najlepszą metodą flotacyjnego wydzielenia pirytu z węgla jest proces dwustopniowy, w którym po pierwszym tradycyjnym stadium, produkt pianowy zawierający głównie węgiel, a także piryt, jest następnie mieszany z dextryną, która depresuje hydrofobowy węgiel, podczas gdy piryt jest flotowany przy pomocy małej ilości ksantogenu. Ostateczny produkt jest zatem otrzymywany jako odpad z drugiego stadium flotacji [49-53].

Rastogi i Aplan [54] utrzymują, że istnieją bardzo duże różnice kinetyczne w prędkości flotacji ziarn węgla i pirytu i zalecają flotację odsiarczającą prowadzić przy niskim stopniu napowietrzenia mętów, niskim zużyciu spieniacza i niskiej prędkości obrotowej wirnika maszyny flotacyjnej. Nasze własne prace wydają się wskazywać, że w wielu przypadkach mała efektywność rozdziału wynika z niedostatecznego uwolnienia ziarn pirytu. W przypadku węgla ze wschodniej prowincji Kanady, ziarna pirytu mogą być niezwykle małe i tylko mielenie węgla do uziarnienia poniżej $38\ \mu\text{m}$ zapewnia uwolnienie wystarczające dla efektywnej separacji [1]. Niektórzy badacze utrzymują, że dla tych węgla wystarczające uwolnienie następuje tylko wtedy gdy średnia wielkość ziarn mielonego węgla nie przekracza $5\ \mu\text{m}$ [55].

W roku 1973 Capes ze współpracownikami odkryli, że mieszanie drobno mielonego zasiarzonego węgla z zawiesiną zawierającą bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* prowadzi do depresji pirytu w procesie aglomeracji olejowej. Postulowali oni, że proces polega na hydrofilizacji powierzchni pirytu przez bakterie. Wstępne mieszanie pulpy węglowej z zawiesiną zawierającą bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* poprzedzające doświadczenie flotacji było następnie opisane przez Dogana [57]. Dalsze

szczególności tej obiecującej metody można znaleźć w ostatniej publikacji Capesa [55]. Najbliższy numer Coal Preparation przyniesie dwie nowe publikacje na ten interesujący temat.

Głównym wnioskiem tego rozdziału jest to, że ze względu na jeszcze nie rozwiązane problemy flotacji odsiarczającej, na obecnym etapie najpewniejsze jest projektowanie zintegrowanego schematu technologicznego, w którym flotacja i metody grawitacyjne hydrocyklony, spirale i stoły koncentracyjne współpracują ze sobą w tym samym obiegu [58].

AGLOMERACJA OLEJOWA

Aglomeracja olejowa, znana również jako "aglomeracja sferyczna", jest procesem, w którym tak samo jak we flotacji wykorzystuje się różnice w zwilżalności pomiędzy hydrofobowymi ziarnami węgla i hydrofilnymi ziarnami skały płonnej i wywodzi się w prosty sposób ze znanych już od dawna procesów "Trent" i "Conventol".

- Proces ten ma kilka dodatknych cech w stosunku do flotacji węgla;
- nie posiada dolnej granicy wielkości ziarn (flotacja ziarn najdrobniejszych jest bardzo problematyczna)
 - prowadzona z większą ilością aglomerującego oleju, nie wymaga dodatkowego etapu odwadniania końcowego produktu (filtracja koncentratu flotacyjnego jest niezbędnym ogniwem procesu technologicznego).

Aglomeracja olejowa ma równocześnie jedną dużą wadę; wymaga bardzo dużych ilości oleju które przekraczają o co najmniej rząd wielkości zużycie kolektora w procesie flotacji (Tablica 2).

Tablica 2.

