

A38097

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

Physicochemical Problems of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

D2.12

ZESZYT/NO.

31

1997

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
31/1997

Instructions for preparation of manuscripts

It is recommended that the following guidelines be followed by the authors of the manuscripts:

- Original papers dealing with the principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal which appears once a year.
- The manuscript should be sent to the Editor for reviewing before February 15 each year.
- The manuscript can be written either in Polish or in English. For publishing in other languages the approval of the editor is necessary.
- Contributors whose first language is not the language of the manuscript are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.
- The manuscript should not exceed 10 pages.
- Two copies of the manuscript along with an electronic copy on a floppy disc should be submitted for publication before April 15.
- There is a 30 USD fee for printing the paper. No fee is required for the authors participating in the Annual Symposium on Physicochemical Problems on Mineral Processing.
- Manuscripts and all correspondence regarding the symposium and journal should be sent to the Editor.

Address of the Editorial Office

Technical University of Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
Pl. Teatralny 2, Wrocław, Poland
Phone: 44 12 01, 44 12 02
Fax: 448123, telex: 0712254 pwr.pl
E-mail: andrew@lms.ig.pwr.wroc.pl
jd@lms.ig.pwr.wroc.pl
http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference/conf_uk.html

Orders from abroad can be placed with
Ars Polona, Krakowskie Przedmieście 7, 00-950 Warszawa
Bank account number: Bank Handlowy SA, Warszawa 201061-0071-0000

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
31/1997

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
zeszyt 31, 1997

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 31, 1997



Wrocław 1997

Wydanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych

Redaktorzy naukowci

Jan Drzymała, Andrzej Łuszczkiewicz

Rada Redakcyjna

Zofia Blaschke, Witold Charewicz, Janusz Girczys, Jerzy Iskra,
Andrzej Krysztafkiewicz, Janusz Laskowski, Janusz Lekki, Paweł Nowak,
Andrzej Pomianowski (przewodniczący),
Sławomir Sobieraj, Jerzy Szczypa, Kazimierz Sztaba

Opracowanie redakcyjne

Hanna Basarowa

Korekta

Zofia Jasina

Streszczenia prac publikowanych w *Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii* ukazują się
w *Chemical Abstracts*, *Metals Abstracts*, *Реферативный Журнал* oraz w innych
wydawnictwach abstraktuujących

The papers published in *Physicochemical Problems of Mineral Processing* are abstracted
in *Chemical Abstracts*, *Metals Abstracts*, *Реферативный Журнал* and other sources

Adres Redakcji

Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej

Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

tel. 441201, 441202, fax: 448123, telex: 0712254 pwr.pl

E-mail: andrew@lms.ig.pwr.wroc.pl; jd@lms.ig.pwr.wroc.pl

http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference/conf_uk.html

Siedziba Redakcji

Budynek Wydziału Górniczego Politechniki Wrocławskiej, pl. Teatralny 2, 50-051 Wrocław

ISSN 0137-1282

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ, WYBRZEZE WYSPIANSKIEGO 27, 50-370 WROCLAW

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 571/97

SPIS TREŚCI

E. A. Abdel-Aal, M. M. Rashad, <i>Hydrometallurgical processing of Egyptian magnesite ore with nitric acid</i>	7
N. A. Abdel-Khalek, A. M. A. Omar, Y. Barakat, <i>Flotation of Egyptian petroleum coke using 4-phenyl dodecyl benzene</i>	19
Y. M. Z. Ahmed, M. H. Khedr, O. A. Mohamed, M. E. H. Shalabi, <i>The role of calcium hydroxide in the production of iron oxide (mill scale) pellets</i>	31
A. M. Amer, I. A. Ibrahim, <i>Bacterial leaching of complex sulphide ore from Akarem area, Egypt</i>	43
T. Chmielewski, J. Wódka, <i>Odzyskiwanie srebra i miedzi z odpadowego żużla srebronośnego na drodze ługowania amoniakalnego</i>	51
M. C. Costa, <i>Hydrometallurgy of gold: new perspectives and treatment of refractory sulphide ores</i>	63
Ю. Деревянкин, Н. Иванова, <i>Исследование возможности попутного извлечения концентрата тяжелых минералов, содержащего золото из песчано-гравийных материалов</i>	73
L. Domka, <i>Porównanie właściwości fizykochemicznych kred naturalnych z polskich złóż i ich znaczenie w przetwórstwie elastomerów</i>	83
T. Gluba, A. Obraniak, <i>Badania granulacji drobnoziarnistej kredy o różnym składzie ziarnowym</i>	89
A. Güney, S. Atak, <i>Separation of chromite from olivine by anionic collectors</i>	99
J. Guśpiel, <i>Próba wykorzystania modelu roztworzenia polikrystalicznego ZnO do opisu procesu roztworzenia MgO w wodnych roztworach H₂SO₄</i>	107
M. A. Wójcik, T. Gajda, J. Plewa, H. Altenburg, A. Luttermann, V. Figusch, M. Haviar, <i>Effect of selected parameters on grinding process of alumina in the rotary-vibration mill</i>	115
W. Janusz, <i>Wyznaczenie parametrów podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz ZrO₂-wodny roztwór NaCl metodą optymalizacji numerycznej</i>	125
A. Jarosiński, C. Ostrowski, <i>Effect of Portland cement on strength development of Phosphoanhydrite-Pozzolana cement</i>	137
B. Kołodziej, Z. Adamski, <i>Ługowanie metali szlachetnych zawartych w rudach z zastosowaniem tiomocznika</i>	145
Z. Kowalski, <i>Methods of utilisation of waste calcium fluoride slurry</i>	157
A. Krysztafkiewicz, B. Rager, T. Jesionowski, <i>Otrzymywanie barwnych krzemianów – pigmentów o dużym stopniu rozdrobnienia</i>	165
J. J. Lekki, <i>Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenianowej minerałów siarczkowych</i>	175
A. Łuszczkiewicz, A. Muszer, <i>Złoto w odpadach górniczych z okolic Złotego Stoku</i>	197
J. D. Miller, J. Hupka, D. Halbe, J. Nalaskowski, N. Liu, <i>Recovery of fossil resin from coal fines</i>	211
M. Niewiadomski, J. Hupka, R. Bokotko, J. D. Miller, <i>Flotation of fine coke particles from fly ash</i>	221
G. Özbayoglu, <i>Correlation of natural hydrophobicity of coal with its petrographic composition</i>	229
J. Sablik, <i>Flotowalność mułów węglowych jako funkcja krytycznej energii powierzchniowej zwilżania węgla</i>	235
T. Sudół, T. Farbiszewska, J. Farbiszewska-Bajer, <i>Mechanizm przemian chemicznych w procesie biodegradacji substancji tłuszczowych</i>	241
R. Tomanec, S. Popov, D. Vučinič, P. Lazič, <i>Vermiculite from Kopaonik (Yugoslavia). Characterization and Processing</i>	247
P. Wodziński, <i>O prawdopodobieństwie odsiewu</i>	255
A. Yehia, S. S. Ibrahim, <i>Recycling of silica dust – byproducts for Si-semiconductor industry</i>	267

E.A. ABDEL-AAL*, M.M. RASHAD*

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF EGYPTIAN MAGNESITE ORE WITH NITRIC ACID

Egyptian magnesite ore (43.32% MgO) from the Eastern Desert was leached with aqueous nitric acid and the following optimum conditions of leaching were determined: ore particle size 100% –0.5 mm, temperature 50 °C, leaching time 30 min, HNO₃ to MgO molar ratio 1.05, and liquid/solid ratio of 2.8:1.0 ml/g. These conditions lead to recovery of 96.2% MgO. Resultant liquor was first treated with stoichiometric amount of sulfuric acid in order to precipitate calcium ions and then was neutralized with MgO. Purified magnesium nitrate solution was evaporated and magnesium nitrate crystals of 99.7% purity were obtained. Block flowsheet of this process was proposed.

INTRODUCTION

Many processes have been adapted to produce magnesium nitrate from magnesites by leaching with nitric acid. Marchenko (1976) treated fine grained magnesite (–0.5 mm) with 39–55% nitric acid at 10–20% excess magnesite powder. The reaction time depended on the dissolution temperature, it was 10 hours for 20–30 °C, but at 79 °C, it was only 3 hours. Al and Fe nitrates were removed from 30–40% magnesium nitrate solution by hydrolysis at 170 °C for 1 hour. Najomr (1977) showed that the calcined magnesite at 700 °C for 1 hour was dissolved in 65% HNO₃ while Fe²⁺ was converted to Fe³⁺ which was insoluble in magnesium nitrate product solution. Abrosimova (1979) showed that the recovery of MgO was increased after leaching of caustic magnesite with 40–45% nitric acid in slightly over stoichiometric ratio (105–110%). Galkin (1985) separated aluminium and iron from produced magnesium nitrate solution by neutralization with excess magnesite. Kubovy (1991) showed that the optimum temperature range for reaction of magnesite ore with nitric acid was 75–95 °C. Li (1992) determined the optimum conditions of leaching of calcined magnesite with nitric acid: particle size –325 mesh, nitric acid concentration 50%, reaction temperature 40–50 °C and reaction time 20–30 minutes.

* Central Metallurgical Research and Development Institute, P.O. Box 87, Helwan, Cairo, Egypt.

In this study a sample of Egyptian magnesite was leached with aqueous nitric acid, treated with stoichiometric amount of sulfuric acid, neutralized and then filtered. Resultant filtrate was evaporated to obtain hydrated magnesium nitrate.

EXPERIMENTAL

Raw material and apparatus

A sample of magnesite from the Eastern Desert (Egypt) and 65% pure nitric acid were used. The reaction was performed in a 500 ml round bottom thermostated flask. Reaction mixture was agitated at a rate of 500 r.p.m. and then the residue was decanted using cationic flocculant (Praestol 441, trade name).

Procedure

Calculated amount of magnesite was added gradually into agitated nitric acid solution in the reaction flask. After the desired reaction time, slurry was treated with stoichiometric amount of sulfuric acid to precipitate calcium, neutralized to pH 7.0–7.5, and the solid residue impurities (silica, calcium sulphate, ferric oxide and others) were decanted by flocculation. The optimum clarification conditions were determined. The obtained solution was analyzed for MgO content and then evaporated. Resultant crystals were also analyzed for total MgO content.

Characterization of magnesite ore

Chemical, X-ray diffraction, thermal and sieve analyses of the magnesite ore were performed and the results have been published elsewhere (Abdel-Aal et al. 1994). The sample contained 43.32% of MgO and low contents of CaO, SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃. X-ray diffraction of ore indicates that its major mineral is magnesite (MgCO₃) while dolomite (CaCO₃·MgCO₃) and antigorite (3MgO·2SiO₂·2H₂O) are minor minerals.

Particle size distribution of the crushed ore as received reveals that the ore contains little (12.4%) of fine fraction (<0.5 mm). The content of MgO in different fractions are roughly similar.

RESULTS AND DISCUSSION

Leaching

Leaching is based on the decomposition of the magnesite with nitric acid according to the following equation:



Moreover, nitric acid reacts with some impurities e.g.:



The main factors affecting the leaching are: particle size, reaction temperature, reaction time, liquid/solid ratio and stoichiometric ratio of nitric acid to MgO. These factors were systematically studied.

Effect of particle size

Decrease in the particle size leads to the increase in surface area, which promotes the reactivity. On the other hand, size reduction is a costly operation and should be avoided, if possible. A series of experiments was carried out using different proportions of ore of different particle sizes from -0.5 mm and $-4.0 + 0.5$ mm. Additionally, relatively fine ore (-0.335 mm) was tested. The experiments were conducted at 60 °C for 30 minutes at liquid/solid ratio 5:1 ml/g with about 24% nitric acid concentration and at stoichiometric ratio ($\text{HNO}_3:\text{MgO}$) = 1. Results given in Table 1 revealed that the optimum particle size of the magnesite ore for leaching is -0.5 mm (-35 mesh) where 90.5% MgO recovery was achieved. Further grinding of the ore gives insignificant increase in MgO recovery.

Table 1. Effect of particle size of tested magnesite on the MgO recovery

Particle size, % (-0.5 mm fraction)*	MgO recovery, %
0	84.3
25	85.8
50	87.3
75	88.8
100	90.3
100**	90.7

*The remaining was $-4.0 + 0.5$ mm fraction.

**100% of -0.335 mm fraction.

Effect of reaction temperature

Experiments were performed under the above optimum conditions at different temperatures ranging from 30 to 80 °C. At lower temperatures, where the viscosity of liquid phase is higher, the mobility of reacting ions is low and which leads to low the reaction rate. On the other hand, higher temperatures result in excessive foaming

formation together with increasing corrosivity of nitric acid. Results (Fig. 1) reveal that the MgO recovery increase with the temperature up to about 50 °C which gives 90.2% MgO recovery. Further increase of the temperature gave no increase in MgO recovery.

Effect of reaction time

To study the effect of reaction time on the MgO recovery, experiments were carried out under the above conditions for different periods (5–60 min). Results (Fig. 2) show that the reaction of magnesite with nitric acid is a spontaneous reaction of a high rate. Practically, the recovery of MgO equal to 80.5% was obtained after 5 minutes of leaching. It is obvious that recovery of MgO increases with the increasing reaction time. The optimum reaction time is 30 minutes where 90.2% of MgO recovery is achieved. Increase of reaction time over 30 minutes gives no appreciable increase in MgO recovery.

Effect of liquid/solid ratio

To study the effect of liquid/solid ratio on MgO recovery and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ concentration, experiments were carried out at liquid/solid ratio changing from 5:1 to 2:1 ml/g. Results are presented in Fig. 3. Higher liquid/solid ratio (5:1 ml/g) leads to lower magnesium nitrate concentration (26.12%) which requires more energy to evaporate. On the other hand, at lower liquid/solid ratio (2:1 ml/g), the filtrate becomes supersaturated which results in crystallization and losses of magnesium nitrate during filtration. The optimum liquid/solid ratio is 2.8:1 ml/g which gives 91.7% MgO recovery and 37.52% of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in the filtrate.

Effect of HNO_3/MgO stoichiometric molar ratio

The effect of molar ratio of HNO_3 to MgO on MgO recovery and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ concentration was studied by changing this ratio from 1.00 to 1.10 under the optimum experimental conditions. Results are given in Fig. 4. The increase in HNO_3/MgO molar ratio gives an increase in MgO recovery which at the ratio of 1.05 reaches 96.2%. Further increase in this molar ratio produces an increase of free HNO_3 content in magnesium nitrate solution and does not produce higher MgO recovery.

Optimum of the leaching conditions

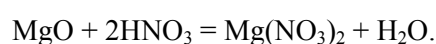
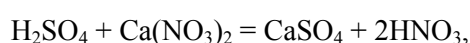
Table 2. The optimum conditions and the results of magnesite leaching

Conditions		Results	
Particle size	100% -0.5 mm	MgO recovery, %	96,20
Temperature, °C	50	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ concentration, %	39.40
Reaction time, min	30		
Liquid/solid ratio, ml/g	2,8:1		
HNO_3 acid stoichiometry	1.05		
HNO_3 concentration, %	39.98		

The optimum conditions and results of decomposition of the magnesite ore with nitric acid are summarized in Table 2. The maximum MgO recovery achieved under these conditions is 96.2%.

Purification

Calcium ions, the major dissolved impurity are usually precipitated as sulfates using sulfuric acid (Jeny 1978, Grill et.al. 1980). The effect of sulfuric acid to calcium oxide molar ratio on the efficiency of calcium removal was studied. The free nitric acid is neutralized by increasing pH of the solution to 7.0–7.5 using pure magnesium oxide. The main reactions in this stage are:



Removal of calcium

Effect of H₂SO₄/CaO mole ratio. Experiments were carried out to study the effect of H₂SO₄/CaO mole ratio on the efficiency of calcium removal under the following conditions:

- temperature– ambient
- acid concentration – 98%
- time – 10 min.

The results (Table 3) reveal that increasing H₂SO₄:CaO mole ratio leads to increase in the efficiency of removal calcium ions up to 95.73% at 1.0 mole ratio. Further increase in H₂SO₄/CaO mole ratio produces an increasing concentration of free sulfuric acid. The free nitric acid produced in the above operation is utilised with 4% magnesium oxide.

Table 3. Effect of H₂SO₄ to CaO mole ratio on the efficiency of CaO removal

H ₂ SO ₄ to CaO mole ratio	Efficiency of CaO removal
0.800	86.30
0.900	90.83
1,000	94.95
1.050	95.73
1.075	95.95
1.100	96.13

Decantation

The residue was separated from the magnesium nitrate solution by decantation without and with a cationic polyacrylamide flocculant.

Decantation without flocculant

To determine the settling rate of the studied slurry, a series of experiments was carried out under the following conditions:

- temperature – 50 °C
- slurry density – 1.335 g/ml
- pH – 7.0 – 7.5

Results given in Figs. 5, 6 reveal that the settling rate is slow. This is attributed to the repulsive forces between the particles of silica, calcium sulphate, and iron oxide which carry electronegative charges (zeta potential is -13.3 at $\text{pH} > 7$). The suspended particles were settled for a long time (240 minutes) of the settling rate $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{sec}$ with small clarification efficiency (about 44%).

Decantation with flocculant

Addition of cationic polymer (Parastol 441) was tested. The added polymer leads to collecting and wrap up particles bearing opposite charge and to formation of flocs which at high settle rate (Kenneth 1978, Laskowski et al. 1992). The effect of flocculant dose as well as of temperature on the clarification efficiency were studied.

Effect of flocculant dose addition

The effect of flocculant dose on the clarification efficiency was studied in a series of experiments where amounts of added polyacrylamide (Parastol 441) were changed from 0.04 to 0.10% (related to the magnesite ore). The clarification efficiency was determined at different times (from 5 to 150 minutes). The results (Fig. 7) reveal that increasing of flocculant dose from 0.04 to 0.08% leads to increase in clarification efficiency. This is due to the neutralization of charges of colloidal particles. The optimum flocculant dose is 0.08% of magnesite weight which gives clarification efficiency of 80% after 100 minutes. Any further increase in the flocculant dose affect adversely the clarification efficiency. This could be attributed to increasing of the electrostatic repulsion forces due to maintaining excessive positively charged flocculant particles.

Effect of temperature

A series of experiments was carried out in the temperature range from 40 to 60 °C to study the effect of temperature on the clarification efficiency (Fig. 8). The optimum temperature is 50 °C which gives clarification efficiency 80% after 100 minutes.

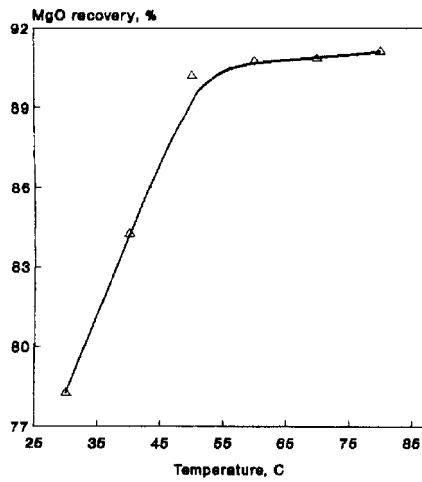


Fig. 1. Effect of temperature on MgO recovery

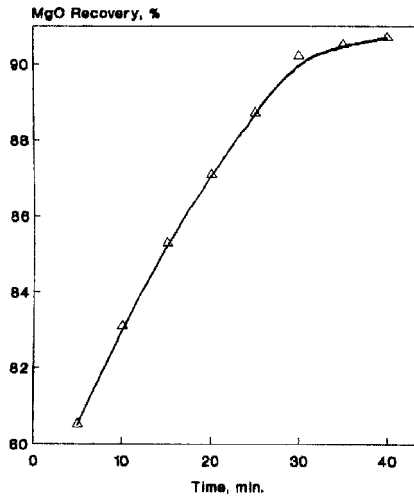


Fig. 2. Effect of time on MgO recovery

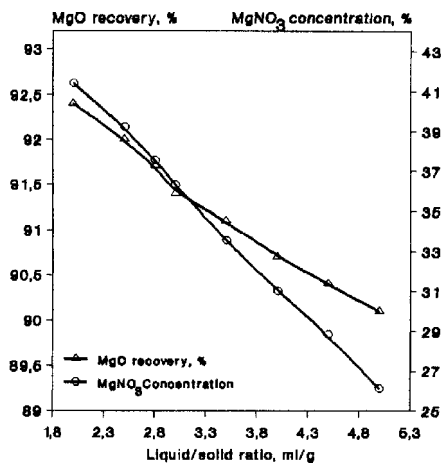


Fig. 3. Effect of liquid/solid ratio on MgO recovery and magnesium nitrate concentration

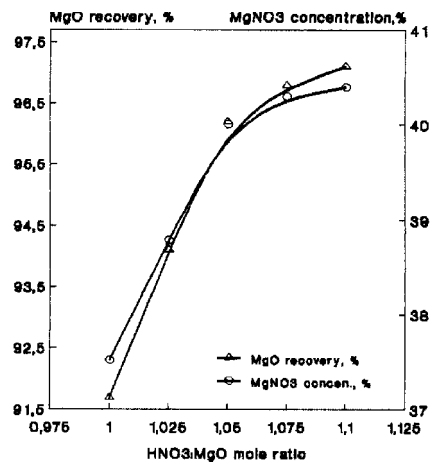


Fig. 4. Effect of HNO₃ : MgO mole ratio on MgO recovery and magnesium nitrate concentration

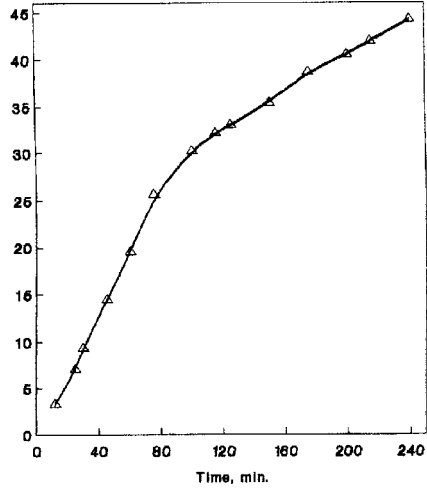


Fig. 5. Effect of time on clarification efficiency without flocculant

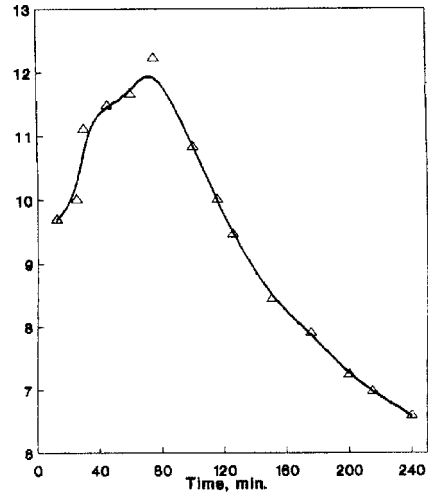


Fig. 6. Effect of time on settling rate without flocculant

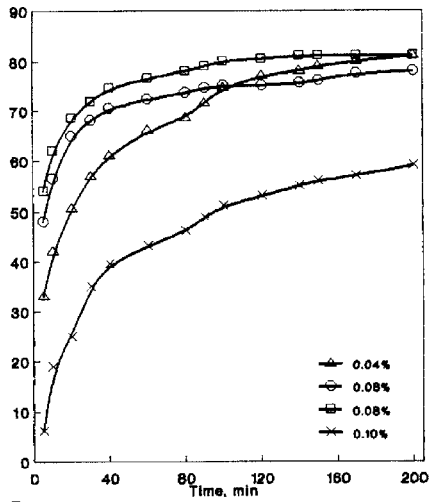


Fig. 7. Effect of flocculant dose on clarification efficiency

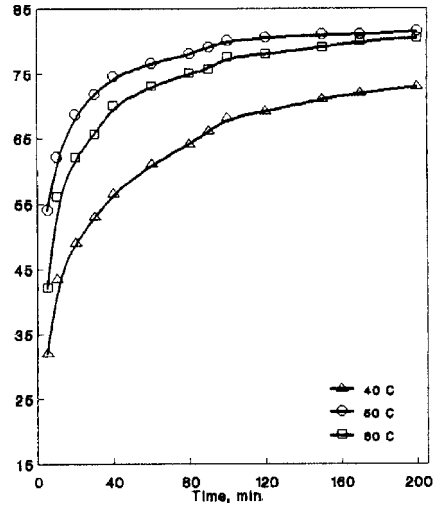


Fig. 8. Effect of temperature on clarification efficiency

Optimisation of the decantation with flocculant

The results as well as the optimum conditions of the decantation stage with flocculant are given in Table 4.