Procesy, w których do separacji są używane oleje nierozpuszczalne w wodzie

Metoda	Dodatek oleju	Zużycie oleju kg/t	Mieszanie	Metoda rozdziaku
Flotacja emulsyjna	Pokrycie mono molekularne	do 1	Regularne	Flotacja
Flotacja aglomeracyjna	Dziesiątki warstw cząsteczkowych	2 - 50 2 - 50	Intensywne	Flotacja
Agglomeracja olejowa	Wypełnienie przestrzeni między ziarnowych	50 - 150	Intensywne i umiarkowane	Przesiewanie
Ekstrakcja do fazy organicznej	Przewyższa kilkakrotnie objętość ciała stałego	stosunek woda:faza org. 1:1	Intensywne	Rozdział fazy wodnej od organicznej

W tym zakresie są dostępne doskonałe prace przeglądowe; intencją autora tego przeglądu nie jest dublowanie tych informacji [59-62].

Spośród różnych wariantów procesu aglomeracji olejowej najbardziej znany jest proces opracowany przez National Research Council of Canada w latach sześćdziesiątych. W procesie tym można wyróżnić dwa etapy;

- w pierwszym - zawiesina ziarn węgla jest intensywnie mieszana z lekkim olejem,
- w drugim - mikro-aglomeraty oddzielone od zawiesiny na sicie są następnie dalej peletyzowane w obrotowych bębnach z dodatkiem ciężkiego oleju.

W procesie opracowanym w Indiach, w pierwszym stadium węgiel jest kontaktowany z 2% dodatkiem oleju dieslowskiego w młynach koloidalnych a następnie jest poddawany intensywnemu mieszaniu z dodatkiem 8-12% (w stosunku do węgla) oleju ciężkiego.

W wariantcie australijskim zaproponowano emulgowanie oleju aglomeracyjnego w celu obniżenia kosztów bardzo energochłonnego mieszania.

W omawianych tu procesach stosowane są różne oleje. Zastosowanie olejów ciężkich o wyższej lepkości wymaga bardziej intensywnego (lub dłuższego) mieszania [59]. Oleje te mogą jednak zapewnić znacznie wyższy uzysk substancji palnej, jednakże przy wyższej zawartości popiołu w produkcie końcowym. Obserwacje te zgadzają się w pełni z pomiarami potencjału elektrokinetycznego kropelek oleju (rys. 11). Z tych samych powodów oleje ciężkie są lepszymi kolektorami dla flotacji węgla nisko uwęglonych.

Ciężkie oleje okazały się również dobrymi odczynnikami aglomerującymi dla węgla nisko uwęglonych [63].

Zespół Leszka Ignasiaka [64] jest również autorem niezwykle interesującej technologii aglomeracji olejowej w trakcie hydraulicznego transportu mułu węglowego. Metoda ta pozwoli na aglomerację węgla w rurociągach transportujących muły węglowe na odległości ponad tysiąca kilometrów z Alberty do portów Brwtyjskiej Kolumbii. Końcowy produkt tego procesu ma formę twardych kulek i przed załadunkiem na statki będzie na sitach odwadniany, co równocześnie stanowi ostatnią fazę wzbogacania. Warto tu również zwrócić uwagę na liczne publikacje przyносяce opis instalacji pilotowych aglomeracji olejowej przy pomocy których potwierdzono możliwość odzyskiwania węgla ze starych stawów osadowych np. [65].

Do tej samej grupy można by również zaliczyć metodę aglomeracji sflokulowanych zawiesin opracowaną przez zespół Jurka Szczyty np. [66].

SELEKTYWNA FLOKULACJA WĘGLA

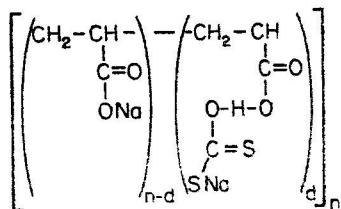
Jak wiadomo z prac Kitchenera, kluczowym zagadnieniem w procesie selektywnej flokulacji jest selektywna adsorpcja flokulanta. Największą selektywnością charakteryzują się związki organiczne, które reagują specyficznies tylko z pewnymi jonami. Przykładem mogą tu być poliksantogeniany przy pomocy których Attia i Kitchenier [67] osiągnęli selektywną separację siarczoków od skały płonnej.

Z. Blaschke [68] opisała selektywną flokulację węgla przy pomocy częściowo hydrolizowanego poliakryloamidu (flokulant) i karboksymetylocelulozy (dyspergent). Podobne wyniki otrzymał Hucko [69], również z dyspergantami nieorganicznymi, np. z sześciometafosforanem sodu. Nie stały za tymi pierwszymi udanymi eksperymentami nad selektywną flokulacją węgla nie poszły badania podstawowe, szereg pytań pozostało bez odpowiedzi i dalszy postęp w tej dziedzinie został zahamowany. Dopiero teraz obserwujemy nawrót do tej tematyki, tym razem badania te sięgają jednak głęboko do podstaw i to stwarza nadzieję na dalszy postęp.

W procesie selektywnej flokulacji węgla można wydzielić następujące etapy:

- (i) Całkowite zdyspergowanie wszystkich składników zawiesiny,
- (ii) Selektywna flokulacja węgla (teoretycznie może to być również flokulacja ziarn skały płonnej z pozostawieniem w zawiesinie ziarn węglowych),
- (iii) Odpowiednie mieszanie i separacja frakcji sflokulowanej od zdyspergowanej reszty.

Taki schemat zakłada użycie selektywnego flokulanta i dyspergantu o działaniu ogólnym. Proces selektywnej flokulacji może być jednak również prowadzony z zastosowaniem selektywnego dysperganta. Przykładem takiego wariantu jest praca Atti i Fuerstenau'a [70], w której opisali oni separację pirytu od węgla z zastosowaniem selektywnego dysperganta dla pirytu. Dyspergantem tym był zsyntetyzowany przez nich poliakrylowy kwas, do którego wprowadzono grupy ksantogenianowe (PAAx) o wzorze pokazanym na rys. 14.



Rys. 14. Selektywny dyspersant dla pirytu (PAAx) [70]

Fig. 14. Selective dispersant for pyrite (PAAx) [70]

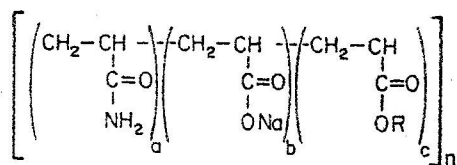
Dyspergant ten był użyty w badaniach razem z flokulantem Purifloc A-22 (siarczan polistyrenu). Doświadczenia wykazały, że PAAZ jest adsorbowany selektywnie na ziarnach pirytu i że selektywna flokulacja jest możliwa. Wyniki komplikował jednak fakt, że podczas gdy PAAZ o niskiej masie cząsteczkowej (poniżej 300.000) działał w procesie jako dyspergant, cząsteczki o masie powyżej 300.000 mają głównie działanie flokulacyjne.

Jak wiadomo, flotacja węgla wykorzystuje różnice pomiędzy własnościami hydrofobowymi ziarn węgla i własnościami hydrofilnymi skały płonnej. Rubio i Kitchener [71] pokazali, że częściowo hydrofobowe polimery, np. politlenek etylenu (PEO) który zawiera łańcuchy $\{-CH_2CH_2O-\}_n$, efektywnie flokulują ziarna hydrofobowej krzemionki (po reakcji z trójmetilosilanem) a nie flokulują krzemionki hydrofilnej.

Na tych obserwacjach oparli nowy wariant flokulacji selektywnej [72], w której odpowiednio dobrany flokulant adsorbuje się na minerale hydrofobowym. W doświadczeniach opisanych w cytowanej pracy [72] udowodnili, że minerały hydrofobowe np. z dodatkiem ksantogenianów, mogą być następnie selektywnie flokulowane politlenkiem etylenu (PEO). Ten wariant został jakby specjalnie zaprojektowany do selektywnej flokulacji węgla i jest wprost nieprawdopodobne, że Rubio i Kitchener nie włączyli do swojej pracy doświadczeń nad selektywną flokulacją węgla lub innych hydrofobowych minerałów.