Table 4. The optimum conditions and the results of decantation

Conditions	
Dose addition, %	0.08
Temperature, °C	50
Time, min	100
Results	
Clarification efficiency, %	80

Quality of product

The produced magnesium nitrate solution was evaporated and magnesium nitrate hexahydrate was crystallized at room temperature. The resultant $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was analyzed (Table 5). The purity of magnesium nitrate crystals was about 99.7%

Table 5. Chemical analysis of magnesium nitrate product

Constituent	%
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.70
CaO	0.09
SO_3	0.15
MnO_2	0.008
Fe_2O_3	0.001
Al_2O_3	nil

CONCLUSIONS

Leaching of Egyptian magnesite ore from Eastern Desert was examined. Recovery of 96.2% MgO was achieved under the following leaching conditions: particle size 100% -0.5 mm, temperature 50 °C, reaction time 30 minutes, liquid/solid ratio 2.8:1.0 ml/g and nitric acid to magnesium oxide molar ratio 1.05. The resultant slurry was treated with H_2SO_4 to precipitate calcium ions and then neutralized to remove iron,

manganese and aluminum impurities. The slurry was separated by using cationic flocculant and the clarification efficiency of 80.5%. The purity of produced magnesium nitrate crystals reached 99.7%. The proposed process flowsheet is given in Fig. 9.

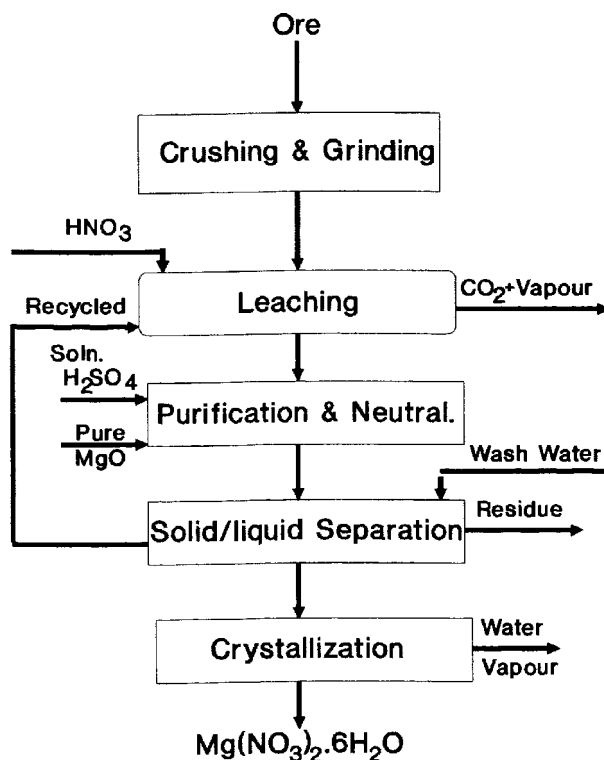


Fig. 9. Block flowsheet for production of magnesium nitrate from Egyptian magnesite ore

REFERENCES

- ABDEL-AAL E.A., IBRAHIM I.A., RASHAD M.M., ISMAIL A.K., 1994, *Hydrometallurgical processing of Egyptian magnesite ore for production of magnesium sulphate*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 165–175.
- ABROSIMOVA A.M., GOLIUS L.M., SHEVTSOV A.E., MOISEENKO A.F., LVAKHNENKO M.T., SHINKARENKO P.K., 1979, *Magnesite additive for fertilizer*, USSR Patent 682, 487.
- Encyclopaedia of chemical technology*, 1969, Kirk-Othmer, II Ed., 12 (10) Canterford, 722–723.
- GALKIN YU.M., CHUKHLANTSEV V.G., RUTMAN D.S., CHUMAEVSKII V.A., 1985, *Magnesium nitrate solution*, Scientific Reserach and Design Institute of The Refractory Industry, USSR, Su patent 1,165,633.
- GRILL M., GROHMNN H., 1980, *Large scale recovery of high purity magnesium oxide*, *Veitscher Magnesitwerke Austrian* 78, 3, 328.

- JENY J., 1975, *Removal of calcium from acidic salt solutions*, Ruthmer Engineering G.m.b.H, Ger. Patent Offen 2, 638, 123.
- KENNETH J.I., 1978, *The scientific basis of flocculation*, Sijthoff, Noordhoff, Alphen annden Riin, Netherlands.
- KUBOVY O., SKALICKA E., 1990, *Liquid magnesium fertilizers*, Czech Patent, Cs 265,949.
- LASKOWSKI S.J., RALSTON J., 1992, *Colloid chemistry in mineral processing* (Chap. 9), *Flocculation*, Y.A. Attia (ed).
- LI C., FAMING Z., SBENGIN G., SHUMANING S., 1992, *Method of purifying magnesium oxide*, CN Patent 1,057, 247.
- NAJMR S., MARKALOUS F., TABORSKY Z., HAVLICKOVA M., 1977, *High purity magnesium nitrate solution from magnesite*, Czech Patent 161,494.
- TRON E.T., MARCHENKO V.A., MIROSHINO L.A., ZIMNYTSYA P.D., 1976, *Preparation and purification of magnesium nitrate solution in the production of concentrated nitric acid*, USSR, Azton-Prom-St., Ref. Sb.

Abdel-Aal E.A., Rashad M.M., Hydrometalurgiczna przeróbka egipskich rud magnezytowych za pomocą kwasu azotowego. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 7–17 (w jęz. angielskim)

Egipska ruda magnezytowa, zawierająca 43,3% MgO, pochodząca z Pustyni Wschodniej była ługowana kwasem azotowym. Określono, że optymalne warunki ługowania to: wielkość ziarna –0.5 mm, temperatura 50 °C, czas ługowania 30 min, stosunek molowy HNO₃ do MgO 1,05 oraz stosunek fazy ciekłej do stałej 2,8/1 ml/g. Warunki te pozwoliły na odzyskanie 96,2% MgO. Powstający roztwór najpierw traktowano stechiometryczną ilością kwasu siarkowego w celu wydzielenia jonów wapnia w postaci osadu, a następnie neutralizowano za pomocą MgO. Otrzymany roztwór azotanu magnezu poddano odparowaniu i otrzymano krystaliczny azotan magnezu o czystości 99,7%. W pracy podano schemat przerobu badanej rudy.

N.A. ABDEL-KHALEK*, A.M.A. OMAR** Y. BARAKAT**

FLOTATION OF EGYPTIAN PETROLEUM COKE USING 4-PHENYL DODECYL BENZENE

This paper aims to study monoisomeric 4-phenyl dodecyl benzene, a synthetic anionic surfactant as a collector in the flotation of an Egyptian petroleum coke to minimize its ash content as well as its heavy metals to be suitable for manufacture of electrodes. The structure of the surfactant was identified by IR, NMR and mass spectra. The surface properties and the thermodynamic characters of this surfactant were also studied. With raising the temperature from 25 to 55 °C the value of critical micelle concentration (cmc) increases slightly while the surface excess concentration at the surface saturation (Γ_{\max}) shows a small reduction. This is accompanied by an increase in area occupied per molecule at the interface at surface saturation (A_{\max}). The results reveal also that the values of the free energy change upon adsorption (ΔG_{ads}) are all negative at different temperatures. This indicates that the adsorption of this collector at the aqueous solution/air and the aqueous solution/solid interface is spontaneous. The flotation tests were carried out using a laboratory "Denver" flotation cell at 10 wt.% solids using sodium silicate as a depressant. Different parameters affecting flotation of coke such as the dosage of the surfactant, its mode of addition, dosage of depressant and pH, were studied. The results showed that at the optimum conditions for flotation a coke concentrate assaying only 0.19% ash in comparison with 1.38% in the feed samples is obtained. At the same time, the tail fractions had high ash contents (12.5%) and it was very contaminated with heavy metals. The flotation results are in good agreement with that of the surface properties and the thermodynamic characters of the surfactant.

INTRODUCTION

Petroleum coke is obtained by thermal cracking of heavy petroleum oil. It contains about 85–92% of carbon, in addition to sulfur, hydrogen, nitrogen and some metals, depending on the quality of the feed stock used (Ahmed and Kamil 1982). Such coke is usually used as a fuel. It is also used in many industries. For example, it can be applied in blast furnaces, foundries, chemicals production and electrodes manufacture (The Standard Research Institute, 1971; Foster 1980). In the latter case the petroleum coke should be of high purity (Ahmed and Kamil 1982).

* Central Metallurgical Research and Development Institute, CMRDI, P. O. Box 87, Helwan, Cairo, Egypt.

** Egyptian Petroleum Research Institute, Cairo, Egypt.

Upgrading the petroleum coke by the physical methods of separation have been successively applied to remove its associated ash and pyrite (Pai and Nayak 1978; Viswanathan and Nayak 1980). Sredniawa (1991) reviewed different methods employed for this purpose including jigging, classification and flotation. These methods were found to be more economical than flue gas desulphurisation, sorbent injection in fluidized and combustion or chemical desulphurisation (Sredniawa, 1991).

Application of flotation process using a collector with right structure can greatly enhance selectivity. In fact, the performance of surfactants in most interfacial processes depends mainly on their concentration and orientation at the interface. The modification of the lyophobic and lyophilic groups in the structure of the surfactant may become necessary to maintain surface activity at a suitable level (Smith 1989). In this respect, the present paper aims to study the amenability of upgrading an Egyptian petroleum coke sample to be suitable for application in electrodes manufacture that are used in aluminum industry. The paper also aims to investigate the efficiency of 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate as a collector for the petroleum coke sample. The main operating parameters affecting the flotation process were investigated. The surface and thermodynamic properties of the collector were also studied.

EXPERIMENTAL

Surfactant preparation

A sodium salt of 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate was prepared in the laboratory according to the synthesis scheme and methods which had been reported by other authors (El-Mergawy 1988; Omar 1994). The chemical structure and the purity of the surfactant were verified by IR, NMR, and mass spectroscopy (Omar 1994).

Flotation feed sample

A technological sample of the Belayim petroleum coke was kindly supplied by the Suez Refining Co. Yard sampling of the thoroughly mixed ore was carried out by coning and quartering methods. Ore pulverization was carried out using a "Wedag" jaw crusher in a closed circuit with a 25 mm screen. This was followed by secondary crushing in a "Denver" roll crusher to 100% below 0.5 mm. The product was then dry screened on 0.063 mm sieve the undersize of which was rejected. The -0.5 ± 0.063 mm fraction (representing about 97.5 wt% of the sample) was then subdivided, after thoroughly mixing, to 0.5 kg batches and stored in a closed container as a flotation feed.

Methods

The surface tension measurements were carried out using a "Dagnon Abribat" tensiometer and the points of intersection were determined using the linear regression

analysis technique (Drapper and Smith 1968). From the surface tension–concentration isotherm, other surface properties and thermodynamic parameters of the surfactant were calculated. The amount of material adsorbed per unit area at the interface (ΓN) is calculated indirectly from the surface tension measurements as a function of equilibrium concentration of surfactant in the liquid phase by applying the Gibbs absorption equation (Leja 1982; Jaycock and Parfitt 1981; Gendy et al. 1994):

$$d\gamma = -RT\Gamma d \ln C \quad \text{or} \quad \Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (1)$$

where $d\gamma$ is the change in surface tension of the liquid, Γ is the surface excess concentration, which can be considered to be equal to the actual surface concentration without significant error. C is the molar concentration of the surfactant. R and T are the gas constant and absolute temperature, respectively. The values of $d\gamma/dC$ were obtained by fitting the γ versus C data to the polynomial:

$$\gamma = a_3 C^3 + a_2 C^2 + a_1 C + a_0$$

using the least-squares method, where a_3 , a_2 , a_1 and a_0 are constants, and the differentiating the resulting polynomial (Gendy et al. 1994).

From the surface excess concentration (Γ) the area per molecule (A) is calculated from the relationship :

$$A = \frac{10^{18}}{\Gamma N} \quad (2)$$

where N is Avogadro's number and Γ is in mole/m² (Gendy et al. 1994).

The surface pressure (Π) is calculated from the relationship:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3)$$

where γ_0 is the surface tension of water for zero surfactant concentration at a specified condition, and γ is the surface tension of aqueous surfactant solution (Gendy et al. 1994). The surface molecular area (A) at the interface provides information on the degree of packing and the orientation of the absorbed surfactant molecule, while surface pressure is a measure of the surface tension reduction attained. The effectiveness (Π_{cmc}) of the collector is the amount of surface reduction at cmc. The efficiency (pC_{20}) of the collector, is a useful measure of a surfactant's efficiency number, is $pC_{20} = \log 1/C_{\Pi=20}$ where $C_{\Pi=20}$ is the bulk molar concentration required to reduce the surface tension by 20 mN/m (Rosen 1989; El-Kholy 1993).

Using the cmc values, the standard free energy change upon micelle formation, ΔG_{mic} , can be calculated from the equation (Leja 1982; Jaycock and Parfitt 1981):

$$\Delta G_{mic} = RT \ln cmc \quad (4)$$

The standard free energy change upon adsorption, ΔG_{ad} , is calculated from ΔG_{mic} and I_{cmc} values using the equation (Leja 1982; Jaycock and Parfitt 1981):

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{mic} - I_{cmc} \quad (5)$$

The flotation tests were carried out using a laboratory “Denver D12” flotation cell with a 5 liter container, at 10 wt.% solids and at room temperature (~25 °C). The sample was conditioned at 1500 rpm with sodium silicate as an ash depressant for 5 minutes followed by another 5 minutes for conditioning with the surfactant (4-phenyl dodecyl benzene) as a collector before aeration. The pH was maintained constant during the test (unless otherwise mentioned) at pH = 7 using H₂SO₄ or NaOH. The flotation speed was kept constant at 1200 rpm. The froth (concentrate) and the tail fractions were collected, dried, weighed, and analyzed.

Granulometric analysis of the secondary crushed sample was carried out by dry screening using a “Ro-tap” shaker and a set of British Standard sieves.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of petroleum coke sample

Table 1 shows the chemical analysis of the Belayim petroleum coke sample. It is clear that the sample contains about 87.2% of fixed carbon and 14.5% volatile matter. The ash content is 1.38% while the total sulphur is 4.2%. Ni, V, Si, Ca and Na are the major metallic inclusions of the coke whereas Fe, Co, Mo and Cu are present in minor concentrations. Table 2 depicts the size distribution of the coke sample. It is clear that the sample has more than 52% by weight of grain sizes above 0.297 mm while the fraction below 0.063 mm represents only 2.50% by weight. The ash content progressively increases with decreasing size. The lowest fraction (-0.063 mm) contains the highest ash content (2.8%) and consequently it is rejected. The size fraction -0.5+0.063 mm is taken as a flotation feed.

Table 1. Chemical analysis of the petroleum coke sample

Constituents	%	Metal content	ppm
Ash	1.38	Mo	2
Volatile matter	14.50	Cu	11
Nitrogen	2.00	Ti	14
Fixed Carbon	87.20	Ca	110
Sulphur	4.20	Cr	9
		Na	130
Metal Content	ppm	Si	410
Ni	380	Co	1
V	500	Fe	83

Table 2. Size analysis of Balayim petroleum coke sample

Size, mm	wt, %	Cum. wt.%, passed	Ash, %	Distribution Ash, %
-0.5 + 0.297	52.04	100	1.15	44.87
-0.297 + 0.21	13.48	47.96	1.20	12.13
-0.21 + 0.105	18.81	34.48	1.60	22.56
-0.105 + 0.063	13.17	15.69	1.70	16.79
-0.063	2.50	2.50	2.80	3.65

Surface and thermodynamic properties of the prepared surfactant

Table 3 shows the surface properties of the prepared surfactant (4-phenyl dodecyl benzene sulphonate). It is clear that the value of critical micelle concentration (cmc) increases slightly with raising the temperature from 25 to 55 °C. Consequently, no drastic changes are expected in the behaviour of this surfactant within this range of temperature, i.e. during the flotation process. Also, the surface excess concentration at the surface saturation (Γ_{\max}) shows a slight reduction (from 3.435 to 2.610 mole/m²·10⁶) with raising the temperature from 25 to 55 °C. The surface excess concentration is a useful measure of effectiveness of adsorption of collector at the liquid/air, liquid/liquid and liquid/solid interface since it is the maximum value which system can attain (Rosen 1989; Omar 1994).

For a wide variety of surfactants, the area occupied per molecule at the interface at surface saturation (A_{\max}) is inversely proportional to the effectiveness of adsorption (Γ_{\max}) (Rosen 1989). This is confirmed in Table 3 where the increase in A_{\max} is accompanied by a decrease in Γ_{\max} and vice versa. It is obvious that an increase in temperature results in an increase in A_{\max} presumably due to the increased thermal motion which consequently causes a decrease in Γ_{\max} values (Rosen 1989; Omar 1994; El-Mergawy 1988).

Meanwhile, the calculated efficiency (pC₂₀) and effectiveness (II_{cmc}) values (Table 3) indicated that no significant changes have been observed by changing temperature from 25 to 55 °C since temperature has a rather minor effect on these quantities (Rosen 1989; Omar 1994). Many investigators have reached a general conclusion that increasing effectiveness (II_{cmc}) tends to decrease efficiency and vice versa (Rosen 1989; Omar 1994). The effectiveness of surface tension reduction (II_{cmc}) is usually considered to depend on the cohesiveness of the collector molecule (low cohesiveness means high effectiveness) and the magnitude of cmc (high cmc promotes effectiveness), since a surface tension reduction requires the presence of dispersed collector molecules at the surface. A comparison of the effectiveness values with those reported in literature shows that the prepared surfactant has a fairly good effectiveness compared with most surfactants of similar efficiency (Omar 1994)

Table 3. Surface and thermodynamic properties of the surfactant

Temperature °C	CMC μmole/l	γ_{cmc} mN/m	$\Gamma_{max} \cdot 10^6$ mole/m ²	$A_{max} \cdot 10^2$ nm ² /mole	Π_{cmc} mN/m	pC ₂₀	ΔG_{mic} KJ/mole	ΔG_{ads} KJ/mole
25	122.8	27.84	3.435	48.338	44.14	5.143	-32.28	-45.13
35	124.3	27.31	2.863	57.986	39.69	5.146	-33.77	-48.83
45	129.6	26.65	2.787	63.614	38.36	5.188	-35.17	-51.70
55	132.2	25.80	2.610	69.969	37.21	5.143	-37.09	-50.44

The data in Table 3 show the values of the standard free energy change upon micelle formation (ΔG_{mic}) at different temperatures. It is clear that ΔG_{mic} appears to become more negative with increasing temperature from 25 to 55 °C. This may be attributed to the fact that the amount of water structured by the hydrophobic chain and the amount of water bound by the sulphonate head group in the non-micellar species decreases with increasing temperature (Rosen 1989). On the other hand, the results in Table 3 reveal also that the values of the free energy change upon adsorption (ΔG_{ads}) are all negative at different temperatures. This indicates that the adsorption of this collector at the aqueous solution/air and the aqueous solution/solid interface is spontaneous (Rosen 1989). In flotation process, properties that depend on the adsorption of collector molecules at aqueous solution/solid interface are very important.

Optimization of some parameters affecting coke flotation

Effect of dosage of the collector. Figure 1 shows the effect of changing the dosage of the collector on the yield and ash contents of the coke concentrate. The tests were performed at constant concentration of sodium silicate (0.30 kg/ton). The results indicate that the addition of a small quantity of the surfactant (~ 20 g/t) was enough to reduce the ash content from 1.38% in the feed to 0.35% only in the concentrate, with a yield of about 90 wt%. Further addition of the surfactant increases the yield of concentrate to about 95 wt% at the expense of its quality. The ash content increases gradually from 0.35% to 1.25% with increasing the dosage up to 0.20 kg/t. Both the ash content and the yield are not changed at the higher dosage (0.30 kg/ton). It is clear that 20 g/t is the optimum dosage required to remove about 77.2% of the total ash.

It is well known that coal and petroleum coke has a native hydrophobicity. Flotation of the petroleum coke sample without addition of the surfactant gives a product of 1.30% ash with a yield of 78 wt%. However, a concentrate of better grade was obtained in presence of 20 g/t of such surfactant and 0.30 kg/t of sodium silicate. This confirms the good surface properties of the 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate shown before in Table 3.

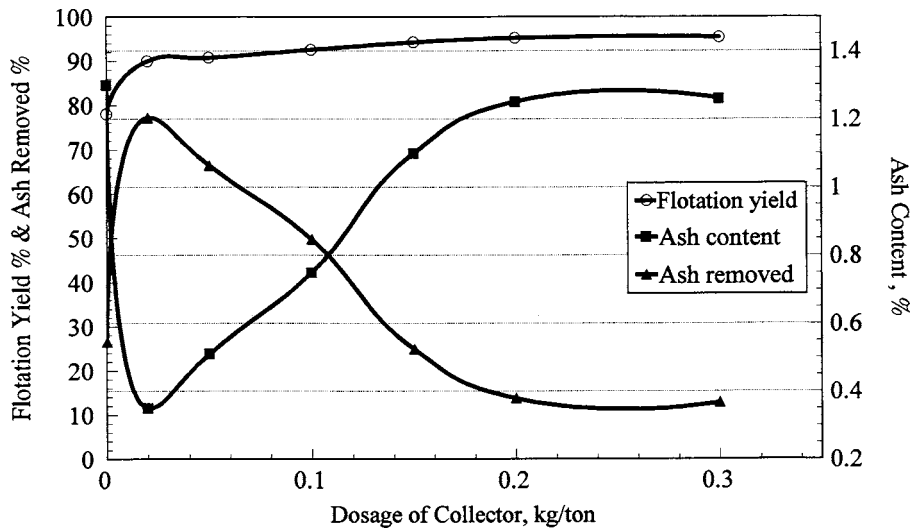


Fig. 1. Effect of dosage of collector on the flotation of petroleum coke

Effect of dosage of sodium silicate. The effect of using different amounts of sodium silicate as a depressant for the ash containing minerals was studied at pH 7 using 20 g/t of the collector. Figure 2 shows the results of these tests. The results show that the ash content gradually decreases, at the expense of the yield, with increasing the dosage of sodium silicate. At a dosage of 1 kg/t of sodium silicate a concentrate with the minimum ash content (0.19%) and yield of about 80 wt% is obtained. This dosage is considered as the optimum where about 89% of the total ash is removed.

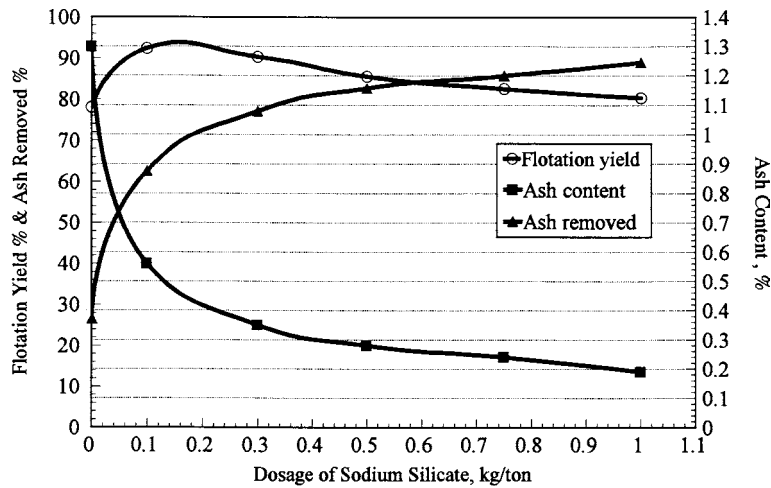


Fig. 2. Effect of dosage of sodium silicate on the flotation of petroleum coke

The structure of sodium silicate with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratios ranging from 1.61:1 to 7.74:1 was studied by Lendz (1964). Sodium silicate was classified by the contents of SiO_4 , Si_2O_7 , $\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{SiO}_3)_4$ and polysilicate structures. Sodium silicate solutions contain monomeric silicate ions, polysilicate ions and polymeric silicate micelles (Falcone 1981). The main dispersive action of sodium silicate is produced by electrostatic repulsion. Dho and Iwasaki (1990) had attributed the beneficial role of sodium silicate to: 1 – the removal of impurity minerals from the surface of the floating mineral by dispersing them, 2 – dry and more persistent froth, 3 – higher specific flotation rates and increased selectivity of separation. Thus, with increasing the dosage of sodium silicate the particles of the ash forming minerals, and also the locked particles, will become more hydrophilic due to the increase of the negative charges of their surfaces leading to their depression in the pulp. This gives the concentrate with lower ash content and lower yield, Fig.2.

Effect of changing pH. It is known that flotation of coal can be difficult in certain ranges of pH. Both recovery and quality of the produced coals can be affected by the pH. The optimum pH for coal flotation is usually near $\text{pH} = 7$ and recovery frequently drops off at lower or higher values. The recovery is highest when the pH is between 6

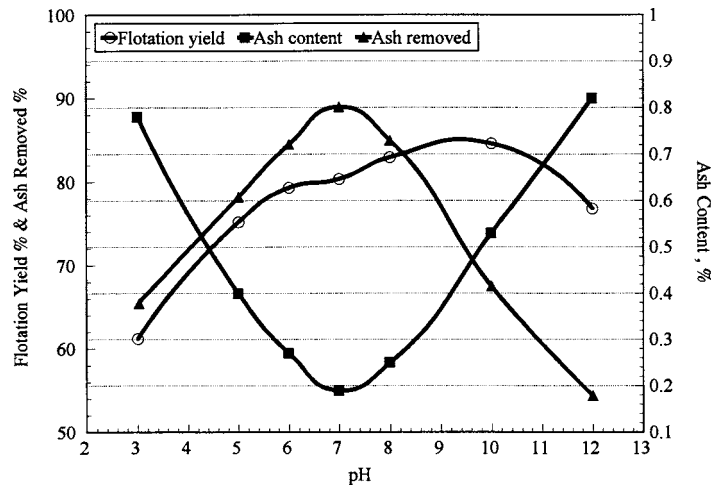


Fig. 3. Effect of changing pH

and 8. High pH inhibits the flotation of pyrite. The ash content in the concentrates, however, increases as the pH value is raised (Aplan 1976). Such a flotation behaviour has also been confirmed in the flotation of petroleum coke as shown in Figure 3. The tests are carried out using 20 g/t of surfactant and 1 kg/t of sodium silicate. It is clear that the pH of the medium plays a major role in determining the selectivity of the flotation of petroleum coke. Both the strongly acidic and alkaline pH's deteriorate the

selectivity of the flotation process where the highest ash content is obtained. This could be related to the presence of the petroleum coke particles at such conditions in a highly charged form thereby making their surfaces more hydrophilic and in turn deteriorates their floatability. The selectivity of the flotation process is best when is carried out in a neutral medium (pH = 7) probably due to the absence of potential determining ions (H^+ and OH^-) which make the surface of coke hydrophilic. At such conditions a concentrate with a minimum ash content (0.19%), and a yield of about 80 wt% is obtained. It is clear that at pH 7 the majority of the associated ash (~89%) is removed.

Effect of multi-stage addition of the surfactant. The mode of addition of the collector sometimes plays either a positive or negative role on the results. Table 4 shows the effect of addition of the optimum dosage (20 g/t) of the collector stepwisely in equal portions. The addition of the dosage in two steps rather than in one results in an increase of the yield of the concentrate from 80% to 89.7% without affecting its grade (ash content 0.18%).

Table 4. Effect of multi-stage addition of the surfactant

No. of additions	Concentrate wt %	Tail wt %	Concentrate ash, %	Tail ash, %
1	80.0	20.0	0.19	6.14
2	89.7	10.3	0.18	10.20
4	93.1	6.9	0.19	12.40

Increasing the number of stepwise addition of the surfactant to four, improves further the efficiency of the flotation process where a final concentrate assaying 0.19% ash with a yield of about 93.1% by weight is obtained (Table 4). Similar results have been obtained in the case of flotation of the Polish coals (Abdel-Khalek 1989). Such improvement in the efficiency of coke flotation while adding the surfactant stepwisely could be related to the decreasing of flotation of the ash forming minerals by the entrainment mechanism with the hydrophobic floated coke particles. This is indicated by the successive reduction in the weight percent of tailing (Table 4).

Characterization of the final concentrate and its tailing

Table 5 shows a complete chemical analysis of the final concentrate and its tailing obtained at the above mentioned optimum conditions. It is clear that the metallic impurities in the concentrate are significantly reduced in comparison with the flotation feed. A concentrate with only 0.19% ash content with removal of about 89% of the mass of ash is obtained.

The carbon content is significantly improved to 96.1% in comparison with 87.2% in the feed. The tailing fraction is heavily contaminated with Ni, V, Fe and Cu metals. The percentage of SiO₂ is about 17.5 in the tailing. This clearly confirms that a good selectivity is obtained in the flotation process when 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate surfactant is used as a collector. This should encourage its application as a collector in the flotation of other minerals.

Table 5. Chemical analysis of the final concentrate and its tailing

Constituents	Concentrate %	Tail %	Constituents	Concentrate %	Tail %
Ash	0.19	12.4	Fe	60	2000
Nitrogen	0.50	2.1	Co	trace	trace
Fixed Carbon	96.10	71.7	Mo	2	trace
Sulphur	4.10	4.1	Cu	11	1060
SiO ₂	0.02	17.5	Ti	10	83
Metal Content	ppm	ppm	Ca	100	trace
Ni	250	1690	Cr	8	trace
V	260	1000	Na	100	trace

CONCLUSIONS

- The surface properties of the prepared surfactant (4-phenyl dodecyl benzene sulphonate) showed that the temperature change, within the range 25–55 °C, has little influence on its critical micelle concentration (cmc) and surface tension at cmc (γ_{cmc}).
- The decrease in surface excess concentration at surface saturation (Γ_{max}) with raising temperature is accompanied by an increase in the area occupied per molecule at the interface (A_{max}) probably due to the increased thermal motion.
- The values of the standard free energy change upon micelle formation (ΔG_{mic}) become more negative with increasing temperature. This is attributed to the decrease of the amount of water bound by the sulphate head group and the water structured by the hydrophobic chain.
- The values of the free energy change upon adsorption (ΔG_{ads}) are all negative at different temperatures. This indicates that the adsorption of this collector at the aqueous solution/air and the aqueous solution/solid interfaces is spontaneous.
- The optimum dosage of 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate as a collector for flotation of the petroleum coke sample is small (~20 g/t). Flotation of the coke sample using such dosage of surfactant and in presence of 1 kg/ton of sodium silicate and at pH 7 gave the best selectivity where a concentrate of only 0.19% ash content, with a yield of about 90 wt%, is obtained from a feed containing 1.38% ash content. Multi-

stage addition of the surfactant, in four steps rather than one, improved further the efficiency of the flotation process by increasing the yield of the final concentrate to about 93.1 wt% without affecting its grade.

- 4-phenyl dodecyl benzene sulphonate showed a high selectivity in the flotation of petroleum coke where the heavy metals are significantly reduced in the final concentrate while its tailing is heavily contaminated with heavy metals. A high selectivity of petroleum coke flotation while using the investigated surfactant will encourage its application as a flotation collector in flotation of other minerals.

REFERENCES

- ABDEL-KHALEK N.A., 1989, *The influence of some parameters on coal flotation*, Ph.D.Thesis, Faculty of Mining, University of Mining Metallurgy, Cracow, Poland.
- AHMED N.A., KAMIL M.W., 1982, *Petroleum coke production treatment for utilization in Arab industry*, *Second Arab Energy Conference*, Doha, Qatar, V.5, 6–11 March 1982.
- APLAN F.F., 1976, *Coal Flotation* [In:] *Flotation*, Fuerstenau M.C. (Ed.), SME-AIME, New York, Vol. 2, p. 1235–1264.
- DHO H., IWASAKI I., 1990, *Role of sodium silicate in phosphate flotation*, *Minerals Metallurgical Processing*, November, 215–221.
- DRAPPER N.R., SMITH H., 1968, *Applied regression analysis*, New York, John Wiley & Sons Inc.
- EL-KHOLY S.A., 1993, *A study on some applications for some surface active agents*, Ph.D. Thesis, Faculty of Women, Ain Shams University, Cairo, Egypt.
- EL-MERGAWY S.A., 1988, *Laboratory evaluation of some alkyl benzene sulphonates for EOR*, Ph.D. Thesis, Ain Shams University, Cairo, Egypt.
- FALCONE SR. S.S., 1981, *Recent advances in the chemistry of sodium silicate* [in:] *Implications for ore beneficiations*, *SME-AIME Fall Meeting*, Denver, SME preprint No. 81–315.
- FOSTER W.I., 1980, *Petroleum coke properties applications*, *International Seminar on Petrochemical Industries*, Baghdad, March 3.
- GENDY T.S., BARAKAT Y., MEAD A.I., 1994, *Adsorption of ethoxylated alkylphenol-formaldehyde polymeric surfactants at the aqueous solution–air interface*, *Polymer International*, 33, p. 247–252.
- JAYCOCK M.J., PARFITT G.D., 1981, *Chemistry of interfaces*, John Wiley Sons, New York, p. 279.
- LEJA J., 1982, *Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York, p. 758.
- LENDZ C.W., 1964, *Silicate minerals as sources of tri-methyl-silyl silicate and silicate structure analysis of sodium silicate solutions*, *Inorganic Chemistry*, Vol. 3, 1, 574–579.
- OMAR A.M.A., 1994, *A study on some flotation reagents for upgrading Egyptian petroleum coke*, Ph.D.Thesis, Faculty of Science, Ain Shams University.
- PAI B.C., NAYAK U.B., 1978, *Beneficiation of petroleum coke fines. Part I*, *J. Electrochem. Soc. India*, 27–4, p. 243–247.
- ROSEN M.J., 1989, *Adsorption of surface active agents at interfaces*, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Chap. 2., John Wiley and Sons, New York, p. 33–107.
- SMITH R.W., 1989, *Structure–function relationships of long chain collectors*, [In:] *Challenges in Mineral Processing*, Sastry, K.V.S., Fuerstenau M.C. (eds.), Society of Mining Engineers, Littleton, Colorado, Chapter 4, p. 51–89.
- SREDNIAWA J., *Przeł. Gorn.*, 1991, 46 (7–8), 39–43, in Polish.
- The Stanford Research Institute, Report No. 75, *Petroleum Coke*, Oct. 1971.
- VISWANATHAN G., NAYAK U.B., 1980, *Beneficiation of petroleum coke fine. Part II*, *J. Electrochem. Soc. India*, 29, p. 189.

Abdel-Khalek N.A., Omar A.M.A., Barakat Y., Flotacja egipskiego koksiku porafinacyjnego za pomocą 4-fenyldodecylobenzenu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 19–30 (w jęz. angielskim)

Jako kolektora do badań flotacyjnych koksiku z rafinerii egipskich użyto syntetycznego surfaktantu 4-fenyldodecylobenzenu; celem flotacji było zminimalizowanie zawartości popiołu oraz ciężkich metali w koksiku, aby uczynić go zdatnym do produkcji elektrod. Strukturę surfaktantu określono za pomocą technik IR, NMR i spektroskopii masowej. Zbadano również właściwości powierzchniowe i termodynamiczne użytego kolektora. Stwierdzono, że przy podwyższaniu temperatury od 25 do 55 °C wartość krytycznego stężenia micelizacji (CMC) badanego surfaktantu wzrastało wolno, podczas gdy nadmiarowe stężenie powierzchniowe przy stężeniu nasycenia (Γ_{\max}) nieznacznie malało. Wraz ze wzrostem temperatury wzrastał też obszar okupowany przez cząsteczkę kolektora na granicy fazowej przy adsorpcji nasycenia (A_{\max}). Wyniki badań pokazały, że zmiana wartości swobodnej energii adsorpcji (ΔG_{ads}) jest ujemna w różnych temperaturach. Wskazuje to, że adsorpcja zastosowanego kolektora flotacyjnego na granicy faz roztwór wodny–powietrze i roztwór wodny–ciało stałe jest spontaniczna. Testy flotacyjne przeprowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu Denver. Pulpa flotacyjna zawierała 10% wagowych koksiku, a jako depresantu użyto krzemian sodu. Badano różne parametry, które wpływają na flotację koksiku w tym stężenie surfaktantu, jego sposób dozowania, stężenie depresantu i pH. Wyniki badań wykazały, że optymalne warunki do flotacji koksiku prowadzą do otrzymania koncentratu zawierającego tylko 0,19% popiołu w stosunku do 1,38% popiołu w nadawie, a odpad zawierał 12,5% popiołu i był on bardzo zanieczyszczony metalami ciężkimi. Stwierdzono dużą zgodność wyników flotacyjnych z właściwościami powierzchniowymi i termodynamicznymi surfaktantu.

Y.M.Z. AHMED*, M.H. KHEDR*, O.A. MOHAMED*, M.E.H. SHALABI*

THE ROLE OF CALCIUM HYDROXIDE IN THE PRODUCTION OF IRON OXIDE (MILL SCALE) PELLETS

Mill scale which is a valuable secondary raw material produced from the rolling of steel sheets in steel making process, can be agglomerated by using the pelletizing technique for the production of iron oxide pellets. The physicochemical properties of iron oxide pellets produced from mill scale were found to be improved with calcium hydroxide addition. The amount of calcium hydroxide added is varied from 0.5–4%, where the green, dry and indurated mill scale pellets properties were studied and the results of the experiments can be summarised as follows: 1. As the amount of calcium hydroxide added increased the productivity, average drop number (the resistance of pellets to be broken or cracked when dropped from 30 cm high) and compressive strength of green mill scale pellets increased. 2. The compressive strength and average drop number of dried pellets increased with the increase of both the amount of calcium hydroxide and the drying temperature. 3. The maximum value of compressive strength of indurated pellets was attained at 4% of calcium hydroxide addition followed by induration at 1300 °C. 4. The reducibility of the indurated pellets was highest with 0.5% calcium hydroxide and decreased with increasing the amount of calcium hydroxide. While on increasing the firing temperature from 1000 to 1300°C for pellets containing 4% of calcium hydroxide, the reducibility decreased. 5. The compressive strength of reduced mill scale pellets increased with increasing both the amount of calcium hydroxide and firing temperatures for pellets containing 4% of calcium hydroxide. 6. The reduction process of mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide was controlled by combined mechanism for both the initial and final stages of reduction.

INTRODUCTION

Lime hydrate is both binder and basic additive in many agglomerates during induration. The basic additives first react with the acidic gangue constituents whereby a natural or basic matrix between the iron oxide grains is formed. Ebrehimzedeh (1964) indicated that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has positive influence on the average drop number and compressive strength of green and dry pellets. Also the influence of calcium hydrate on the final strength of fired pellets is remarkable (Ebrehimzedeh 1964, Zhuraviev, Merlia 1987). Ruchkin (1976) and Osin (1954) indicated that the strengthening effect of the quicklime is due to its ability to become dispersed into very small particles in a moist medium which is accompanied by an increase in the contact of the combined

* Central Metallurgical Research and Development Institute, P.O. Box 87, Helwan, Cairo, Egypt.

water, hence a growth in pellet strength is noticeable. Tatsienko et al. (1981) reported that with addition of lime to the mix the pH of moisten medium changes, which leads to a change in its phase dispersion state and influences the pelletization process favorably. Savelev et al. (1987) found that the addition of lime as a binder is better than bentonite, and the optimum content of lime components in a mix was equal to 1.5%. Shalabi et al. (1994) has reported that the addition of CaO to the iron ore charge slightly decreases the productivity of green pellets, while average drop number and compressive strength of green pellets were increased. Fedorov et al. (1985) found that the economic indices of the production and the quality of iron ore pellets were improved by replacing bentonite binder with lime in the precharge.

EXPERIMENTAL

The mill scale and calcium hydroxide used in this work were obtained from the Egyptian Iron and Steel Co. Their chemical composition are given in Table 1.

Table 1. The chemical composition of raw materials

Raw materials	Chemical composition							
	Fe _{total}	FeO	Fe _{metal}	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	C
Mill scale	74.2	63.95	4	–	–	–	0.18	0.65
Lime	–	–	–	5.00	–	2.0	91.6	0.26

Pellets were shaped in a laboratory disc pelletizer of diameter 40 cm and its rim was 10 cm only pellets with diameter from 10–12 mm were used in the determination of the average drop number and compression strength. The pellet (–12 +10 mm in diameter) were dried and indurated in a computerized muffle furnace type 34-15-15 cm of model Nabertherm program controller c19. The reduction of indurated pellet was carried out at 1000 °C in H₂ atmosphere. The metallurgical properties and microscopic examination were carried on the indurated and reduced pellets.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Influence of calcium hydroxide on properties of green pellet

Figures 1, 2 illustrate the relation between the amount of calcium hydroxide added, the productivity of the produced pellets and its strength. From Figs. 1, 2 it is clear that as the amount of calcium hydroxide added increased, the productivity of the produced pellets, its average drop number and its compressive strength were

increased. This is due to the fact that calcium hydroxide increases the coagulation be-

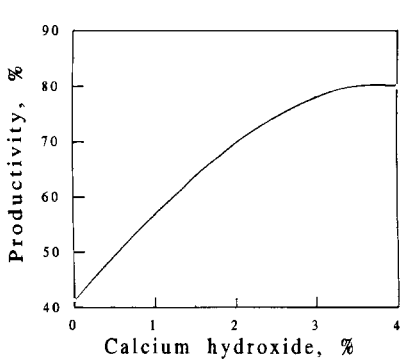


Fig. 1. Effect of calcium hydroxide on the productivity of mill scale pellets

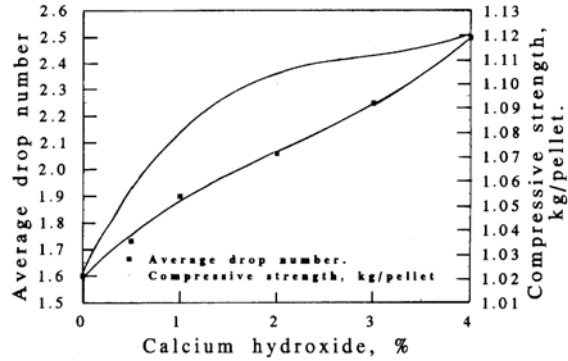


Fig. 2. Effect of calcium hydroxide addition on the average drop and compressive strength of mill scale pellets

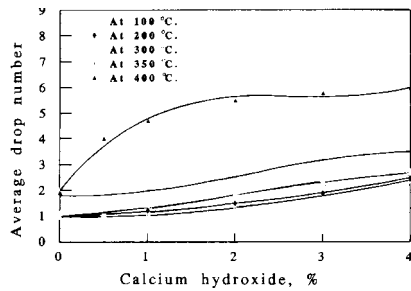


Fig. 3. Effect of calcium hydroxide addition on the average drop number of mill scale pellets at different drying temperatures

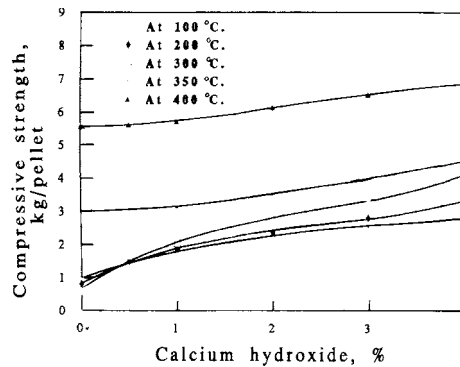


Fig. 4. Effect of calcium hydroxide addition on the compressive strength of mill scale pellets at different drying temperatures

tween particles and improves the specific area of the mix (Mayer 1980), and it may be also due to the fact that calcium hydroxide improves the granulometric composition and configuration of the agglomerating particles (Korshikov 1974) which subsequently increases the growth of formed pellets and this in turn increases its compressive strength (Mohamed 1993). Also, calcium hydroxide is the binding material which associated with colloidalisation of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which reduced the internal strength of the pellets (Savelev 1987) and also the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leads to the increase in the pH value of the moistening medium which leads to a change in its phase dispersion state (Tatsienko 1981).

Influence of calcium hydroxide on dry pellets strength

Figures 3, 4 show the relationship between the calcium hydroxide addition and both the average drop number and compressive strength of dried mill scale pellets

which were dried at different temperatures. Inspecting experimentally the strength of dried pellets, it was concluded that at any constant amount of calcium hydroxide, as the drying temperature increased the average drop number and the compressive strength increased. Also, at any constant drying temperature, the average drop number and the compressive strength of dried pellets increased with increasing amount of calcium hydroxide added. This is due to a good bonding power of the hydrated lime in the dry pellets (Mayer 1980).