Kamieński ze współpracownikami [73] opisali flokulację węgla z zastosowaniem politlenku etylenu. Gochin, Lekili i Shergold [74] udowodnili, że politlenek etylenu adsorbuje się na antracycie głównie dzięki hydrofobowym oddziaływaniom pomiędzy grupami $-CH_2-$ i powierzchnią węgla.

Grupa "hydrofobowych" flokulantów uległa ostatnio znacznemu poszerzeniu. Brookes ze współpracownikami [75] w celu zwiększenia specyficzności flokulanta w stosunku do węgla, wprowadził do niejonowego poliakryloamidu grupy krezylowe. Attia [76] opisał flokulanty o ogólnym wzorze pokazanym na rys. 15.



R = Methyl ($-CH_3$);

2-Ethylhexyl ($-\text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$)
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$

Rys. 15. Struktura częściowo hydrofobowych polimerów badanych w pracy Atti [76].

Fig. 15. Structure of Partially Hydrophobic Flocculants Series F1029 Copolymers (DKS Company). The proportions of the various units are as follows; (a) Acrylamide = 55.85%; (b) Sodium Acrylate = 30-15%; (c) Hydrophobic Units R = 10-40% [76].

Doświadczenia z użyciem takich flokulantów, w których przy odpowiednim stężeniu dyspergenta depresowano skałę płoną i flokulowano ziarna węglowe, dały bardzo obiecujące wyniki. Praca Littlefaira i Lowe'a [77] przynosi kolejne ciekawe informacje.

Jak wiadomo polimer, który zawiera tylko hydrofobowe człony nie jest w wodzie rozpuszczalny. Littlefair i Lowe dyskutują różne sposoby wprowadzenia takiego polimeru do wody:

- (i) Polimer może być rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym a następnie może być zemulgowany w wodzie.
- (ii) Polimer może być rozpuszczony w wodnym roztworze związku powierzchniowo czynnego, który adsorbuje się na polimerze i tworzy z nim rozpuszczalne kompleksy.
- (iii) Polimer może być zsyntetyzowany przez polimeryzację emulsyjną, która prowadzi do otrzymania koloidalnej zawiesiny polimeru. Zawiesina taka może być następnie użyta jako flokulant.

Ten ostatni wariant był badany w dyskutowanej pracy. Polimer otrzymany był przez polimeryzację emulsyjną styrenu w wodzie w obecności pewnej ilości olejanu potasu i nadsiarczuanu potasu (katalizator) w temp. 60°C.

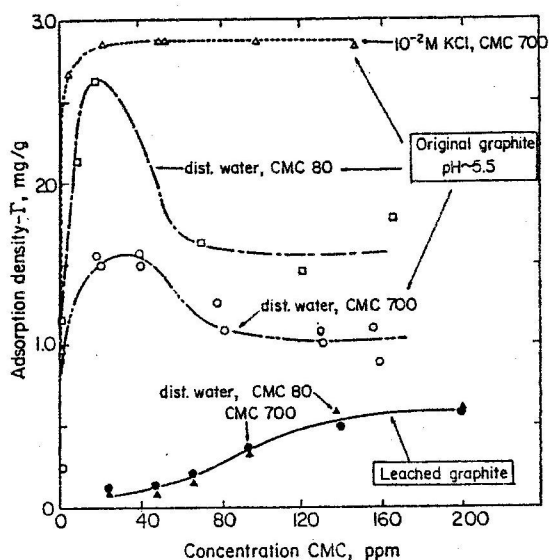
Badania selektywnej flokulacji były prowadzone na syntetycznej mieszaninie węgla i łupku (zawartość popiołu 47%). Wstępne doświadczenia wykazały, że polistyren dobrze flokulował zawiesinę węglową i nie wykazywał żadnej tendencji do flokulowania łupku. Autorzy przebadali różne dysperganty, calgon dawał dobre wyniki. Interesujące jest, że zwiększenie ilości flokulanta aż do 5 kg/t obniżało zawartość popiołu w produktach flokulacji do około 17%; maksymalne uzyski substancji palnej (ponad 90%) otrzymano przy 2 kg/t flokulanta. Zawartość części stałych w nadawie była ważnym czynnikiem i nie powinna przekraczać 2%, a optymalne pH leży w zakresie od 5 do 8.