Influence of calcium hydroxide on properties of indurated pellets

Effect of calcium hydroxide addition on the compressive strength, total porosity and chemical composition of indurated pellets. The effect of hydrated lime on the compressive strength of indurated pellets was studied and the results are shown in Fig. 5, from which it is clear that at any constant amount of calcium hydroxide added (0.5–4%), the increase of the temperature leads to an increase in the compressive strength. This may be attributed to the fact that the increase in temperature leads to an increase in the amount of reaction between CaO and Fe₂O₃ with the formation of different types of calcium ferrite phases which substantially accelerates crystal growth particularly at temperature above 1250 °C. Also this is due to the fact that the melting point of these ferrites at lower temperatures speed up the diffusion of the individual crystal ions in such a way that the crystal growth proceeds free from any melting phase (Mayer 1980). On the other hand, the reaction between solid–solid constituents is exothermic reaction thus the temperatures of pellets increased more than the temperature of the furnace (Vegman 1978). Therefore, more melt is formed and subsequently the porosity of pellets decreased which subsequently increases the compressive strength. The increase of the compressive strength with increasing the amount of calcium hydrate added may be due to the increase in the slag amounts (Ball 1974).

Figure 6 shows the effect of temperature on the total porosity of pellets containing 4% of calcium hydroxide from which it is clear that as firing temperature increased the total porosity decreased. This is also clear from Photos 2–4. It is obvious that at 4% of calcium hydroxide and 1000°C firing temperature that the structure contains more micro and macropores while the increase in the temperature till 1300 °C, the porosity decreased due to the formation of more melt. Also the influence of calcium hydroxide addition on the final strength of pellets fired at 1300°C is remarkable. This may be due to the decrease in the total porosity of the pellets as shown in Photos 4–5, and Fig. 7.

Tables 2, 3 show the effect of calcium hydroxide on the chemical composition of the produced pellets.

From Table 2 it is clear that as calcium hydroxide increased the amount of FeO increased. This may be due to that the Fe₂O₃, which was formed by oxidation, reacted with CaO and forming ferrites with evolution of heat. This heat helps in the

decomposition of Fe_2O_3 again to FeO , subsequently the amount of total Fe in the pellets increased (Ferreira 1994, Pashkov 1987).

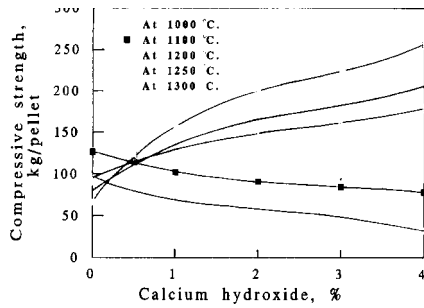


Fig. 5. Effect of calcium hydroxide addition on the compressive strength of mill scale pellets at different firing temperatures

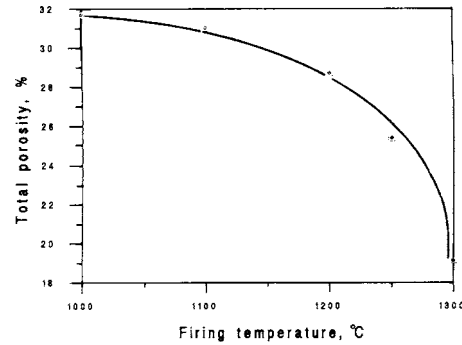


Fig. 6. Effect of firing temperatures on the total porosity of indurated mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide

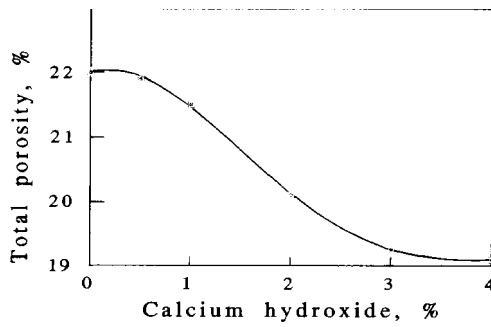


Fig. 7. Effect of calcium hydroxide addition on the total porosity of indurated mill scale pellets fired at 1300 °C

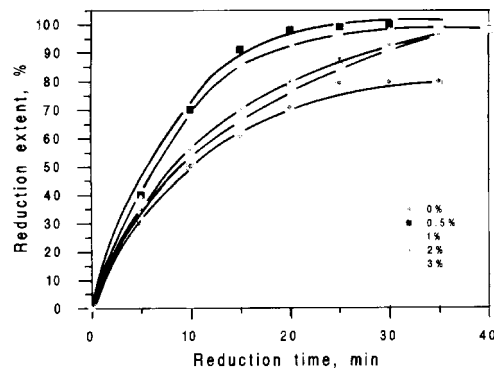


Fig. 8. Effect of calcium hydroxide addition on the reducibility of indurated mill scale pellets fired at 1300 °C

Table 2. Effect of calcium hydroxide addition on the chemical composition of indurated pellets fired at 1300°C

Calcium hydrate %	Chemical composition, %							
	Fe _{tot}	FeO	Fe _{met}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	C
0	69.8	8.0	0	0.34	0.13	0.12	0.17	0.07
0.5	70.2	9.26	0.8	0.30	0.14	0.13	2.33	0.07
1	70.4	18.28	1.0	0.30	0.14	0.13	0.50	0.07
2	71.0	28.0	1.0	0.30	0.14	0.13	1.25	0.07

3	72.0	37.0	1.0	0.30	0.14	0.13	1.8	0.07
4	72.4	55.04	1.0	0.28	0.14	0.13	2.17	0.08

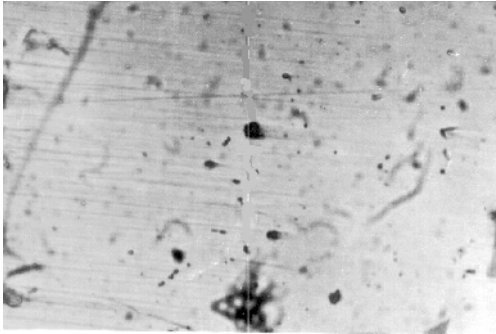


Photo 1. Photomicrograph for mill scale pellets fired at 1300 °C for 25 min. Hematite (white), pore (black) embedded in the matrix. (X1000)

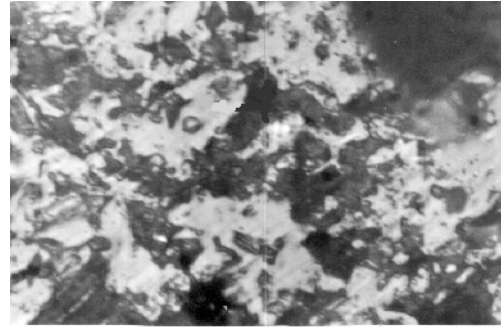


Photo 2. Photomicrograph of mill scale pellets having 4% of calcium hydroxide and fired at 1100 °C. Magnetite, hematite and pores embedded in matrix (X1000)

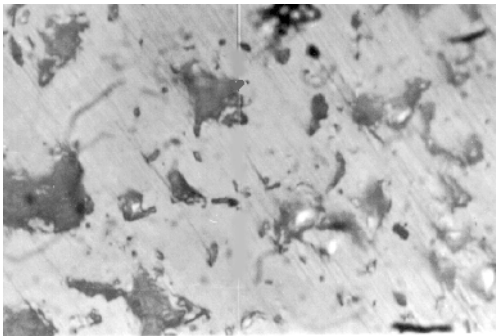


Photo 3. Photomicrograph of mill scale pellets having 4% of calcium hydroxide and fired at 1200 °C. Magnetite, hematite and pores embedded in matrix (X1000)

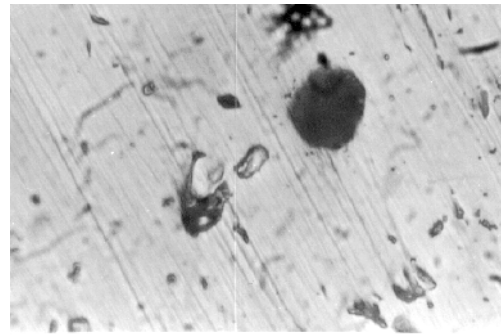


Photo 4. Photomicrograph of mill scale pellets having 4% calcium hydroxide and fired at 1300 °C for 25 min. Magnetite, hematite and pores embedded in matrix (X1000)

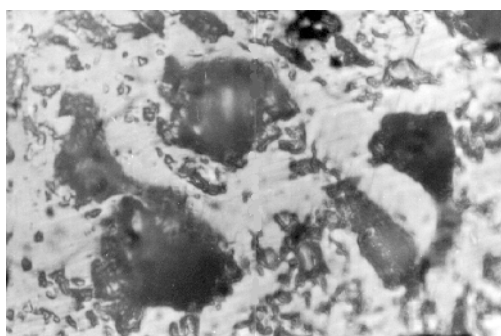


Photo 5. Photomicrograph of mill scale pellets having 0.5% calcium hydroxide and fired at 1300 °C. Magnetite, hematite and pores embedded in matrix (X1000)

Table 3. Effect of firing temperature on the chemical composition of indurated pellets containing 4% of calcium hydroxide

Firing temperature, °C	Chemical composition, %							
	Fe _{tot}	FeO	Fe _{met}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	C
1000	69.0	19.08	0.8	0.30	0.15	0.14	2.84	0.07
1100	70.2	37.69	1.0	0.32	0.14	0.13	2.67	0.08
1200	71.0	43.0	1.0	0.34	0.14	0.13	2.67	0.07
1250	71.8	50.44	1.0	0.30	0.13	0.12	2.20	0.07
1300	72.0	55.04	1.0	0.28	0.14	0.13	2.17	0.08

From Table 3, it is evident that as the firing temperatures of pellets containing 4% of calcium hydroxide increased the amount of FeO increased. This is due to the increase of heat which led to more dissociation of pellets which contain CaO (Ferreira 1994, Pashkov 1987).

Effect of calcium hydroxide on the reducibility of indurated pellets fired at 1300 °C. A series of reduction experiments tests were carried out on the indurated mill scale pellets having different amounts of hydrated lime, (0.5–4%) in H₂ atmosphere. Figure 8 shows that the maximum reduction extent was achieved with 0.5% calcium hydroxide while the reducibility decreased with increasing the amount of calcium hydroxide from 0.5 to 4%. This might be due to the following reasons, 1) the increase of divalent oxides which is more difficult to be reduced (Shkodin 1963, Efimenko 1986, Masajikase 1981). 2) the formation of dicalcium ferrite, Fig. 9 (Srinivasan 1977, Edstrom 1958, Mazanek 1966, Takayuki 1986). 3) the decrease in the total porosity of pellets as shown in Fig. 6, Photos 4, 5. While the increase in the reducibility when 0.5% calcium hydroxide was added may be attributed to the formation of mono calcium ferrites beside the increase of micropores as shown in Photos 1–4.

Effect of firing temperature on the reducibility of indurated pellets containing 4% of calcium hydroxide. Figure 6 shows the effect of firing temperatures on the reducibility of indurated mill scale pellets having 4% of calcium hydroxide, from which it is clear that as

the temperature increased the reducibility of pellets decreased. This might be attributed to the decrease in the total porosity of the indurated pellets as shown in Fig. 6 and Photos 2–4.

Effect of 4% of calcium hydroxide on phase transformation of mill scale pellets

Figure 9 shows X-ray diffractograms of the effect of calcium hydroxide addition on the phase transformation of the mill scale pellets. From Fig. 9 it is clear that the main phases are magnetite (M), wustite (FO), mono calcium ferrite (CF) and di calcium ferrite (C₂F). Also from the same figure it is clear that as the amount of calcium hydroxide increases the hematite (H) phase decreases due to the dissociation of higher oxides to lower oxides.

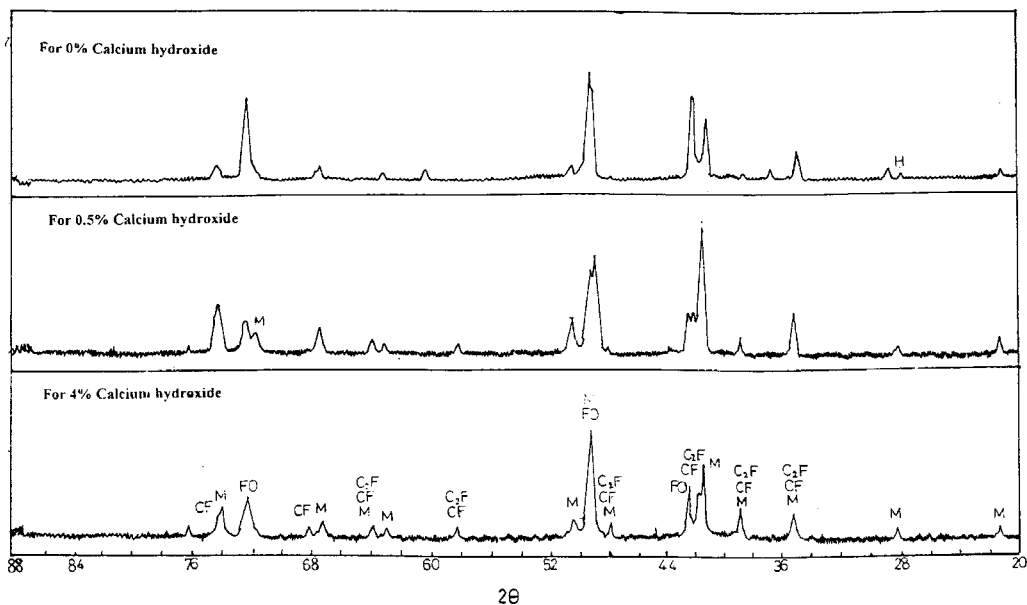


Fig. 9. X-ray diffractograms of indurated mill scale pellets having different percentage of calcium hydroxide and fired at 1300 °C for 25 min; M – magnetite, H – hematite, FO – wustite, FS – fayalite, C₂F – dicalcium ferrite, CF – monocalcium ferrite

Effect of 4% of calcium hydroxide addition on the reduction behaviour and rate controlling mechanism

Figure 10 shows that as the reduction temperature increased the time of reduction of indurated pellets containing 4% of calcium hydroxide fired at 1300 °C decreased (i.e., times for 80% reduction are 115, 85, 35 min at 800, 900 and 1000 °C, respectively).

To illustrate the rate controlling mechanism at both the initial and final stages of reduction, the apparent activation energy was calculated and were found to be 23.83 and 36.19 kJ/mole for the initial and final stages, respectively. These values reveal that the reduction processes at the initial and final stages are controlled by the combined gaseous diffusion and interfacial chemical reaction mechanism (Strangway 1964).

In order to confirm the validity of the mechanism, the mathematical formulas derived by Sohn and Szekely (1972, 1976) were applied for gaseous diffusion, chemical reaction and combined mechanism. Straight lines were only obtained for combined mechanism (Sohn 1972, Szekely 1976). Figures 12–13 show the application of the combined mechanism for pellets containing 4% of calcium hydroxide at the initial and final stages of reduction respectively.

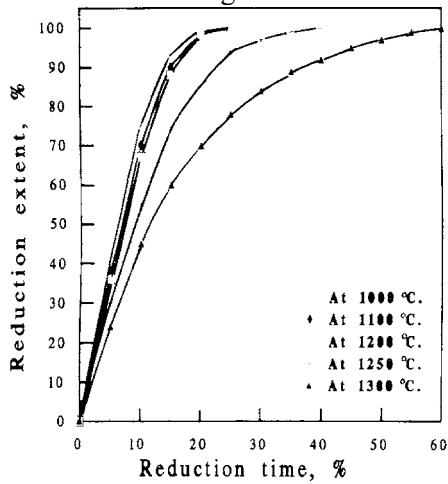


Fig. 10. Effect of firing temperatures on the reducibility of mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide

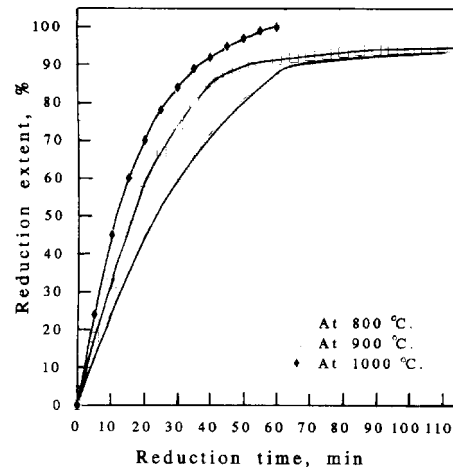


Fig. 11. Effect of reduction temperature on the reducibility of indurated mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide and fired at 1300 °C

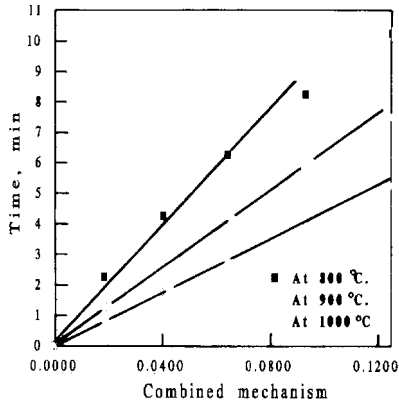


Fig. 12. Application of combined mechanism on the initial stages of mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide and reduced at 800–1000 °C

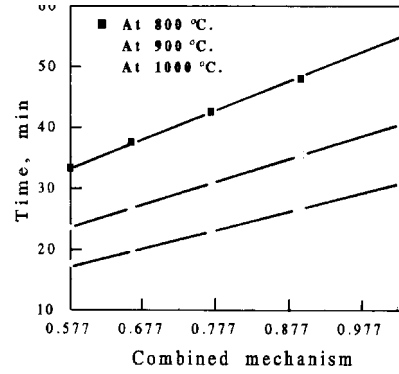


Fig. 13. Application of the combined mechanism on the final stages of mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide and reduced at 800–1000 °C

CONCLUSION

- As the amount of calcium hydroxide added increases the productivity, average drop number and compressive strength of green mill scale pellets increased.
- The compressive strength and average drop number of dried pellets increased with the increase of both the amount of calcium hydroxide and the drying temperature.
- The maximum value of compressive strength of indurated pellets was attained at 4% of calcium hydroxide addition followed by induration at 1300 °C.
- The reducibility of the indurated pellets was highest with 0.5% calcium hydroxide and decreased with increasing the amount of calcium hydroxide. While on increasing the firing temperature from 1000 to 1300°C for pellets containing 4% of calcium hydroxide the reducibility was decreased.
- The compressive strength of reduced mill scale pellets increased with increasing both the amount of calcium hydroxide and firing temperatures for pellets containing 4% of calcium hydroxide.
- The reduction process of mill scale pellets containing 4% of calcium hydroxide was controlled by combined mechanism for both the initial and final stages of reduction.

REFERENCES

- BALL D. F., FITTON J. T., DAWSON P. R., GOLDBRING D. C., 1974, *Effect of additives on the strength of fired iron ore pellets*, Trans. Inst. Min. Metall., Section C., 47–58.
- EBREHIMZEDEH-MOHAMED REZA, 1964, *Untersuchungen über das pelletieren von eisenerzen mit einem im vergleich zur heute üblichen praxis groben kornaufbau unter verwendung von bindemitteln*, Thesis for degree of Diplom Ingenieur Bergakademie Clausthal F. R. G.
- EDSTROM J. O., JERNKONT A., 1958, *Reduction of iron oxide*, No. 142, 401.
- EFIMENKO YU. G., LESHCHINSKAYA E. I. et al., 1986, *Aspect of sintering process with use of mill scale from rolling mills in mix*, Steel in the USSR, 16, 4, 161.
- FEDOROV, O.G. et al., 1985, *Preparation of fluxed pellets with various binding additives*, Metall. Gornorudn. Prom-st. (3), 60–2.
- FERREIRA S, SIGUIN D., AND GARCIA F., 1994, *Influence of temperature and additives on ferrous iron content of pyroconsolidate pellets*, Ironmaking and Steelmaking, 21, No. 3, 244–246.
- KORSHIKOV G. V, NEVMERZHITSKII E. V et al., 1974, *Effect of lime in finely ground concentrates sintering process*, Steel in USSR, No. 1, 1–5.
- MASAJIKASE, YOSKINORI UMEZU et al., 1981, *Test operation results of sinter production with slag content and high reducibility*, 102 ISIJ Meeting Lecture No. S, P. 685.
- MAYER. K., 1980, *Pelletizing of iron ores*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- MAZANEK J.O, JASIENSKA S., 1966, J. Iron-Steel Inst., No. 204, 344.
- MOHAMED O. A, AHMED Y. M. Z., 1993, *Optimization conditions for pelletizing iron ore for direct use in blast furnace*, Sixth International Symposium On Agglomeration. Nagoya, Japan, November 15–17, 432–437.
- OSIN B. V., 1954, *Negaizvest kak novoe vyazhushchee veshchestvo*, Moscow, Promstroizdat, 384.
- PASHKOV N. F., KVON S. S., YUSFIN YU. S., 1987, *Dissociation of hematite and influence of certain factors on its temperature during pellet firing*, Steel in the USSR, 294–395.
- RUCHKIN I. E., 1976, *Production of iron ore pellets*, Proizvodstvo zhelezorudnykh okatyshei, Moscow, Metallurgiya, 148.
- SAVELEV S. G., SOLOMAKHA V. N. AND GUBIN G. V., August 1987, *Production of green pellets with lime*, Steel in the USSR, 17.
- SHALABI. M. E.H, MOHAMED O. A, ABDEL-KHALEK M. H, ABDALLA F. H. A., AHMED Y. M. Z., 1994, *Influence of molasses and lime addition on the properties of iron ore pellet*, XXVI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna Przeróbki Kopalni, Ustron, Poland, 7–9 Sept, 27–37.
- SHKODIN K. K., 1963, *Kinetics reduction of agglomeration*, Stal in English, No. 2, 85–90.
- SOHN H. Y., SZEKELY J., 1972, *A structure model for gas–solid reactions with a moving boundary*, Chem. Eng. Sci, 27, 763.
- SRINIVASAN N. S. LAHIRI A. K., 1977, *Studies on the reduction of hematite by carbon*, Metal. Trans. No. 8B, 175.
- STRANGWAY P. K., 1964, M. Sc. Thesis, Met. Mater., Sci, Tranto. Univ.
- SZEKELY J., EVANS J. W., SOHN H. Y., 1976, *Gas solid reaction*, Academic Press, N. Y.
- TAKAYUKI M., YOICHI O., 1986, *Relation between reducibility and microstructure of synthesized sinter of Fe₂O₃–binary calcium ferrite*, III ISIJ, Meeting, April, Lecture No. S17, ISIJ Transactions, ISIJ 26, 306.
- TATSIIENKO, BELAEVA G. A., 1981, Sverdlovsk, Uralsmekhanobr Inst. 104–110.
- VEGMAN E. F, JEREBEN H. B. et al., 1978, *Mettalurgy of pig iron*, Metallurgiya, Moscow.
- YASUSHI ISHIKAWA, SEIJI SASAKI et al., 1981, *Production of low SiO₂ sinter at Tabata*, No. 3 Sinter plant, Nippon Steel Corp. (Improvement of sinter reducibility), 102 nd, ISIJ Meeting, Lecture No. S, P. 701.
- ZHURAVIEV, F. M., MERLIA, V. A. et al. 1987, *The use of active lime instead of bentonite in manufacture of iron ore pellets*, Metallurgy, No. 4, 16–18.