Dyskutowane tu prace otwierają zupełnie nowe możliwości i jeszcze raz udowadniają, że przy stopniu rozwoju, do którego dzisiaj doszliśmy, dalszy postęp jest całkowicie uzależniony od badań podstawowych. Autorzy ma tu jednak na myśli nie prace teoretyczne "na chwałę Bogu", ale prace podstawowe prowadzone pod kątem określonych technologii. To oczywiście wymaga posiadania technologów o dość szerokim zasobie wiedzy teoretycznej, którzy umieli by sformułować swoje potrzeby w stosunku do badań podstawowych.

Na zakończenie tych uwag nad flokulacją selektywną warto tu również zwrócić uwagę, że w tym zakresie tak samo ważne są badania nad czynnikami dyspergującymi. Coraz więcej jest dowodów na to, że dobre dysperganty są polimerami (dotyczy to również związków nieorganicznych, takich jak np. szkło wodne), które stabilizują układ sterycznie. Oczy-

wiście ich masa cząsteczkowa jest niższa niż flokulantów.

Nasze ostatnio prowadzone badania nad adsorpcją karboksymetylocelulozy na graficie (model ciała hydrofobowego), przyniosły całkiem zaskakujące wyniki (rys. 16).



Rys. 16. Izotermy adsorpcji karboksymetylocelulozy na graficie cejlońskim oraz na takim samym graficie po żugowaniu w roztworze HCl [78]. pH = 5.5 ± 0.5 , temp. 25°C ; CMC 80 - karboksymetyloceluloza, masa cząsteczkowa 80.000 CMC 700 - karboksymetyloceluloza, masa cząsteczkowa 700.000.

Fig. 16. Adsorption isotherms (pH 5.5 ± 0.5 , 25°C) of CMC on original and leached graphite samples [78].

Okazało się, że adsorpcja karboksymetylocelulozy zachodzi na powierzchni hydrofobowego grafitu poprzez centra adsorpcyjne, którymi są jony Fe, Mg i Ca. Usunięcie tych śladów zanieczyszczeń przez żugowanie grafitu w roztworze HCl obniża gwałtownie adsorpcję i co ważniejsze, zmienia całkowicie kształt izotermy adsorpcji. Doświadczenia flotacyjne prowadzone w analogicznych warunkach potwierdziły tylko znikomy wpływ karboksymetylocelulozy na flotowalność żugowanego grafitu, podczas gdy naturalny grafit cejloński depresowany był bardzo łatwo.

Część II obejmująca pozostałe procesy (Rys. 2), zostanie przygotowana na seminarium w roku 1988.

PODZIEKOWOWANIA

Praca ta została napisana w krótkich przerwach pomiędzy licznymi konferencjami naukowymi i tylko dzięki nieustannemu przypominaniu mi przez Moją Małżonkę, Barbarę, o "naszym seminarium". Ostateczny tekst referatu został napisany na komputerze przez mojego syna, Kornela.

LITERATURA

1. J.S. Laskowski, M. Bustin, K.S. Moon i L.L. Sirois, Desulfurizing flotation of Eastern Canadian coal. "Processing and Utilization of High Sulfur Coals" (Y.A. Attia, edytor), Elsevier, 1985, str. 267-285.
2. A.C. Cook, What are we trying to separate?, *Separation Sci.*, 16, 1545 (1981).
3. D.V. Keller.. The separation of mineral matter from Pittsburgh coal by wet milling.. Chemistry of Mineral Matter and Ash in Coal.. Am. Chem. Soc. vol. 29. No 4. 1984 str. 326-336.
4. J.S. Laskowski i A.D. Walters, Coal preparation, "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Academic Press, 1987, vol. 3, str. 37-61.
5. J.S. Laskowski i J.A. Kitchener, The hydrophobic-hydrophilic transition on silica, *J. Coll. Interf. Sci.*, 29, 671 (1969).
6. J.S. Laskowski, Interfacial chemistry of mineral processing separations, "Surface and Colloid Science" (E. Matijevic, edytor), Plenum Press, 1982, vol. 12, str. 315-357.
7. J.S. Laskowski, A. Łuszczkiewicz i J. Malewski, "Przerobka kopalin", Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1977, str. 146-151.
8. J. Rosenbaum, D.W. Fuerstenau i J.S. Laskowski, Effect of surface functional groups on the flotation of coal, *Colloids and Surfaces*, 8, 153 (1983).
9. J.S. Laskowski, The relationship between floatability and hydrophobicity, "Advances in Mineral Processing" (P. Somasundaran, edytor), AIME, 1986, str. 189-208.
10. J.S. Laskowski, Surface properties of coals, 55th Colloid and Surface Science Symposium, Case Western Reserve University, Cleveland, June 1981.
11. E.I. Vargha-Butler, M. Kashi, H.A. Hamza i A.W. Neumann, Direct contact angle measurements on polished sections of coal, *Coal Preparation*, 3, 53 (1986).
12. J.A. Gutierrez-Rodriguez, R.J. Puncel i F.F. Aplan, Estimating the hydrophobicity of coal, *Colloids and Surfaces*, 12, 1 (1984).
13. D.W. Fuerstenau, G.C.C. Yang i J.S. Laskowski, Oxidation phenomena in coal flotation. Part I. *Coal Preparation*, 4, No. 3-4 (1987). W druku.

14. P.L. Walker, E.E. Petersen i C.C. Wright, **Industrial and Engineering Chemistry**, **44**, 2389 (1952).
15. S. Garshwa, S. Contreras i J. Goldfarb, **Colloid and Polymer Sci.**, **256**, 241 (1978).
16. W.A. Zisman, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, " **Contact Angle, Wettability and Adhesion**", ACS Advances in Chem. Series, Washington, D.C., vol. 43 (1964), str. 1-51.
17. A. Ihnatowicz, **Biuletyn Głównego Instytut Górnictwa**, Katowice, 1952, No. 125.
18. H.N.S. Schafer, Carboxyl groups and ion exchange of low rank coals, **Fuel**, **49**, 197, 271 (1970).
19. F. Dedek, Some new evaluation methods of the coal floatability, **Transactions of the Institute of Geology and Geotechnics**, Praha, 1961, No. 4, str. 116-129.
20. D.T. Hornsby i J. Leja, Critical surface tension and the selective separation of inherently hydrophobic solids. **Colloids and Surfaces**, **1**, 425 (1980); **7**, 339 (1983).
21. D.T. Hornsby i J. Leja, A technique for evaluating floatability of coal fines using methanol solutions, **Coal Preparation**, **1**, 1 (1984).
22. J.S. Laskowski, Surface chemistry aspects of fine coal beneficiation. **First Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology**, Rio de Janeiro, 1982, vol. 1, str. 59-69.
23. A.C. Partridge i G.W. Smith, Small-sample flotation testing: a new cell, **Trans. IMM, Sec. C**, **80**, C199 (1971).
24. J.S. Laskowski, Flotation of difficult-to-float coals. **10th Int. Coal Preparation Congress**, Edmonton, 1986.
25. V.I. Klassen, **Flotacja węgla**, Wyd. Śląsk, Katowice 1966.
26. D.W. Fuerstenau i Pradip, Adsorption of frothers at coal/water interface, **Colloids and Surfaces**, **4**, 229 (1982).
27. J.D. Miller, C.L. Lin i S.S. Chang, MIBC adsorption at the coal/water interface, **Colloids and Interfaces**, **7**, 351 (1983).
28. S.C. Sun, L.Y. Tu i E. Ackerman, Mineral flotation with ultrasonically emulsified collecting reagents, **Mining Engng.**, **7**, 656 (1955).
29. V.I. Melik-Gaykazian, I.N. Plaksin i V.V. Voronchikhina, **Doklady Akad. Nauk ZSRR**, **173**, 883 (1967).
30. A.R. Burkin i A.B. Soane, Flotation using insoluble liquids, adsorption and spreading processes, **3rd Congress of Surface Activity**, Cologne, 1960, vol. 4, 430.