Ahmed Y.M.Z., Khedr M.H., Mohamed O.A., Shalabi M.E.H., Rola wodorotlenku wapnia w procesie produkcji grudek tlenku żelaza – zgorzeliny. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 31–41 (w jęz. angielskim)

Zgorzelina hutnicza, wartościowy surowiec wtórny, powstaje podczas walcowania blach stalowych i może być aglomerowana przez grudkowanie. Fizykochemiczne właściwości grudek tlenku żelaza produkowanego ze zgorzeliny są lepsze, jeżeli zastosuje się wodorotlenek wapnia jako dodatek. Uzyskane wyniki badań mogą być podsumowane następująco: 1) wzrost ilości wodorotlenku wapnia zwiększa produktywność, odporność grudek na zniszczenie lub spękanie charakteryzowaną tzw. *drop number* oraz zwiększa ich wytrzymałość na ściskanie, 2) wytrzymałość na ściskanie i średnia *drop number* dla suchych granulek wzrasta wraz ze wzrostem ilości wapna i temperatury suszenia, 3) maksymalna wytrzymałość na ściskanie utwardzonych grudek otrzymano przy 4% dodatku wapnia i temperaturze utwardzania 1300 °C, 4) podatność na redukcję utwardzonych grudek była najwyższa przy 0,5% dodatku wapna i malała wraz ze wzrastającą jego ilością, 5) wytrzymałość na ściskanie redukowanych grudek wzrasta wraz ze wzrostem ilości wapna i temperatury wypalania dla grudek zawierających 4% wapna, 6) proces redukcji grudek zgorzeliny żelaznej zawierającej 4% wapna była kontrolowana przez połączone mechanizmy początkowych i końcowych etapów redukcji.

A.M. AMER*, I.A. IBRAHIM**

BACTERIAL LEACHING OF COMPLEX SULPHIDE ORE FROM AKAREM AREA, EGYPT

Bacterial leaching of copper, nickel and cobalt from a complex sulphide ore was studied in shake flask experiments using *Thiobacillus ferrooxidans* at 20 °C. After 20 days of leaching all 90% of Cu, 70% Co and 95% Ni was extracted from the ore. For all sulphide minerals present in the studied ore samples, the data emphasizes that the fastest leaching rates are achieved under oxidizing conditions and low pH (< 2.5) values, where a considerable portion of ferric iron remains in the solution.

INTRODUCTION

Extraction of metals by the application of bioleaching methods holds great promise and will have an important role in the changing scenario of raw material requirements due to low grade disseminated types of mineralization and poor amenability to physical beneficiation. The principle benefits of bioleaching are less labour and energy requirements, lower capital investment and less reduced environment impact (Brierley 1977, Smith, Mishra 1993). Biological leaching of mono- and multiple sulphide ores is an established commercial process (Ahonen, Tuovinen, 1992, 1995; Atkins 1978, Bhatri et al. 1993, Brierley 1978, Bryner et al. 1954). Industrial scale dump and heap-leaching processes are especially suited for low-grade porphyry copper ores, in which primary copper minerals have been altered to secondary sulphide and oxide minerals which are readily amenable to oxidative and non-oxidative acid leaching. Acidophilic *Thiobacilli* play an important role in these processes (Bhatri 1993, Lizama 1988).

The bioleaching of low grade sulphide ore arose from the need to develop economically viable processes in the treatment of low grade ores. Of the total cost of the process where this study represents the results of some fundamental studies on bacterial leaching of complex sulphide as an alternative route of traditional leaching processes.

* Geology Dept., Faculty of Science, Alexandria University, Mohareem Bey, Alexandria, Egypt.

** Central Metallurgical R & D Institute, Helwan, Cairo.

MATERIAL AND METHODS

The geologic setting and mineralogy of the deposit have been described by Rasmy (Rasmy 1982). It has been observed that copper nickel sulphide mineralization occurs in association with peridotite, which is considered the principal host rock for the Cu–Ni sulphides which are either disseminated or massive and are generally interstitial to the olivine. Both massive and disseminated sulphides can be distinguished into two phases:

- primary sulphide minerals that include pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite,
- secondary sulphide minerals with pyrite.

Several mixtures of the sulphide ore were tested. Copper was present as chalcopyrite (CuFeS_2) and was associated with pyrrhotite (Fe_{1-x}S) while cobalt was distributed in pentlandite ($(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$) and pyrite (FeS_2). Nickel was present as pentlandite and was associated with pyrrhotite. The pyrite-dominated samples were used in this experimental study. The gangue material was mainly olivine-peridotite. The partial elemental composition of the ore samples is presented in the table.

Table. Elemental analysis of sulphide ore samples (Akarem area)

Sample	Fe, %	S, %	Cu, %	Ni, %	Co, %
A ₁	58.71	36.55	0.16	0.21	0.06
A ₂	60.52	37.03	0.07	0.24	0.03
A ₃	59.56	38.41	0.06	0.1	0.05

The rock material was crushed and sieved into different size fractions (250–90 μm). Samples were dried by placing samples overnight in an oven at 95 °C (14 % moisture content before drying). A dissolution technique was used in preparing powdered samples for analysis by atomic absorption spectroscopy (ASS). This method involves fusion with lithium metaborate (Powell, Somero 1982).

Bacteria and media

Thiobacillus ferrooxidans was obtained from the American Type Culture Collection (ATCC). The media for the growth of the used bacteria were recommended by the ATCC. Medium 64 (*Thiobacillus medium*) for the *Thiobacillus ferrooxidans* is similar to the 9k medium of Silverman and Lundgen (Silverman, Lundgren 1959) and consisted of 0.8 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.4g KH_2PO_4 , 0.16g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 20g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and 2ml of 0.5 M H_2SO_4 per liter adjusted to pH 2–8 with 0.5 M H_2SO_4 .

Culture procedures

The growth of *T. ferrooxidans* was carried out in 250 ml Erlenmeyer flasks containing 90 ml of the medium with 10 ml portion of the previous culture, i.e. 10% V/V inoculum without the ore. The flasks were incubated at 20 °C on a rotary shaker at 150 rpm. After 10 days the culture was ready for leaching tests on aliquot preparation.

Leaching experiments

Leaching experiments were carried out in 250 ml Erlenmeyer flasks containing 90 ml of leaching solution and 10g of the ground ore. The flasks were incubated at 20 °C for *T. ferrooxidans*. When the original sulphide from Akarem area was used in leaching experiments, the moisture content had been measured first in order to make 10% ore slurry. pH and redox-potential values of the solutions were measured. Redox potential was measured with Pt electrode using a standard calomel electrode (SCE) as a reference. Dissolved metals were analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS).

Sample analyses of leaching solution

During the course of leaching experiments 1 ml sample aliquats of the leaching solution were collected from the supernatant of each flask, the slurry was allowed to settle for 1 h prior to sampling. The samples were diluted to 25 ml with water, filtered and then centrifuged for 10 min at 150 rpm in order to separate the bacterial cells. The clarified solution was then analysed for Cu, Ni and Co.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of leaching copper from dry and ground or unprocessed sulphide samples from complex sulphide samples with *Thiobacillus ferrooxidans* are presented in Fig. 1. The copper from the native sulphides was nearly completely leached in 20 days and the copper concentration in the leaching solution was higher than that for dried ground and screened sample. It appears that drying makes a significant fraction of the copper resistant to leaching. Consequently, native samples were used in further leaching experiments. Fig. 1 shows the data when no cells are present in the native sample. It is indicated that more than half of the copper leaching was caused by the action of bacteria. Nickel extraction, as illustrated in Fig. 2, was relatively high (> 90%) at the beginning of the experiments and then decreased during the first 20 days. The maximum rate of nickel extraction at the beginning of the experiment was usually accompanied by a minor increase in cobalt extraction. The decreased rate of nickel extraction may be due to the nickel ions trapping by precipitates (jarosites and ferric hydroxides) formed during the leaching process.

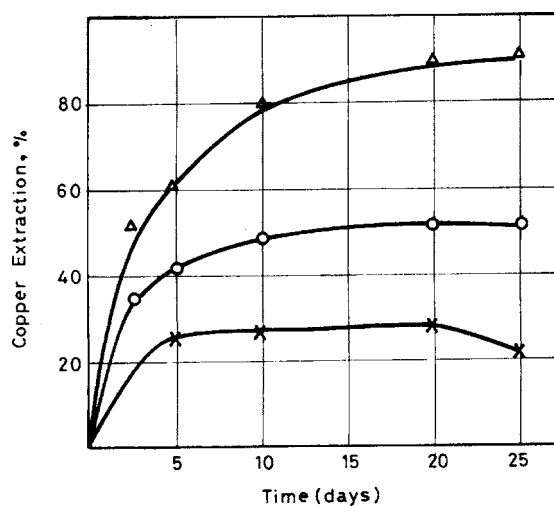


Fig. 1. Shake flask leaching of Cu from Akarem complex sulphide: ○ - *T. ferrooxidans* and dry sample, △ - *T. ferrooxidans* and native sample, × - native sample

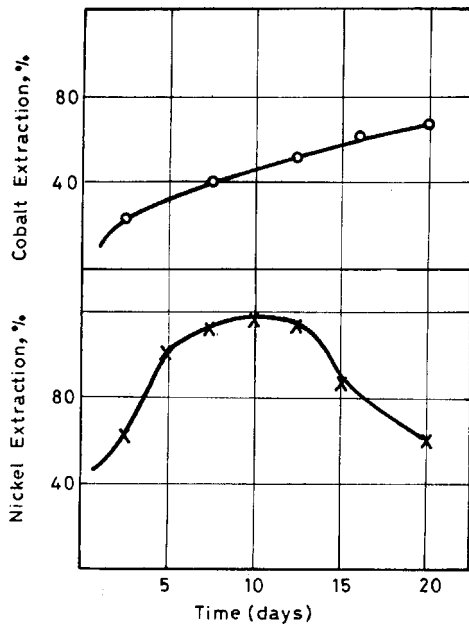


Fig. 2. Shake flask leaching of Ni and Co from Akarem complex sulphide

thermodynamically unstable in oxidative conditions. Pyrite and chalcopyrite have higher electrode potentials and are more recalcitrant than sphalerite, pyrrhotite and pentlandite. Pyrrhotite (the main source of Ni in studied ore) has a low electrode potential and is more dissolved than pyrite as is apparent from the broad pH-redox potential range where nickel dissolution took place.

Effect of pH and redox potential

Figure 3 illustrates general effects of pH and redox potential on the leaching of various metals. The average rates of leaching of cobalt and copper were highest at high redox potential (700 mV) and low pH values (< 2.5) while the leaching of nickel displayed practically no pH or redox potential dependence. The average copper leaching rate increased rapidly at pH < 2.5 and redox potential values 460 mV. The increase in redox potential with time was usually accompanied by an increase in acid consumption and in metal solubilization, while the redox conditions were mainly controlled by bacterial activity and oxygen supply.

The general trends observed here can be due to the electrochemical nature of the sulphide minerals which are

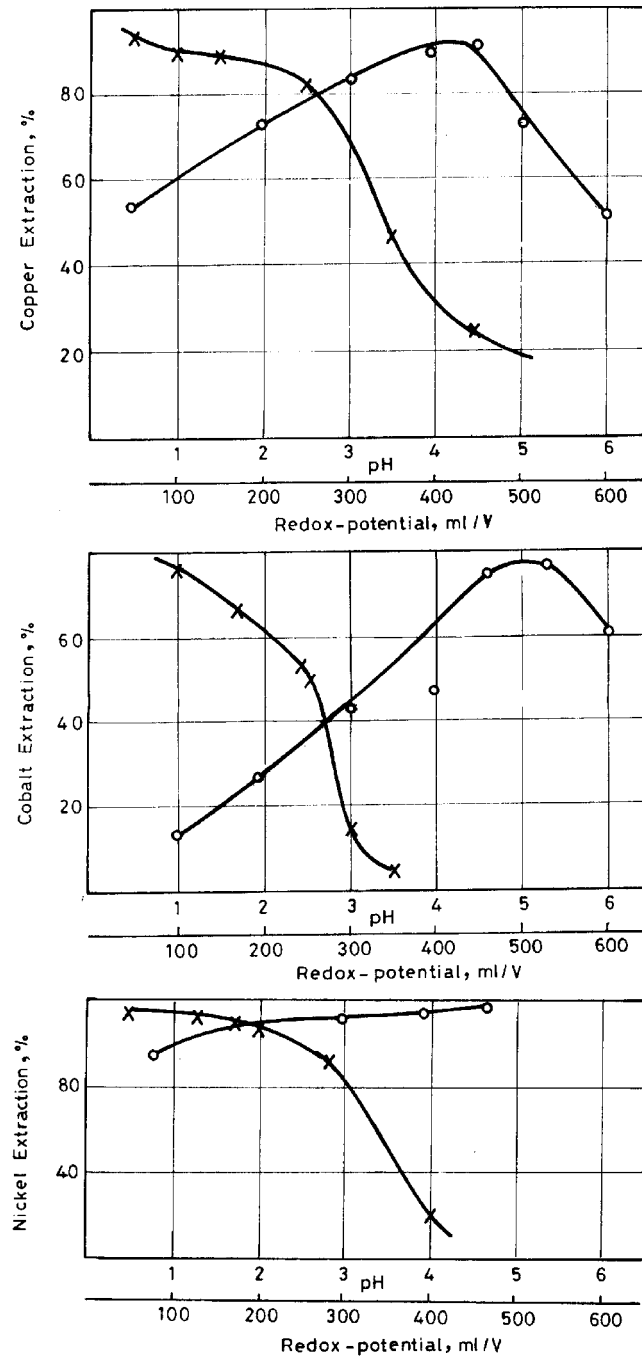


Fig. 3. Extraction of copper, cobalt and nickel as a function of pH and redox potential in flask experiments

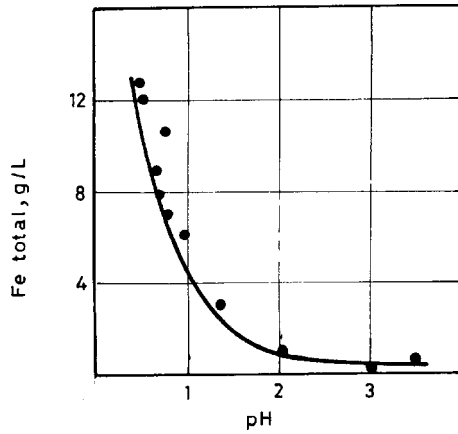


Fig. 4. Relation between total iron concentration and pH

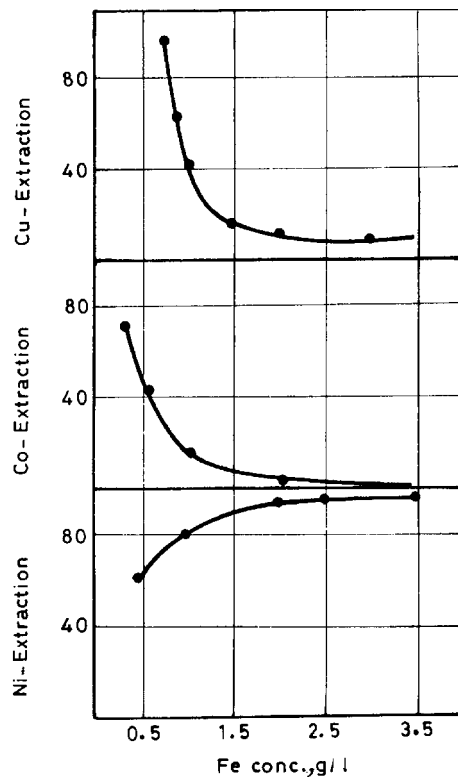


Fig. 5. Relation between metal extraction and concentration of iron

Effect of iron

A significant amount of iron was released from the sulphide minerals during the leaching process where the major part of the dissolved iron was hydrolyzed and precipitated as ferric oxyhydroxide. A compilation of the dissolved iron concentration values as a function of pH in different experiments is presented in Fig. 4.

The solubility of ferric ion precipitates in acid solutions is strongly affected by sulphate which forms stable complexes with soluble ferric ion. The concentration of dissolved ferric ion at $\text{pH} > 2.5$ was negligible, because of precipitation of Fe (III) oxyhydroxide where soluble iron may act as an effective leaching agent where as iron precipitates may suppress the dissolution processes. It was estimated that in addition to 0.5 mol/l sulphate added for pH adjustment, oxidation of sulfur would produce additional 0.5 mol sulphate/l. Soluble iron precipitates may decrease the dissolution processes. Fig. 5 shows the relationship between the concentration of ferric iron in solution and the extraction of Cu, Co, and Ni. The increased Cu, Co, and Ni extraction when soluble iron was present in the leach solution at low concentration ($< 1.5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) was observed.

Effect of particle size

The particles' size of the sulphide investigated ranged from 90 to 450 μm . As presented in Fig. 6, the extraction of copper, cobalt and nickel increased with a smaller particle size fraction and at decreasing pH values. This trend is

attributed to the increased solubility of ferric ion and higher redox potential at low pH values which together with the increase of surface area passively affected leaching rates.

Mineralogical examination of the residue

Microscopic examination of the partially leached sulphide ore revealed the common existence of Fe (III) oxide or hydroxide coatings on mineral surfaces. At higher pH values (> 3) the colour of the precipitate was brown, while at experiments conducted at pH value below 2.5 bright yellow precipitates were formed. Covellite was observed to precipitate at high redox potential even if pH of the solution was higher than 2.5 and there was no ferric iron in solution. This indicates that in the presence of ferric iron, the copper sulphide precipitation on the surface of pyrrhotite is a faster process than the oxidation of sulphide.

In complex sulphide ore material galvanic interaction between sulphide minerals may take place. It is indicated from the literature [3] that in chemical controls chalcopyrite was preferentially leached with respect to pyrite when the two minerals were in contact. In bacterial leaching experiments microscopic observations on polished specimens indicated that pyrite was more corroded than chalcopyrite.

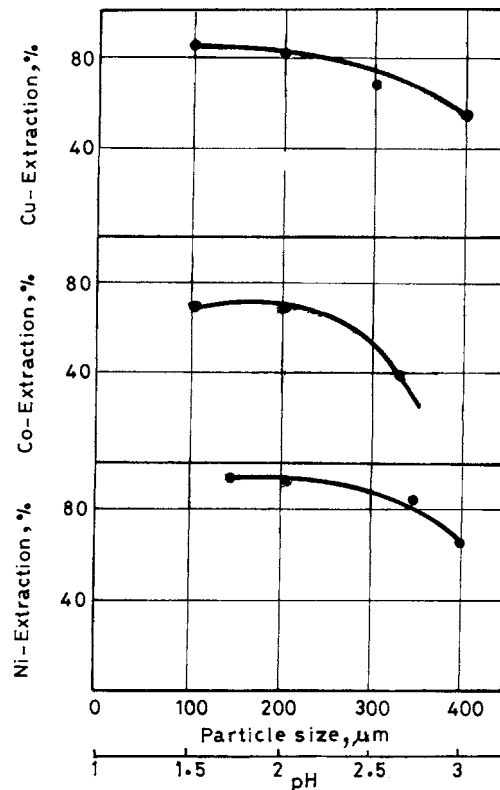


Fig. 6. Extraction of copper, cobalt and nickel as a function of particle size and pH values

CONCLUSIONS

The most significant conclusions that can be drawn from this study are:

- the primary mechanism of bacterial leaching of copper, cobalt, and nickel by *T. ferrooxidans* for the studied Akarem complex sulphide is very likely indirect in which the bacteria catalyze the oxidation of ferrous ions to ferric ions,

- leaching of copper and nickel from native sulphide ores was relatively rapid, with complete leaching occurring only when smaller particle sizes of the native sulphide samples were used,
- leaching of copper and cobalt was found to be most efficient when pH of the solution was adjusted to less than 2.5 and redox potential of about 460 mV,
- the micro-organisms, *T. ferrooxidans*, can adapt to the environment containing pyrrhotite, pentlandite, and pyrite.

REFERENCES

- AHONEN L., TUOVINEN O.H., 1992, *Bacterial oxidation of sulphide minerals in column leaching experiments at suboptimal temperature*, Appl. Environ. Microbiol., 5, 600–606.
- AHONEN L., TUOVINEN O.H., 1993, *Alterations in surfaces and textures of minerals during the bacterial leaching of complex sulphide ore*, Geomicrobiol. J., 10, 207–217.
- AHONEN L., TUOVINEN O.H., 1995, *Bacterial leaching of complex sulphide ore samples in bench-scale column reactors*, Hydrometallurgy, 37, 1–21.
- ATKINS A.S., *Studies on the oxidation of sulphide minerals (pyrite) in the presence of bacteria*, 1978, [In:] Murra, L.E., Torma A.E. Brierley J.A (eds.), *Mineralogical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*, New York, Academic Press, 403–426.
- BHATRI T.M., BIGHAM J.M., GARLSON L., TUOVINEN O.H., 1993, *Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans*, Appl. Environ. Microbiol., 59, 1984–1990.
- BRICKETT L.A., HAMMACK R.W., EDENBORN H.M., 1995, *Comparison of methods used to inhibit bacterial activity in sulphide ore bioleaching studies*, Hydrometallurgy, 39, 293–305.
- BRIERLEY C.L., 1978, *Bacterial leaching*, C.R.C critical Rev., Microbiol., 1995, 6, 207–262.
- BRIERLEY C.L., 1977, *Thermophilic microorganisms in extraction of metals from ores*, Dev. Ind. Microbiol., 18, 273–284.
- BRYNER L.C., BECK J.V., DAVIS D.B., WILSON D.C. 1954, *Microorganisms in leaching sulphide minerals*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2587–2592.
- LIZAMA H.M., SUZUKI J., 1988, *Bacterial leaching of a sulphide ore by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans. Shake flask studies*. Biotech. Bioeng., 22, 110–116.
- POWELL M.A., SOMERO G.N., 1985, *Sulphide-oxidation occurs in the animal tissue of the gutless clam, Solemya Reidi Biol. Bull.*, 169, 164–181.
- RASMY A.M., *Mineralogy of copper–nickel sulphide mineralization at Akarem Area, South Eastern Desert, Egypt*, 1982, Annals of the Geological Survey of Egypt, Vol. XII, 141–162.
- SILVERMAN M.P., LUNDGREN D.G., 1959, *Studies on the chemosynthetic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. 11. Manometric studies*, J. Bacteriol., 78, 326–331.
- SMITH R.W., MISHRA M., 1993, *Recent development in the bioprocessing of minerals*, Miner. Process. Extract. Metall. Res., 12, 37–60.

Amer A.M., Ibrahim I.A., ługowanie bakteryjne kompleksowej rudy siarczkowej z rejonu Akarem w Egipcie. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 43–50 (w jęz. angielskim)

Ługowanie bakteryjne Cu, Ni i Co z rudy siarczkowej przeprowadzono w kolbach laboratoryjnych stosując bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* w temperaturze 20 °C. Po 20 dniach wylugowano 90% Cu, 70% Co i 95% Ni. Dla wszystkich siarczków obecnych w rudzie ługowanie zachodziło najszybciej w warunkach utleniających, dla roztworu o pH poniżej 2,5 w którym znaczna część żelaza występuje w postaci jonów w roztworze.

Tomasz CHMIELEWSKI* Jerzy WÓDKA*

ODZYSKIWANIE SREBRA I MIEDZI Z ODPADOWEGO ŻUŻLA SREBRONOŚNEGO NA DRODZE ŁUGOWANIA AMONIAKALNEGO

Przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem srebra i miedzi z odpadowego żużla srebronośnego (0,95–4% Ag, 0,5–2% Cu, ok. 50 ppm Au) z procesu przeróbki szlamu anodowego powstającego podczas elektrorefinacji miedzi. Zaproponowano technologię opartą na ciśnieniowym ługowaniu amoniakalnym ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) w obecności tlenu oraz wydzielaniu metali na drodze redukcji pod ciśnieniem wodoru. Wykazano skuteczność ciśnieniowego amoniakalnego ługowania żużla srebronośnego z wielokrotnym użyciem roztworu do ługowania w celu zwiększenia stężenia metali w roztworze po ługowaniu.

WPROWADZENIE

Według ocen zapotrzebowania na srebro (Drake 1978), metal ten jest głównie stosowany do produkcji naczyń, w fotografii, do produkcji urządzeń i elementów elektrycznych, elektronicznych oraz chłodniczych, a także do wytwarzania wyrobów jubilerskich i monet – głównie o charakterze pamiątkarskim. Większość z tych wyrobów, po zużyciu, może stanowić potencjalny surowiec do wtórnego odzysku srebra. Szacuje się, że obecnie około 50% produkcji srebra na świecie pochodzi z przerobu wtórnego różnych surowców i odpadów tego metalu, a zjawisko to ma tendencję rosnącą.

Niektóre surowce srebronośne, a także surowce odpadowe, szlamy i żużle przerabia się za pomocą metod hydrometalurgicznych, opartych na ługowaniu fazy stałej w roztworach cyjankowych, tiosiarczanowych, tiomocznikowych, amoniakalnych i chlorkowych lub z zastosowaniem stężonego kwasu siarkowego w podwyższonych temperaturach (ok. 200 °C) (Murthy i Prasad 1996, Von Michaelis 1987, Almeida i Amarante 1995, Fleming 1992). Rafinacja samego metalu jest prowadzona zazwyczaj za pomocą metod ogniowych i elektrolizy.

Różnorodność i zmienna charakterystyka oraz zasoby surowców lub odpadów często preferują metody hydrometalurgiczne, jako bardziej elastyczne w sensie skali i możliwości technicznych. Wymagają one jednak często szczegółowego określenia

* Zak³ad Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wroc³awskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroc³aw.

parametrów procesu, uwzględniających specyfikę ługowanego materiału. Ostatnie lata przyniosły znaczny rozwój metod hydrometalurgicznych stosujących intensywne ługowanie ciśnieniowe – zarówno kwaśne, jak i amoniakalne (Anderson et al. 1993, Chen i Dutrizac 1990).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem srebra i miedzi z odpadowego żużla srebronośnego na drodze ciśnieniowego ługowania amoniakalnego w obecności tlenu oraz wydzielaniu metali na drodze redukcji pod zwiększonym ciśnieniem wodoru.

CHARAKTERYSTYKA SUROWCA

Żużel srebronośny jest zmielonym odpadem powstającym w metalurgicznym procesie odzyskiwania metali szlachetnych ze szlamów anodowych, otrzymywanych w procesie elektrorafinacji miedzi. Jest to materiał niejednolity zarówno pod względem składu chemicznego, jak i uziarnienia. Zawiera on od ok. 0,95% do ponad 4% srebra oraz od 0,5–2% miedzi, w zależności od partii. Innym metalem szlachetnym zawartym w żużlu jest złoto, którego zawartość szacuje się na ok. 50 ppm.

Fazowa analiza rentgenograficzna

Analiza rentgenograficzna próbki otrzymanego żużla srebronośnego wykazała, że głównymi fazami obecnymi w badanym odpadzie są: krzemionka (SiO_2), grafit (C), węglan wapnia (CaCO_3), tlenek miedzi (I) (Cu_2O). Srebro obecne jest w żużlu w postaci metalicznej.

Analiza chemiczna

Analiza składu chemicznego pierwszej partii żużla, której nie poddawano dodatkowemu mieleniu, wykonana metodą spektroskopii absorpcyjnej (ASA) wykazała następującą zawartość procentową metali: Ag – 1,85%, Cu – 1,95%, Fe – 6,64%. Druga partia żużla została zmielona do uziarnienia poniżej $160\ \mu\text{m}$ – zgodnie z wnioskami z wstępnego etapu badań. Analizy chemiczne wykazały, że ta partia żużla zawiera 0,52 % Cu i 2,22% Ag.

Badany żużel srebronośny cechuje się stosunkowo wysoką (do 4%) zawartością srebra. Fakt ten musi być brany pod uwagę przy opracowaniu założeń metody odzyskiwania tego metalu. Inną cechą badanego materiału jest znaczna (do 2%) zawartość miedzi. Ponieważ istnieje uzasadnione podejrzenie, że część srebra obecnego w żużlu jest w postaci stopu z miedzią, proponowana metoda hydrometalurgiczna musi uwzględniać roztwarzanie miedzi w celu uwolnienia srebra obecnego w postaci stopu.

Analiza ziarnowa

Skład ziarnowy badanego żużła miedzionośnego przedstawiono w tabeli 1. Analiza ziarnowa wykazuje, że posiada on stosunkowo grube uziarnienie (26,6% ziaren powyżej 0,5 mm) i że tylko ok. 50% masowych jest we frakcji poniżej 50 μm , a więc w zakresie uziarnień najczęściej stosowanych w procesach ługowania.

Tabela 1. Analiza ziarnowa żużła srebronośnego

Rozmiar ziarna, μm	Udział indywidualny frakcji, %	Udział kumulatywny frakcji, %
0	0	0
50	51,3	51,3
200	22,1	73,4
500	12,0	85,4
2000	12,6	98,0
5000	2,0	100,0

ŁUGOWANIE ŻUŻŁA W CELU ODZYSKU SREBRA I MIEDZI

Skład chemiczny i fazowy badanego żużła, a przede wszystkim stosunkowo wysoka zawartość w nim srebra i miedzi powodują, że niektóre potencjalne sposoby jego hydrometalurgicznej przeróbki muszą być od razu wyeliminowane, zwłaszcza zaś metody oparte na zastosowaniu roztworów związków kompleksowych. Należy więc odrzucić zarówno metodę cyjankową, jak i metodę tiomocznikową, jako nieefektywne ekonomicznie. Są one stosowane do surowców o znacznie niższej zawartości srebra. Głównym argumentem są przewidywane wysokie koszty obu procesów związane ze znacznym zużyciem odczynników ługujących.

Spośród metod hydrometalurgicznych, dających możliwość skutecznego i selektywnego wylugowania Ag i Cu z badanego żużła wybrano wstępnie metodę kwaśną (H_2SO_4 + tlen pod zwiększonym ciśnieniem + katalizator azotynowy) oraz metodę amoniakalną (NH_3 + NH_4^+ + tlen pod zwiększonym ciśnieniem). Obie metody są metodami ciśnieniowymi i podczas ługowania wymagają zastosowania reaktorów ciśnieniowych (autoklawów). Wstępne eksperymenty ługowania kwaśnego pod ciśnieniem tlenu wykazały jednak, że ze względu na obserwowany rozkład obecnej w żużlu krzemionki i wytrącanie koloidalnych kwasów krzemowych nie jest możliwy rozdział faz mieszaniny po ługowaniu. Specyfika składu badanego żużła nie pozwala więc na zastosowanie kwaśnej metody ługowania, stąd podjęto próbę odzyskiwania srebra i miedzi metodą amoniakalną.

Metodyka

Ciśnieniowe ługowania amoniakalne prowadzono w autoklawie laboratoryjnym o objętości 1 dm³ z mieszaniem. Stosowano roztwór amoniaku o stężeniu 25 g·dm⁻³, zawierający sole amonowe jako czynnik buforujący (NH₄Cl lub (NH₄)₂SO₄) o stężeniu 50 g·dm⁻³. Obecność soli amonowych w układzie ługowania amoniakalnego jest konieczna do utrzymania optymalnego zakresu pH ługowania i ograniczenia możliwości hydrolizy srebra i miedzi (Łętowski 1975, Habashi 1993). pH roztworów kierowanych do ługowania wynosiło 10,0. Ze względu na planowaną w badaniach recyrkulację roztworu do ługowania, używano nadmiaru czynnika ługującego ($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \sim 2,2 \text{ M}$).

W reaktorze umieszczano 200 g próbkę żużła oraz 1 dm³ roztworu amoniakalnego. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 95 lub 110 °C, a następnie wprowadzano z butli mieszaninę O₂/N₂, utrzymując ciśnienie parcjalne tlenu równe 5 atm. Opierając się na wynikach wstępnych badań, przyjęto czas ługowania 2 godziny. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury otoczenia na sączku oddzielano wyługowaną fazę stałą od roztworu i pobierano próbki obu faz do analiz. W niektórych eksperymentach roztwór ponownie wprowadzano do reaktora i wykonywano proces ługowania świeżej porcji żużła.

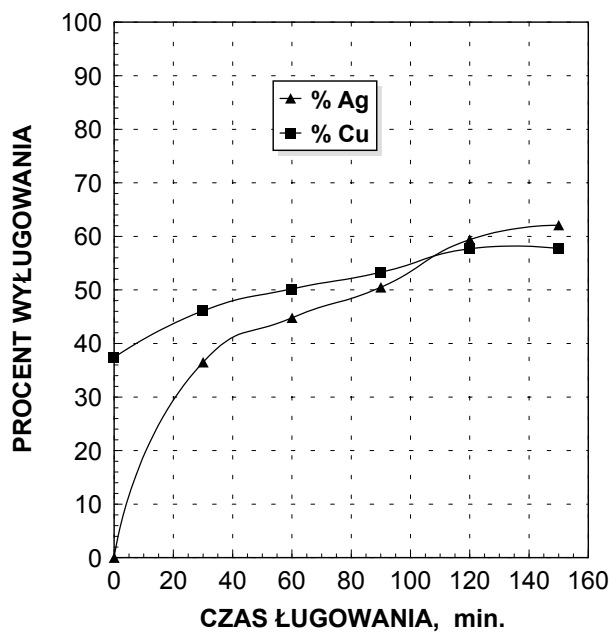
Roztwór po ługowaniu, zawierający miedź i srebro w postaci ich kompleksów amoniakalnych: Cu(NH₃)₄²⁺ i Ag(NH₃)₂⁺ poddawano redukcji ciśnieniowej wodorem. Proces redukcji prowadzono w temperaturze 160 °C i pod ciśnieniem wodoru 20 atm. Czas redukcji wynosił 180 min. Stopień zredukowania metali określano na podstawie analizy stężenia metali w roztworze.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

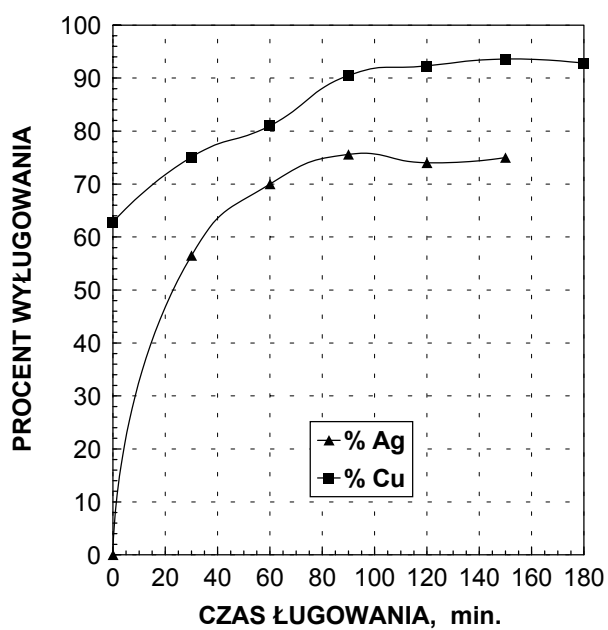
Biorąc pod uwagę skład chemiczny żużła oraz wstępne wyeliminowanie metody kwaśnej, zdecydowano się podjąć próby odzyskiwania srebra na drodze ługowania amoniakalnego, pod ustalonym ciśnieniem tlenu równym 5 atm. Ługowanie amoniakalne jest znane jako najbardziej selektywne w odniesieniu do obu głównych składników żużła: srebra i miedzi. W warunkach ługowania amoniakalnego nie ulega roztwarzaniu żelazo (jego zawartość w surowcu przekracza 6,5%) ze względu na wysokie pH roztworu ługującego i hydrolizę Fe. Roztwory amoniakalne są również obojętne w odniesieniu do składników płonych żużła (krzemiany i węglany).

Rysunek 1 przedstawia zależność stopnia wyługowania miedzi i srebra z żużła w funkcji czasu ługowania amoniakalnego. Proces prowadzono w temperaturze 95 °C; stosunek masowy fazy stałej do roztworu wynosił 1 : 5. Widać, że już w początkowym okresie obserwuje się wysoki stopień wyługowanie miedzi, która – zgodnie z wynikami fazowej analizy rentgenowskiej – występuje w żużlu w postaci tlenków. Łatwo więc ulega ługowaniu amoniakalnemu nawet bez obecności utleniacza (tlenu).

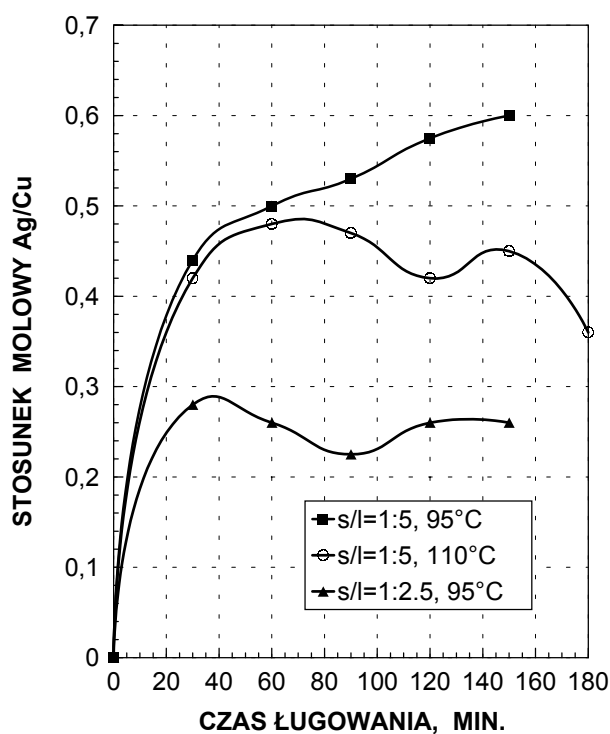
W warunkach beztlenowych ługowanie miedzi jest zatem selektywne i może być wykorzystane jako sposób rozdzielania obu metali. Po ok. 120 minutach ługowania w obecności tlenu następuje 60% odzysk miedzi i srebra do roztworu. Obserwowane stężenia tych metali w roztworze wynosiły $2,3 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Ag) i $2,25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Cu).



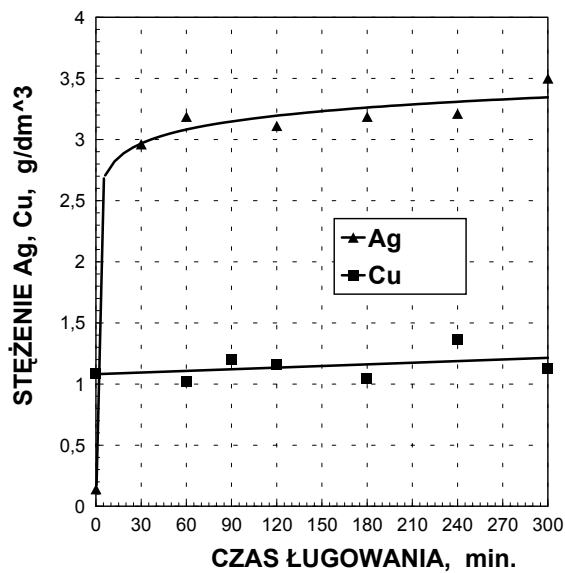
Rys. 1. Zależność stopnia wylugowania Ag i Cu od czasu ługowania żuźla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 95 °C, ciśnienie tlenu 5 atm



Rys. 2. Zależność stopnia wylugowania Ag i Cu od czasu ługowania żuźla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 110 °C, ciśnienie tlenu 5 atm



Rys. 3. Stosunek molowy Ag:Cu w roztworze podczas ługowania amoniakalnego żużla



Rys. 4. Zależność stężenia Ag i Cu od czasu ługowania zmielnego (< 160µm) żużla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 95 °C, ciśnienie tlenu 5 atm

Podwyższenie temperatury procesu ługowania do 110 °C (rys. 2) przy zachowaniu pozostałych parametrów jak na rys.1 pozwoliło na zwiększenie stopnia wyługowania srebra do 75% i miedzi do 95%. Stężenia tych metali w roztworze po ługowaniu wynosiły 2,8 g·dm⁻³ (Ag) i 3,6 g·dm⁻³ (Cu). Podwyższenie stosunku masy fazy stałej do ciekłej do wartości 1:2,5 zapewniło wyługowanie 37,8% srebra i 81,3% miedzi. Stężenia tych metali w roztworze wynosiły 2,8 g·dm⁻³ (Ag) i 6,34 g·dm⁻³ (Cu). Oznacza to, że wzrost zawartości fazy stałej w ługowanej mieszaninie jest w tym wypadku niekorzystny, prowadzi bowiem do znacznego obniżenia szybkości ługowania srebra.

Selektywność procesu ługowania srebra jest określona przez wartość stosunku stężeń molowych Ag:Cu w roztworze. Analiza tego stosunku w roztworze podczas ługowania w różnych warunkach (rys. 3) wskazuje, że jest on najkorzystniejszy dla ługowania prowadzonego w temperaturze 95 °C i przy zagęszczeniu fazy stałej w zawieszynie – s:l = 1:5. Biorąc pod uwagę stosunkowo wysoką zawartość miedzi zarówno w fazie stałej, jak i w roztworze po ługowaniu, należy w proponowanej metodzie uwzględnić potrzebę rozdzielenia tych dwóch metali na jednym z etapów procesu oraz konieczność regeneracji i zwracania roztworu do procesu ługowania.

Uzyskane wyniki ługowania amoniakalnego wskazują na dużą skuteczność proponowanej hydrometalurgicznej metody odzyskiwania srebra. W temperaturze 110 °C otrzymuje się ok. 75% wyługowania Ag z fazy stałej o uziarnieniu pokazanym w tabeli 1. Kształt krzywych stężenie–czas ługowania pokazanych na rysunkach 1 i 2 dowodzi, że w pierwszym etapie ługowania (do ok. 60 min.) następuje roztwarzanie najdrobniejszych ziaren żużla. Drugi etap jest zdecydowanie najwolniejszy, gdyż następuje w tym czasie ługowanie ziaren o największej średnicy. Stąd sumaryczny czas ługowania żużla przekracza 120 minut. Aby zwiększyć zarówno szybkość procesu odzyskiwania metali, jak i wydajności procesu ługowania zastosowano wstępne mielenie materiału przed ługowaniem.

Na podstawie zmian stężenia Cu i Ag podczas ługowania żużla zmielonego poniżej 160 μm widać (rys. 4), że po ok. 60 minutach następuje ustalenie się równowagowego stężenia Ag w roztworze. Wyługowanie miedzi obecnej w fazie stałej w postaci tlenków zachodzi selektywnie bez obecności tlenu, a stężenie tego metalu w roztworze osiąga wartość maksymalną jeszcze przed wprowadzeniem tlenu. Proces ługowania srebra, choć wymaga obecności tlenu, jest bardzo szybki w badanych warunkach. W celu maksymalnego zwiększenia stężeń Ag i Cu w roztworze podjęto próby dwukrotnego ługowania amoniakalnego żużla:

- ługowanie roztworem NH₃+ NH₄Cl
- ługowanie roztworem NH₃+ (NH₄)₂SO₄.

Analizy stężenia miedzi i srebra w obu roztworach zestawiono w tabelach 2 i 3.

Wyniki przedstawione w tabeli 2 w pełni potwierdzają wnioski, że wyługowanie Cu i Ag w I stopniu ługowania zachodzi w przyjętych warunkach łatwo. Po wprowadzeniu roztworu po I stopniu ługowania i świeżej porcji żużla do reaktora (bez tlenu) obserwuje się wyraźny wzrost stężenia miedzi oraz spadek stężenia srebra.

Prawdopodobnym powodem obserwowanego efektu jest selektywna adsorpcja kationów diaminasrebra – $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ – na powierzchni zawartych w żużlu cząstek grafitu w warunkach nieutleniających i/lub wytrącanie osadu AgCl w obecności chlorku amonowego. Równocześnie, w warunkach beztlenowych, obserwuje się intensywne ługowanie miedzi, co potwierdza obecność tego metalu w postaci tlenków (CuO lub Cu_2O). Wprowadzenie tlenu do reaktora prowadzi do ponownego wzrostu stężenia srebra w roztworze.

Tabela 2. Stężenie Cu i Ag w roztworach podczas dwukrotnego ługowania żużla srebronośnego roztworem NH_3 ($25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) + NH_4Cl ($50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Stopień ługowania	Metal	Stężenie w roztworze, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Uwagi
I	Cu	2,15	roztwór po ogrzaniu w autoklawie do 110°C bez tlenu
	Ag	0,11	
I	Cu	2,84	roztwór po dwugodzinnym ługowaniu w autoklawie w obecności tlenu
	Ag	2,32	
II	Cu	2,22	przesącz po I stopniu ługowania
	Ag	1,85	
II	Cu	4,76	po ogrzaniu do temperatury 110°C bez tlenu
	Ag	0,075	
II	Cu	5,04	po dwugodzinnym ługowaniu w obecności tlenu
	Ag	2,76	

Tabela 3. Stężenie Cu i Ag w roztworach podczas dwukrotnego ługowania żużla srebronośnego roztworem NH_3 ($25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Stopień ługowania	Metal	Stężenie w roztworze, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Uwagi
I	Cu	2,29	roztwór po ogrzaniu w autoklawie do 110°C bez tlenu
	Ag	0,087	
I	Cu	2,76	roztwór po dwugodzinnym ługowaniu w autoklawie w obecności tlenu
	Ag	2,26	
II	Cu	2,42	przesącz po I stopniu ługowania
	Ag	1,86	
II	Cu	4,84	po ogrzaniu do temp. 110°C bez tlenu
	Ag	0,075	
II	Cu	4,95	po dwugodzinnym ługowaniu w obecności tlenu
	Ag	4,35	

W kolejnych stopniach ługowania ciśnieniowego obserwowano wzrost stężenia miedzi w roztworze. Stężenie srebra ulegało obniżeniu w kontakcie ze świeżą porcją fazy stałej wskutek sorpcji aminakompleksów srebra lub wytrącania AgCl , po czym ponownie rosło po wprowadzeniu tlenu. Można więc przyjąć, że zastosowanie dwukrotnego lub wielokrotnego ługowania żużla tym samym roztworem ługującym w celu zwiększenia stężenia srebra w roztworze jest skuteczne przy zachowaniu optymalnych parametrów ługowania.