31. J.S. Laskowski i J.D. Miller, New reagents in coal flotation, **Reagents in the Minerals Industry** (J. Michael i R. Oblatt, edytorzy), Institution of Mining and Metallurgy, London, 1984, str. 145-154.
32. J.A. Beardsley, Chemicals boosts prep plant coal recovery, **Coal Min. Processing**, July 1978, str. 63-4.
33. **Patent Polski 104.569/1977.**
34. J. Sablik, The grade of metamorphism of Polish coals and their natural and activated floatability, **Int. J. Mineral Processing**, 9, 245 (1982).
35. K.H. Nimerick, Characterization of coals responding to froth conditioning. **SME-AIME Fall Meeting**, Honolulu, 1982; Paper 82-377.
36. **U.S. Patent 4.211.642/1980.**
37. R. O. Keys, Improvement in coal recovery through coarse coal flotation. **1st Annual Coal Preparation Conference**, Lexington, March 1984.
38. M.J. Scanlon, P.V. Avotins, S.D.S. Wang and P. Strydom, **World Coal**, Feb. 1983, 54.
39. N.T. Moxon i R. Keast-Jones, The effect of collector emulsification using non-ionic surfactants on the flotation of coarse coal particles. **Int. J. Mineral Processing**, 18, 21 (1986).
40. W.W. Wen i S.C. Sun, An electrokinetic study on the amine flotation of oxidized coal, **Separation Sci.**, 16, 1491 (1981).
41. J.S. Laskowski i G.D. Parfitt, Electrokinetics of coal/water suspensions, **Interfacial Phenomena in Coal Technology** (G.D. Botsaris i Y. Glazman, edytorzy), Marcel Dekker; w druku.
42. B. Yasar i J. Leja, Flotation of weathered coal fines from USA and Western Canada, **9th Int. Coal Preparation Congress**, New Delhi, 1982; Paper C-5.
43. D.E. Lowenhaupt i R.J. Gray, The alkali-extraction test as a reliable method of detecting oxidized metallurgical coal, **Int. J. Coal Geol.**, 1, 63 (1980).
44. E.J. Jensen, N. Melnyk, J.C. Wood i N. Berkowitz, w **"Coal Science"**, Adv. Chem. Series, Washington D.C., 1966, vol. 55, str. 621-642.
45. K. Wong i J.S. Laskowski, Effect of humic acids on the properties of graphite aqueous suspensions, **Colloids and Surfaces**, 12, 319 (1984).
46. J.S. Laskowski, L.L. Sirois and K.S. Moon, Effect of humic acids on coal flotation. Part I. **Coal Preparation**, 3, 133 (1986).