Eksperymenty ciśnieniowego ługowania amoniakalnego (tabela 2) potwierdziły zatem wcześniejsze wyniki. Obserwowano systematyczny wzrost stężenia miedzi (II) w roztworze (również bez obecności tlenu) oraz spadek stężenia srebra w warunkach beztlenowych.

Aby sprawdzić przyjętą hipotezę, że obecność jonów chlorkowych może wpływać na proces wytrącania AgCl i w efekcie obniżyć skuteczność ługowania srebra, wykonano eksperymenty z zastosowaniem siarczanu amonowego (zamiast chlorku amonowego) jako czynnika buforującego. Wyniki tych doświadczeń pokazano w tabeli 3. Stwierdzono, że podobnie jak w roztworach chlorkowych, obserwuje się roztwarzanie miedzi w roztworze amoniakalnym bez obecności tlenu, nie następuje natomiast ługowanie srebra w warunkach beztlenowych. Końcowe stężenia Ag w roztworach zawierających chlorki i siarczany są podobne (tabela 2 i 3).

Powtórne zastosowanie roztworu po I stopniu ługowania do ługowania II stopnia nowej partii żużla wykazało (tabela 3), że – podobnie jak w beztlenowym roztworze zawierającym NH_4Cl – następuje obniżenie stężenia srebra w obecności świeżej partii żużla. Końcowe stężenie srebra w roztworze zawierającym siarczan amonowy wynosiło $4,35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i było znacznie wyższe od obserwowanego w roztworze po II stopniu ługowania lecz zawierającym chlorki ($2,76 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, tabela 2). Potwierdza to przyjętą wcześniej hipotezę o możliwości zarówno wytrącania AgCl z roztworu, jak i selektywnej sorpcji jonów diaminasrebra na powierzchni grafitu podczas amoniakalnego ługowania w warunkach beztlenowych.

Wydzielanie srebra i miedzi na drodze redukcji ciśnieniowej

Wydzielanie srebra i miedzi z roztworów amoniakalnych po ługowaniu ciśnieniowym żużla najlepiej prowadzić na drodze redukcji ciśnieniowej gazowym wodorem w warunkach hydrotermalnych. Proces ten można w praktyce prowadzić w tym samym reaktorze, w którym przebiegało ługowanie ciśnieniowe żużla.

Roztwory amoniakalne Ag i Cu (stężenie Ag – $4,35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, stężenie Cu – $4,95 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) poddawano wydzielaniu metali w temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 20 atm. Proces redukcji trwał 180 min. W wyniku redukcji ciśnieniowej następuje najpierw całkowite wytrącenie z roztworu srebra metalicznego w postaci proszku. Analizy srebra w roztworze po redukcji wykazały ślady Ag (na poziomie oznaczalności metody). Miedź, jako metal mniej szlachetny od srebra, wytrąca się w tych warunkach w drugiej kolejności, po wytrąceniu srebra.

Można zatem oczekiwać, że w przypadku prób ciągłych, z zamkniętym obiegiem roztworów, wytrącanie miedzi wraz ze srebrem będzie miało miejsce w kolejnych zawrotach roztworów w cyklu: ługowanie–redukcja ciśnieniowa, po osiągnięciu krytycznego poziomu stężenia tego metalu. Produktem redukcji w zamkniętym cyklu będzie więc proszek Ag–Cu, w którym stosunek Ag:Cu będzie zbliżony do tego, jaki jest w kierowanym do ługowania żużłu. Proszek taki powinien być następnie poddawany procesowi rafinacji.

Wnioski

- Proces odzysku srebra i miedzi z odpadowego żużła srebronośnego jest możliwy z dużym uzyskiem na drodze selektywnego ługowania amoniakalnego w obecności tlenu pod zwiększonym ciśnieniem, stosowanego jako utleniacz srebra, a następnie redukcji ciśnieniowej wodorem. Roztwór po wydzieleniu metali kierowany będzie ponownie do procesu ługowania po korekcji pH za pomocą amoniaku. Aby ograniczyć wytrącanie AgCl z roztworu, zaleca się użycie siarczynu amonowego jako czynnika buforującego roztwór kierowany do ługowania i redukcji.

- Po osiągnięciu warunków równowagi zamkniętego cyklu: ługowanie–redukcja ciśnieniowa, produktem wydzielenia będzie metaliczny, mieszany proszek Cu–Ag, w którym stosunek zawartości Cu:Ag będzie odpowiadał stosunkowi zawartości tych metali w żużlu. Proszek taki powinien być następnie poddawany procesowi rafinacji dla otrzymania czystych metali: Cu i Ag.

- Grafit jako składnik żużła może mieć niekorzystny wpływ na proces ługowania. Ujawnia on bowiem swoje selektywne właściwości sorpcyjne w stosunku do aminakompleksów srebra, obniżając przez to stężenie srebra w roztworze w przypadku braku tlenu. Wydaje się, że należy rozważyć możliwość ograniczenia zawartości grafitu w żużlu (np. na drodze prażenia utleniającego lub wyflotowania). Dwustopniowe ługowanie fazy stałej powinno ograniczyć do minimum straty srebra.

LITERATURA

- ALMEIDA M. F., AMARANTE M. A., 1995, *Leaching of a silver bearing sulphide by-products with cyanide, thiourea, and chloride solutions*, Min. Engng., 8(3) 257–271.
- ANDERSON C. G., HARRISON K. D., KRYS L. E., 1993, *Process integration of sodium nitrate oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching*, 17th Int. Precious Metals Institute Conference, 1993, Newport.
- CHEN., DUTRIZAC J. E., 1990, *Mineralogical characterization of anode slimes, Part 6, Pressure leached slimes from the CCR Division of Noranda Minerals Inc.*, Can. Met. Q., 29(4) 293–305.
- DRAKE H. J., 1978, *Silver, Mineral-Commodity Profiles MCP-24*, US Department of the Interior.
- FLEMING C. A., 1992, *Hydrometallurgy of precious metals recovery*, Hydrometallurgy, 30, 127–162.
- HABASHI F., 1993, *A Textbook of Hydrometallurgy*, Libr. Press. Univ. Laval.
- ŁĘTOWSKI F., 1975, *Podstawy Hydrometalurgii*, PWN, Warszawa.

MURTHY D. S. R., PRASAD P. M., 1996, *Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants*, Hydrometallurgy 42, 27–33.

VON MICHAELIS H., 1987, *The prospects for alternative leach reagents – Can precious metal producers get along without cyanide*, Eng. Min. J., 188, 42–44.

Chmielewski T., Wódka J., Recovering of silver and copper from silver-bearing waste slag by ammonia leaching., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31 51–61 (in Polish)

The results are presented on hydrometallurgical recovering of silver and copper from silver-bearing waste slag containing 0,95–4% Ag, 0,5–2% Cu, and about 50 ppm Au. The waste slag originates from metallurgical processing of anodic slimes from copper electroraffination. The ammonia-based method was proposed involving the oxygen pressure leaching in $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ solution and then selective hydrothermal precipitation of silver and copper with hydrogen under pressure. This method appeared to be efficient while the concentration of metals (Ag, Cu) in the leaching solution can be substantially elevated in a multiple leaching with circulating leaching solution.

Maria C. COSTA *

HYDROMETALLURGY OF GOLD: NEW PERSPECTIVES AND TREATMENT OF REFRACTORY SULPHIDE ORES

In the last two decades a considerable number of new hydrometallurgical processes have been developed and implemented in gold industry allowing the economical treatment of increasingly complex and lower grade ores as well as refractory ores. As a result, all over the world the production of gold has almost doubled in the last 20 years. In order to overcome the environmental problems caused by cyanidation, new leaching agents have been searched and new leaching techniques, particularly heap leaching, were developed for the treatment of low grade ores. The developments related with gold extraction from pregnant solutions include, carbon-in-pulp, carbon-in-leach processes, the use of resins and solvent extraction techniques. A considerable effort has also been made to treat refractory ores. With that purpose pressure oxidation, bacterial oxidation and more recently electro-oxidation have been investigated with good results as alternative techniques to the classical oxidative roasting. In this paper those developments are revised and considerable attention is given to the electrochemical treatment of refractory sulphide ores.

CYANIDATION

The traditional hydrometallurgical process to recover gold from its ores and concentrates is cyanidation which consists in a cyanide leaching in basic media, described by the following reaction:



followed by zinc cementation according to:



After its first industrial application in 1889 at the Crown Mine in New Zeland (Fleming 1992), the process remained practically unchangeable for 80 years. However, in the last decades there have been developments to the traditional process in order to extend its applicability to different new materials (low-grade and some complex ores) and to turn the process more efficient and economic. Carbon-in pulp

* Universidade do Algarve, UCTA, Campus de Gambelas, 8000 Faro, Portugal.

(CIP), carbon-in-leach (CIL), resin-in-pulp (RIP) and resin-in-leach (RIL) are the examples of those developments, where activated carbon and resins are utilized directly in the pulp, alternatively to zinc, making useless filtration and decantation steps and decreasing capital and operating expenses. Although the advantages presented by resins – high selectivity and efficiency even for very dilute solutions – their use is not widely spread at the moment for economical reasons.

The synthesis of extractants able to combine leach-solvent extraction and electrowinning for the recovery of gold from low grade ores has been attempted. Several projects have been conducted with the aim of developing an extractant which would extract gold from typical cyanide solutions (Fleming 1992; Alguacil et al. 1994, Caravaca 1994; Kordosky et al. 1992) or from other alternative lixivants (Alguacil et al. 1993) and strip the gold into a purified solution from which the precious metal can be electroon. Weak base amines whether alone or modified with organophosphorous esters and/or oxides can extract gold at $\text{pH} < 9$. Quaternary amines show excellent extraction properties for gold at $\text{pH} = 10$. A series of compounds based on the guanidine functionality were specially synthesized for gold recovery from cyanide solutions. Several authors have commented the advantages that solvent extraction for gold recovery could offer over conventional technologies (Wan et al. 1990). The availability of a reagent able to joint successfully extraction and stripping steps may be the key to the successful application of solvent extraction-electrowinning technology.

Table 1. Leaching systems for gold

Leaching agent	Oxidant	Complexes	Ke^*	General conditions
Basic systems				
Cyanide	O_2	AuCN_2^-	2×10^{38}	$\text{pH} > 10$
Neutral systems				
Thiosulphate	O_2	$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	5×10^{28}	$\text{pH} > 7; T = 60^\circ\text{C}$
Bromide	Br_2	AuBr_4^-	10^{32}	$\text{pH} = 7$
Acid systems				
Chloride	Cl_2	AuCl_4^-	10^{26}	$\text{pH} < 2$
Ferric chloride	Fe^{3+}	AuCl_4^-		
Thiocyanate	$\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	10^{17}	$\text{pH} < 3$
Thiourea	$\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$	2×10^{23}	$1 < \text{pH} < 2$

K_e^* - stands for stability constants of the complexes.

The application of heap leaching techniques for gold recovery is a relatively recent innovation which was developed by American researchers in the late 1960s (Fleming 1992; Wall et al. 1987). The process is very simple and consists in spraying dilute cyanide solution onto the top of the heap after piling the ore to a given height (generally between 3 and 18 m). The leach solution flows down through the heap to a collection pound and it is pumped through carbon columns for gold recovery. The pregnant solution containing usually 1–3 ppm of gold can also be treated by zinc cementation although carbon adsorption is more efficient for the treatment of large volumes of low-grade solutions. However refractory ores and ores containing species that consume excess of cyanide or oxygen are not suitable to heap leaching because of difficulties in controlling leaching chemistry within the heap. Heap leaching techniques for gold recovery from low-grade ores have become widespread in recent years (Maki 1989; Anderson 1989) because of their flexibility for small and large scale operation and very low costs.

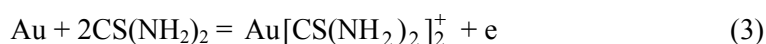
Despite the recognized advantages of cyanidation - simplicity, efficiency and economy – environmental and labour safety requirements, together with the need to treat increasingly low grade and complex sulphide ores, have stimulated the investigation and development of alternative non-toxic leaching agents. Table 1 lists the media usually considered for gold dissolution.

Overall, thiourea leaching has shown to be particularly successful. Due to its high complexing ability, it has long been recognized as an excellent reagent for precious metals leaching (Bruckard et al. 1993; Schulze 1984).

THIOUREA LEACHING

The dissolution of gold with thiourea solutions was first described by Plaksin and Kolkhova (Plaksin et al. 1941) but only in 1976 the process was applied in a French plant (Groenwald 1977). Several studies have been done to clarify the dissolution mechanism and the influence of the experimental parameters involved (Schulze 1984; Groenwald 1977; Deschènes et al. 1988)

Described generically by the following reaction:



the system requires the presence of an oxidizing agent ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O_2 , KMnO_4) to promote thiourea oxidation into formamidine disulphide, according to the reaction:



Gold is then oxidized in acid media forming with thiourea a stable complex:



The advantages and drawbacks of thiourea leaching have been extensively reviewed by several authors (Abrantes et al. 1995; Pyper et al. 1981). Fewer hygiene-environmental problems, higher rate of gold dissolution and lower degree of inhibition are the principal advantages. Due to the irreversible decomposition of formamidine disulphide:



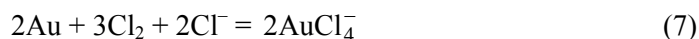
the high reagent consumption has been referred as the main disadvantage. To avoid the decomposition of formamidine disulphide, a strict control of the experimental conditions is required.

OTHER LEACHING SYSTEMS

Halogens

The use of halogens as gold lixiviantes has shown to be very promising considering the stability of the complex formed. Gold form Au (I) and Au (III) complexes with chloride, bromide and iodide, depending on the solution conditions, with the following order of stability: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (Distin et al. 1985).

Although there are some references to the chlorination of gold ores based on the reaction:



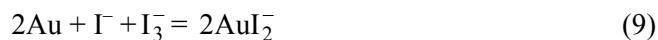
with good results, preference has been done to the use of bromide media.

The first reference of the use of bromide solutions dates from 1982 and the reaction involved is:



Excellent kinetics and high recovery percentages have been referred (Dadgar 1989).

McGraw and Coworkers (McGraw et al. 1985) have suggested the use of iodide electrolytes for sulphide ores leaching. In the last few years there has been a crescent interest for the use of iodide systems. The dissolution process can be described by the following reaction:

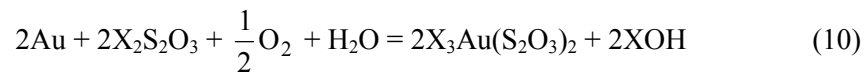


and presents as main advantages the high stability of the solutions and their low oxidation potential (Qi et al. 1991; Ahgelidis et al. 1995).

Thiosulphate

The first reported use of thiosulphate for precious metal extraction dates back to the beginning of the century. In that method, known as Patera's process, the ore was first roasted in a chloride atmosphere and just after a thiosulphate leaching was used to recover gold and silver (Zipperian et al. 1988).

After several decades the importance of thiosulphate was pointed out again by Berezowsky and Septon (Berezowsky et al. 1979) who developed a leaching process using ammonium thiosulphate for the recovery of gold and silver from residues with good results and successful kinetics. The metal dissolution generally occurs in neutral medium in the presence of oxygen:



where $\text{X} = \text{NH}_4^+$ or Na^+ , and a severe pH control is required (Berezowsky et al. 1979). The non-toxicity of the solutions involved and the high efficiency for both gold and silver turns the process very promising. The high reagent consumption is the principal obstacle to its industrial application.

Thiocyanate

The first paper reporting the ability of thiocyanate to recover gold dates back to 1905 (White 1905), but only in 1986 Fleming (Fleming 1986) referred again the potentialities of this compound for precious metal recovery.

Metal dissolution with thiocyanate needs acid medium and the use of oxidizing agents. The gold complexes obtained are $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ and $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$. Because it is a very recent technique, its kinetics and thermodynamics are not yet well clarified.

Refractory gold ores

Refractory ores are characterized by low recoveries and high reagent consumption when subjected to direct leaching and several attempts have been done to process efficiently those raw materials. In the last few years with the depletion of high grade and free-milling ores and with the development of economic and feasible pre-treatment techniques, there has been an increasing interest by the exploitation and processing of that kind of raw materials (Fleming 1992; Komnitsas et al. 1989; Henley 1989).

The refractory behaviour can be due to several reasons. The most important cause of refractoriness is related with the fact that gold can be finally disseminated in small particles within the mineral layer, usually arsenopyrite or pyrite. In that case gold is called invisible because it is not detected by the usual detection techniques and it is not accessible to the leaching agent. Some tellurides and carbonaceous ores are also

suspected to occlude gold inside their lattice. Other causes of refractoriness are due to chemical reactions between the minerals and the compounds used in the leaching solutions. Minerals such as pyrite (FeS), covelite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) as well as native copper can react with cyanide decreasing the efficiency of leaching (Komnitsas et al. 1989). Other species like Fe²⁺, S²⁻, S₂O₃²⁻ and arsenates tend to consume the oxygen vital for the metal dissolution with cyanide and thiosulphate (Iglésias et al. 1993). In these cases changing the leaching agent can be the most practical solution.

During roasting or other metallurgical operations, the formation of insoluble products or the occurrence of passivation phenomena (formation of iron and lead oxides and antimony compounds) can also be responsible for low recoveries.

The presence of carbonaceous materials reduces gold extraction by virtue of their ability to re-adsorb gold once it has been leached, a phenomenon that is known as preg-robbing in the industry. Blinding and deactivation of the carbonaceous ores with organic compounds such as kerosene is a cheap method among others to solve the problem (Fleming 1992).

In order to overcome the refractory character presented by such ores a pre-treatment is required to breakdown the sulphide matrix and renders the gold amenable for recovery prior the application of any conventional treatment. The traditional route to treat these types of raw materials is by oxidative roasting of the sulphides before leaching, generally cyanidation. Alternative viable methods of oxidation have been developed to eliminate pollution problems caused by the emission of toxic gases (SO₂ and As₂O₃) during oxidative roasting. These new methods include pressure oxidation, bio-oxidation and more recently electrooxidation which has shown to be an efficient and promising technique (Costa 1996).

PRE-TREATMENT OF REFRACTORY ORES

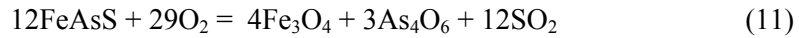
Grinding

Grinding can be the most simple solution for ores that present a suitable granulometric size. For low granulometric sizes, a more drastic treatment is necessary.

Roasting

Roasting is the most popular process for the treatment of refractory sulphide ores and it is practised since 1898 (Fleming 1993). It is also used for carbonaceous materials because it is the only efficient way to eliminate completely the carbon content. The process consists in the transformation of iron sulphides to high porosity iron oxides:

Arsenopyrite



In spite of being a well-established method widely applied, it is expensive and environmentally undesirable considering the present standards for a clean environment. Thus, the pollution problems caused by roasting have stimulated the investigation of new hydrometallurgical treatments based on chemical, biological and electrochemical oxidation.

Pressure oxidation

In recent years there has been an increasing tendency in the industry to use pressure oxidation instead of the traditional roasting methods not only for environmental reasons but also because gold recovery after pressure leaching is generally superior than that achievable from roasted calcines (Fleming 1993). It is a particularly aggressive pre-treatment for highly refractory ores conducted at high temperatures (100–210 °C) and pressure (700–2200 kPa) in oxygen atmosphere. It allows simultaneously the oxidation and dissolution of sulphide compounds, e.g.:

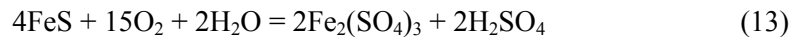
Arsenopyrite:



The solid residue is usually leached with cyanides but thiourea has also been used efficiently (Komnitsas et al. 1989). The process is highly influenced by pH and temperature. The high acidity promotes sulphide dissolution while the temperature can cause the formation of elemental sulphur which can affect the extraction of gold negatively. In spite of its high efficiency and excellent kinetics the application of pressure oxidation is limited by the operating costs (Fleming 1993, Iglésias et al. 1993).

Bacterial oxidation

Bacterial leaching is a biological process in which a bacteria (*Thiobacillus ferrooxidans*) is used to promote the chemical breakdown of the sulphide matrix represented as followed for pyrite:



Despite the large number of Biox plants in operation (Van Aswegen 1993), the process which is environmentally very attractive presents some drawbacks including a poor kinetics and the high dependency of bacterial attack on the type of ore to be treated.

Electrooxidation

The advantages of electroleaching to recover basic metals from sulphide ores (Ngoc 1990; Abrantes et al. 1993) have drawn attention to the possibility of applying a similar process as an alternative pre-treatment to improve the recovery of gold from refractory sulphide ores.

Recent investigation has proved that electro-oxidation is a potential alternative to the traditional pre-treatment of refractory gold ores (Costa 1996; Abrantes et al. 1996). A Portuguese arsenopyrite concentrate showing refractory behaviour was submitted to electrochemical oxidation (+800mV (SCE) applied potential for 1hour) in chloride acidic medium (NaCl 1.9 M + HCl 0.1 M) before leaching the anodic residue with thiourea. The efficiency of electrochemical treatment was emphasized by comparing with the results of direct leaching under the same conditions. After acid thiourea leaching of the electroreacted residue up to 90% of gold was extracted while only 21% was achieved by direct leaching (Abrantes et al. 1996). Previous published studies (Costa 1996; Abrantes et al. 1996) discuss the influence of the operative parameters (temperature, electrolysis time, current and slurry density) on the metal extraction, showing that future improvements can be done by the careful selection of the operating conditions.

Surface spectroscopic techniques were recently used to characterize the altered surface of a mineral sample of arsenopyrite submitted to anodic oxidation (Costa 1997) in order to understand the phenomena responsible for the release of the gold encapsulated inside the mineral layer. According to those studies, electro-oxidation of arsenopyrite at +800 mV in acid media allows the release of the gold occluded in the sulphide matrix by the occurrence of the main following reactions:



and



Although elemental sulphur seems to be the predominant compound in the oxidized surface of arsenopyrite, its formation does not affect the efficiency of the process by passivation phenomena since almost all the gold was subsequently recovered. This fact can be due to the formation of porous layers or due to the use of a slurry system in which the particles are being continuously agitated.

CONCLUSIONS

Although cyanide has been used almost universally until recently there has been a great deal of research for alternative leaching agents in the last 15 years. This is due to concerns related to the ability of the industry to deal with more and more stringent

environmental regulations. At the same time new developments of cyanidation and new leaching techniques were tried.

The increasing demand of gold world-wide and the depletion of the high grade ores turned low grade and/or refractory deposits an increasingly important source of precious metals. Thus, the treatment of refractory ores is a potential niche application while alternative lixivants could become important in the near future.

The extraction of gold from a Portuguese arsenopyrite concentrate exhibiting refractory behaviour proved that electro-oxidation can be a potential alternative pre-treatment to the traditional roasting techniques. In fact, the application of an anodic potential in a chloride acidic media enhance considerably the response of the raw material to the subsequent hydrometallurgical treatment by the sulphide matrix transformation mainly into elemental sulfur and sulfates.