47. Q. Liu i J.S. Laskowski, Coal flotation promoters and their mechanism of action, **191st American Chemical Society Meeting**, New York, April 1986.
48. S.R. Taylor, K.J. Miller i A.W. Deurbrouck, Surface chemical problems in coal flotation, **Chemistry and Physics of Coal Utilization - 1980**, American Institute of Physics, New York, 1981, str. 344-356.
49. K.J. Miller i A.F. Baker, **Tech. Progr. Rep. U.S. Bureau of Mines**, 51, 7 (1972).
50. K.J. Miller, **U.S. Bureau of Mines Rep. Invest.**, 7822 (1973).
51. H.H. Huang, J.V. Calara, D.L. Bauer i J.D. Miller, Adsorption reactions in the depression of coal by organic colloids, **Recent Developments in Separation Science**, CRC Press, Florida, 1978, vol. 4, str. 115-133.
52. K.J. Miller i A.W. Deurbrouck, Froth flotation to desulfurize coal, **Physical Cleaning of Coal** (Y.A. Liu, edytor), Marcel Dekker, New York, 1982, str. 255-291.
53. J.D. Miller i C.L. Lin, Characterization of pyrite in products from the reverse flotation of coal, **Coal Preparation**, 2, 243 (1986).
54. R.C. Rastogi i F.F. Aplan, Coal flotation as a rate process, **Minerals and Metallurgical Processing**, August 1985, 137.
55. B.J. Butler, A.G. Kempton, R.D. Coleman i C.E. Capes, The effect of particle size and pH on the removal of pyrite from coal by conditioning with bacteria followed by oil agglomeration, **Hydrometallurgy**, 15, 325 (1986).
56. C.E. Capes, A.E. McIlhinney, A.F. Siriani i I.E. Puddington, Bacterial oxidation in upgrading pyritic coals, **CIM Bull.**, 66, 88 (1973).
57. M.Z. Dogan, G. Ozbayoglu, C. Hicyilmaz, M. Sarikaya i G. Ozengiz, Bacterial leaching versus bacterial conditioning and flotation in desulphurization of coal, **15th Int. Mineral Processing Congress**, Cannes, 1985, vol. 2, str. 304-313.
58. F.G. Miller, J.M. Podgursky i R.M. Aikman, Study of the mechanism of coal flotation and its role in a system for processing fine coal, **Trans. SME/AIME**, 238, 276 (1967).
59. C.E. Capes i R.J. Germain, Selective oil agglomeration in fine coal beneficiation, **Physical Cleaning of Coal** (Y.A. Liu edytor), Marcel Dekker, 1984, str. 293-351.
60. C.E. Capes, Size enlargement methods and equipment, **Handbook of Powder Science and Technology**, (M.E. Fayed i L. Otten, edytorzy), Van Nostrand-Reinhold, New York, 1984, rozdzial 7.

61. C.E. Capes, *Particle Size Enlargement*, Elsevier, 1980.
62. V.P. Mehrota, K.V.S. Sastry i E.W. Morsey, Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals, *Int. J. Mineral Processing*, 11, 175 (1983).
63. W. Pawlak, A. Turak i L. Ignasiak, Selective agglomeration of low rank bituminous and subbituminous cretaceous coals, *Proc. 4th Int. Symp. on Agglomeration*, (C.E. Capes, edytor), Toronto, 1985, str. 907-916.
64. J. Janiak, W. Pawlak, K. Szymocha i L. Ignasiak, Selective agglomeration during pipelining of slurries, *Coal Preparation*, 1, 155 (1985).
65. S.K. Nicol, Oil agglomeration for fine coal refuse treatment, *World Coal*, August 1979, 14.
66. J. Szczypa, R. Szprycha i W. Janusz, Agglomeration of flocculated fines - a competitive method for coal slimes dewatering, *Coal Preparation*, 1, 251 (1985).
67. Y.A. Attia i J.A. Kitchener, Development of complexing polymers for the selective flocculation of copper minerals, *Proc. 11th Int. Mineral Processing Congress*, 1975, str. 1233-48.
68. Z. Blaschke, Beneficiation of coal fines by selective flocculation, *7th Int. Coal Preparation Congress*, Sydney, 1976; paper F-2.
69. R. Hucko, Beneficiation of coal by selective flocculation. A Laboratory study, *U.S. Bureau of Mines Rep. Invest.* 8234 (1977).
70. Y.A. Attia i D.W. Fuerstenau, Feasibility of cleaning high sulfur coal fines by selective flocculation, *14th Int. Mineral Processing Congress*, Toronto, 1982; paper VII-4.
71. J. Rubio i J.A. Kitchener, The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica, *J. Coll. Interf. Sci.*, 57, 132 (1976).
72. J. Rubio i J.A. Kitchener, New basis for selective flocculation of mineral slimes, *Trans. IMM, Sec. C.*, 86, C97 (1977).
73. V.S. Kamiński, M.S. Sokolova i I.I. Safronowa, Mechanism of flocculation of carbon particles with polyoxyethylene, *Khim. Tverd. Topl.*, 4, 46 (1976).
74. R.J. Gochin, M. Lekili i H.L. Shergold, The mechanism of flocculation of coal particles by polyethyleneoxide, *Coal Preparation*, 2, 19 (1985).