REFERENCES

- ABRANTES L.M., ARAÚJO L.V., 1993, Proc. of Milton Wadsworth Int. Symp. on Hydromet., Hiskey J., Warren G. (eds.), SME-AIME, Littleton, 957.
- ABRANTES L.M., COSTA M.C., 1996, Hydrometallurgy, 40, 99.
- ABRANTES L.M., ZHENG Y.Z., 1995, Min. Eng., 8, 20, 30.
- AHGELIDIS T.N., KYDROS K.A., 1995, Hydrometallurgy, 37, 75.
- ALGUACIL F.J., CARAVACA C., MARTÍNEZ S., COBO A., 1994 Hydrometallurgy, 36, 369.
- ALGUACIL F.J., CARAVACA C., 1993, Hydrometallurgy, 34, 91.
- ANDERSON D.A., 1989, Min. Eng., 1186.
- BEREZOWSKY R.M., SEPTON V.B., 1979, 108th AIME Annu. Meet., New Orleans.
- BRUCKARD W.J., SPARROW G.J., WOODCOOK J.T., 1993, Hydrometallurgy, 33, 17.
- CARAVACA C., Hydrometallurgy, 1994, 35, 27.
- COSTA M.C., ABRANTES L.M., 1997, *A study of the surface oxidation of arsenopyrite by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy: Relation to the treatment of refractory gold ores*, submitted to publication.
- COSTA M.C., 1996, Ph.D. Thesis, Faculty of Sciences of Lisbon, Portugal.
- DADGAR A., 1989, J. Metals, 41, 37.
- DESCHÈNES G., GHALI E., 1988, Hydrometallurgy, 20, 179.
- DISTIN P.A., DEMOPOULOS G.D., 1985, J. Metals, 37, 7, 46.
- FLEMING C.A., 1992, Hydrometallurgy, 30, 1-3, 127.
- FLEMING C.A., 1986, Proceed. of the Int. Conf. on Gold, S. Afr. Inst. Min. Metall., Joanesburg, 301.
- GROENWALD T., J. S. 1977, Afr. Inst. Min. Metall., June, 217.
- HENLEY K.J., 1989, Min. Eng., 2, 4, 459.
- IGLÉSIAS N.I., PALENCIA P., CARRANZA F., 1993, Proceed. of EPD'93, ed. J.P. Hager, TMS 99.
- KOMNITSAS C., POOLEY F.D., 1989, Min. Eng., 2, 4, 449.
- KORDOSKY G.A., SIORAKOSKI J.M., VIRNING M.J., MATTISON P.L., 1992, Hydrometallurgy, 30, 1-3, 291.
- MAKI T.D., 1989, Min. Eng., Dec. 1189.
- MCGRAW K.J., MURPHY J., 1985, US Patent 4557759.
- NGOC N.V., SHAMSUDDIN M., PRASAD P.M., 1990, Metall. Trans B, 21B, 611.
- PLAKSIN I.N., KOZHUKHOVA M.A., 1941, Akad. Nauk. SSSR Doklady, 31, 7, 671.
- PYPER R.A., HENDRIX J.L., 1981, Extraction Metallurgy'81, IMM 57.
- QI P.H., HISKEY J.B., 1991, Hydrometallurgy, 27, 47.
- SCHULZE R.G., J. Metals, 1984, 36, 6, 62.

- VAN ASWEGEN P.C., 1993, Proc. of Milton Wadsworth Int. Symp. on Hydromet., J. Hiskey, G. Warren (eds.), SME-AIME, Littleton, 709.
- WALL N.C., HORBY J.C., SETHI J.K., 1987, Min. Mag., May 393.
- WAN R.Y., MILLER J.D., 1990, *Gold Advances in Precious Metals Recovery*, N. Arbiter, K.N.Han (eds.), 143.
- WHITE H.A., 1905, J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afr., 61, 09.
- ZIPPERIAN D., RAGHAVAN S., 1988, Hydrometallurgy 19, 361.

Costa M., Hydrometalurgia z³ota. Nowe perspektywy i przeróbka trudno wzbogacalnych rud siarczkowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 63–72 (w jêz. angielskim)

W ciągu ostatnich dwudziestu lat opracowano i zastosowano wiele nowych procesów hydrometalurgicznych dla rud złota co pozwoliło na ekonomiczną przeróbkę rud niskoprocentowych i rud trudno wzbogacalnych (*refractory ores*). W wyniku tego, w ciągu ostatnich 20. lat światowa produkcja złota uległa podwojeniu. W celu przewycięzenia problemów związanych z ochroną środowiska powodowanych stosowaniem cyjanków poszukiwano nowych odczynników ługujących jak również nowych technik ich przerobu. Opracowano także ługowanie na hałdach rud niskoprocentowych. Zanotowano też postęp dotyczący usuwania złota z roztworu macierzystego, ługowania metodą carbon-in-pulp, metodą carbon-in-leach, użycia żywic oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Opracowano szereg metod przerobu trudno wzbogacanych rud jak utlenianie ciśnieniowe, utlenianie bakteryjne, a ostatnio elektROUTLENIANIE jako alternatywne techniki do klasycznych metod prażenia utleniającego. W tej pracy dokonano przeglądu tych zagadnień zwracając szczególną uwagę na elektrochemiczną przeróbkę trudno wzbogacalnych rud siarczkowych.

Юрий ДЕРЕВЯНКИН*, Нонна ИВАНОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ТЯЖЕЛЫХ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩЕГО ЗОЛОТО ИЗ ПЕСЧАНО-ГРАВИЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены данные по попутному извлечению концентрата тяжелых минералов, содержащего золото на дробильно-сортировочных заводах Республики Беларусь. Исходным материалом для исследований являлись пески фракции менее 5 мм из песчано-гравийного материала. Исследования проведены на вибрационно-центробежном сепараторе ВЦС-12,5 (Россия) и концентраторе "Knelson-30" (Канада). Концентраты этих сепараторов домывали на "Knelson-7,5" или на УОС-11. На заключительных стадиях применялись методы минералогического анализа, гравитационного, магнитного и электростатического обогащения. Показано, что из песков четвертичных отложений можно осуществить попутное извлечение ценных минералов экологически чистым гравитационным методом. Полученное в процессе опытов самородное золото рассеивали на классы крупности. Показано, что основное количество золота находится в классе менее 0,15 мм. Учитывая небольшой размер зерен золота, как основного сопутствующего компонента, его эффективное извлечение возможно с применением сепараторов центробежного типа. Содержание золота в исходном питании колебалось в очень широких пределах (от 5 до 1550 мг/м³). Извлечение золота в концентрат также значительно колебалось. Тем не менее среднее значение извлечения золота составило 57,7% для ВЦС-12,5 и 66,6% для "Knelson-30".

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время намечается устойчивая тенденция в мировой практике вовлечения в разработку руд с невысокими содержаниями ценных минералов и малыми размерами их частиц. Так по прогнозам исследователей (Замятин 1991) пески, содержащие в основном мелкое золото и значительное количество глинистых минералов к 2000-му году окажутся одним из основных источников россыпной золотодобычи. По данным национальной службы новостей России именно вовлечение в разработку таких месторождений с использованием передовых технологий позволило увеличить добычу золота из них за

* Белорусское государственное научно-исследовательское геологическое предприятие, Минск, ул. Жодинская, 7

последние 15 лет в Канаде в 3,7 раза, в Бразилии в 5 раз, в США в 10 раз, в Австралии в 14 раз.

Учитывая изложенные выше тенденции в развитии современной технологии добычи полезных ископаемых, предприятием БелГЕО были начаты исследования по комплексной оценке полезных ископаемых Беларуси.

Республика Беларусь расположена в центральной части Восточно-Европейской платформы. Особенности геологического строения ее территории связаны с развитием мощных толщ покровных отложений четвертичного возраста, к которым приурочены многочисленные месторождения песка и гравия. В настоящее время разрабатывается около 100 крупных, средних и мелких месторождений, продукция которых используется в строительстве. На части из них исходный материал классифицируется при сухом и мокром грохочении. Учитывая особенности формирования этих месторождений, огромные масштабы переработки исходного сырья на них, они представляют наибольший интерес для попутного извлечения ценных минералов.

ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ, НАПРАВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наши исследования проведены на одном из дробильно-сортировочных заводов (ДСЗ) по производству песка и гравия. Перерабатываемые породы представляют собой галечно-гравийно-песчаную смесь, состоящую из гравия, гальки и валунов осадочных метаморфических и интрузивных пород (30–40%), полевошпат-кварцевого песка (60–70%). Исходным питанием служил гравийно-песчаный материал, имеющий размерный класс частиц меньше 5 мм.

Исследования проводились по трем основным направлениям: качественная и количественная оценка минерального состава тяжелой фракции; определение состава и технологических характеристик наиболее ценных сопутствующих минералов; выбор оборудования для попутного извлечения сопутствующих полезных компонентов и его испытание. Для решения отдельных задач применялись методы минералогического анализа, гравитационного, магнитного и электростатического обогащения, аналитического контроля состава исследуемых пород и минералов (микронзондовый, пробирный, спектральный анализы и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Качественная и количественная характеристика минерального состава тяжелой фракции песков класса 5 мм.

Изучение минерального состава тяжелой фракции песков осуществлялось путем отбора проб объемом 0,04–0,1 м³ из продуктов переработки и их обработки по стандартной схеме: отсев песчаной фракции по классу 5 мм; получение из нее коллективного концентрата тяжелых минералов гравитационными методами: на лотке, центробежном или винтовом сепараторе в полевых условиях, дочистка в тяжелой жидкости и разделение на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции в лабораториях БелГЕО, проведение минералогического анализа полученных моноконцентратов под микроскопом. В результате выполненных работ установлено, что в песчаной фракции исходных пород содержится 1,0–2,0 кг/м³ суммы тяжелых минералов, количество которых в местах накопления (классификатор) увеличивается до 12–20 кг/м³. Главными минералами коллективного концентрата являются гранат (50–55%), ильменит (20–25%), магнетит (10–15%), циркон (5–10%). В незначительных количествах присутствуют еще свыше 20 минералов (рутил, апатит, сфен, монацит и др.), из которых наибольшую ценность представляет самородное золото и минералы платины. Содержания золота в исходных песках очень неравномерное и в среднем колеблется от 4–5 до 35 мг/м³, а в местах накопления – до 1500 мг/м³, в концентрате немагнитной фракции до 8000 мг/м³. По данным контрольных аналитических исследований в песчаных фракциях (класс –0,25 мм) исходных пород концентрация золота составляет 35–39 мг/м³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЦЕННЫХ СОПУТСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Наиболее ценными минералами, представляющими интерес для попутного извлечения, являются ильменит, гранат, циркон и золото. По данным рентгено-спектрального анализа содержание двуокиси титана в ильмените составляет 42,0–50%, а в качестве элементов-примесей в нем присутствуют ванадий и скандий. В цирконе концентрируются редкоземельные элементы цериевой группы. Микронзондовым анализом установлено, что золото имеет высокую пробу (900–950), а среди минералов группы платины преобладают ферроплатина и сперилит.

Основными технологическими особенностями вышеперечисленных минералов являются их незначительные размеры. 90% от их количества сосредоточено в классе –1,0 +0,05 мм. Они практически не образуют сростков с другими минералами, а для золота характерно преобладание уплощенных и

пластинчатых форм. Ильменит и магнетит слабо окислены и частично замещены гематитом. Частицы золота имеют чистую поверхность в 95%.

ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МИНЕРАЛОВ И ЕГО ИСПЫТАНИЯ

Полученные основные технологические характеристики минералов свидетельствуют о возможности попутного извлечения ценных минералов экологически чистым гравитационным способом. Единственным неблагоприятным фактором, затрудняющим эффективное извлечение минералов, является малые размеры их зерен.

Анализ литературных данных (Берт 1990, Уилса 1992, Замятин 1991) позволил сделать вывод, что для получения золотосодержащего концентрата тяжелых минералов с размерами частиц менее 0,2 мм в последнее время широко используются центробежные сепараторы. К ним относятся сепаратор Оракон (Австралия), сепаратор Knelson (KN) (Канада), вибрационно-центробежный сепаратор (ВЦС) (Россия) и др. Эти сепараторы позволяют во много раз усилить поле силы тяжести, удерживать тонкие частицы золота в пристенной области и замещать ими легкую фракцию путем создания подвижного слоя. Учитывая это, нами были приобретены два последних типа центробежных сепараторов, отличающихся друг от друга способом создания подвижного слоя и техническими характеристиками.

Для проведения испытаний данное оборудование было подключено в действующую технологическую схему гравийно-песчаной линии ДСЗ (рис. 1, 2). Материал на сепараторы подавался из классификатора (позиция 8), где осуществлялась промывка песков от глинистых примесей. При обработке каждой пробы замерялась производительность по твердому питанию и время работы, отбирались пробы из хвостов сепарации для подсчета потерь золота. Полученные результаты испытаний центробежных сепараторов приведены в табл. 1, 2.

Как видно из приведенных таблиц, содержание золота в исходном питании колеблется в широких пределах (от 5 до 1550 миллиграмм на кубический метр). Среднее содержание золота в исходных песках находится в пределах от 52,3 до 163,16 мг/м³. Извлечение золота в концентрат также колеблется значительно. Тем не менее

необходимо отметить, что среднее извлечение золота превышает 50 % на обоих сепараторах и составляет 57,7 % для ВЦС-12,5 и 66,6 % для Knelson-30". Если сравнить работу двух испытанных нами сепараторов, то видно, что потенциальные возможности концентратора Knelson-30" выше, чем на ВЦС-12,5. Количество опытов, в которых извлечение золота в концентрат составило более 80 %, на Knelson-30" в 2 раза больше, чем на сепараторе ВЦС-12,5.

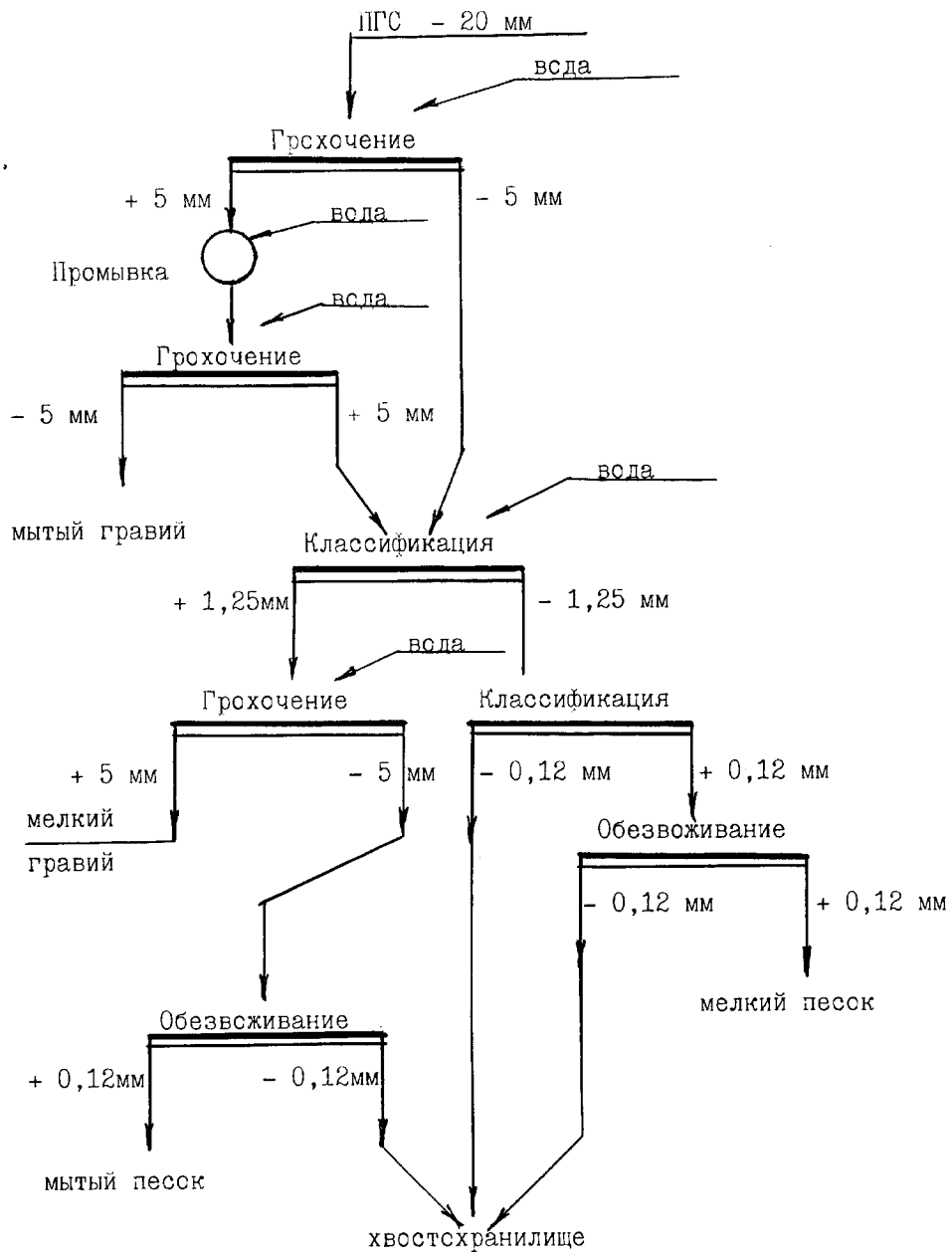


Рис. 1

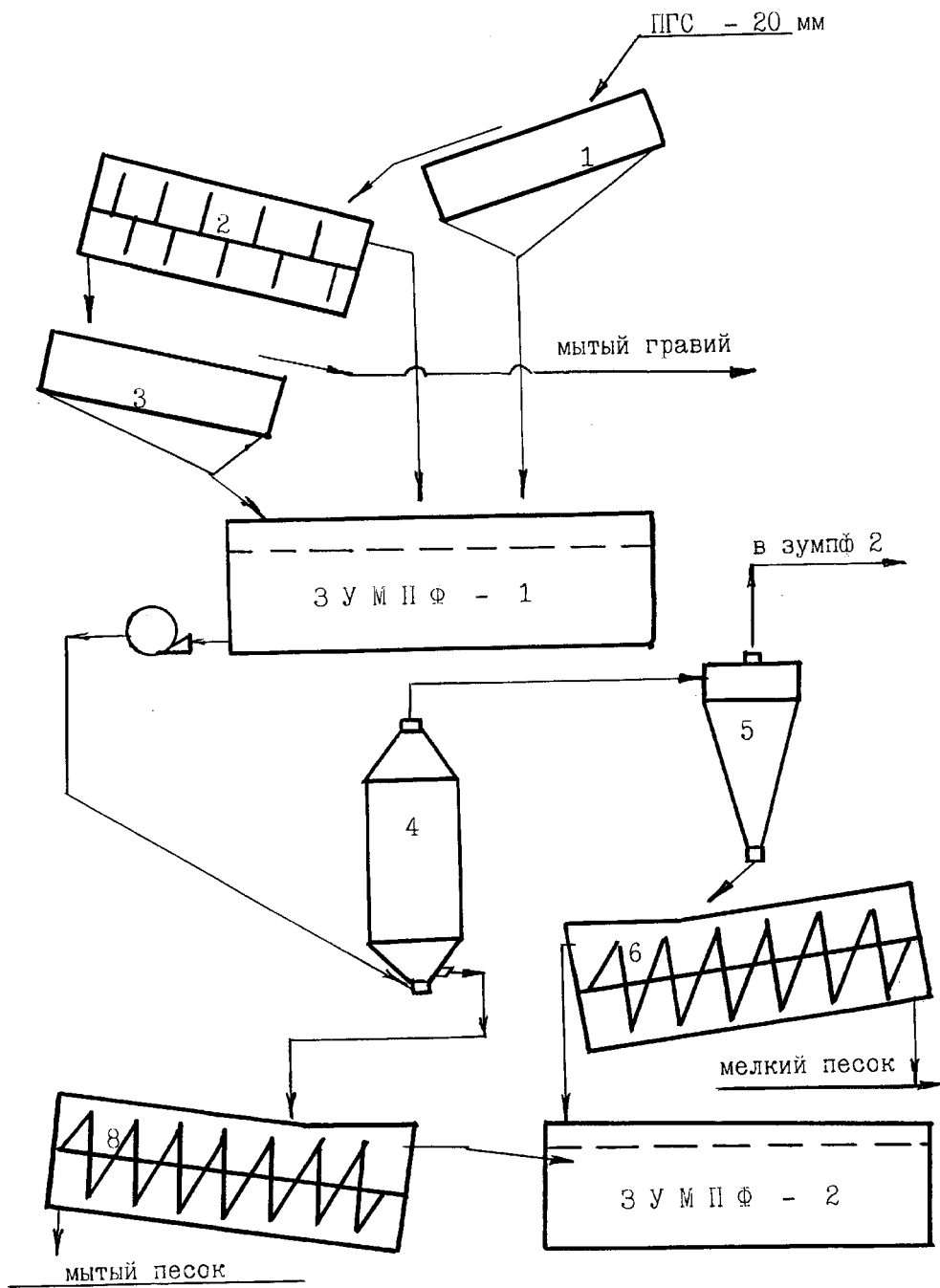


Рис. 2

Таблица 1. Результаты обогащения песка на концентраторе Knelson-30"

NN пп	Объем техноло- гической пробы песка, м ³	Концентрат		Отсечка (хвосты)		Исходное содержа- ние Au, мг/м ³	Извле- чение Au в кон- центрат, %
		вес извле- ченного Au, мг	содержа-ние Au, мг/м ³	вес Au, мг	содержание Au, мг/м ³		
1	2,2	12,85	5,84	0,1	4,00	9,84	59,3
2	1,9	6,44	3,39	0,1	4,00	7,39	45,9
3	2,2	145,70	66,23	0,4	16,00	82,23	80,5
4	2,5	49,25	20,00	0,07	10,90	30,90	64,7
5	2,2	640,70	291,20	0,5	32,05	323,25	90,2
6	2,0	26,96	13,48	0,05	8,30	21,78	61,9
7	1,7	50,60	29,76	0,022	3,49	33,25	89,5
8	2,2	525,30	238,77	0,6	36,80	275,60	86,6
9	1,7	99,80	58,80	0,1	15,87	74,67	78,7
10	2,1	282,40	134,70	3,4	188,90	323,60	41,6
11	2,7	56,50	21,11	0,034	4,53	25,64	82,3
12	2,6	47,00	18,10	0,1	13,16	31,26	57,9
13	2,0	2063,70	1031,70	8,5	524,70	1556,40	66,3
14	2,6	34,80	13,50	0,017	2,24	15,74	85,8
15	1,5	130,00	86,70	0,056	28,00	114,70	75,6
16	2,3	102,00	44,35	0,8	46,24	90,59	49,0
17	2,2	10,64	4,84	0,02	0,80	5,64	85,8
18	2,3	7,76	3,37	0,2	8,00	11,37	29,6
19	2,0	163,80	82,00	1,0	151,50	233,50	35,1
20	7,0	148,70	21,20	0,26	34,60	55,80	41,9
21	1,0	93,30	93,30	0,06	10,00	103,30	90,6

Полученное в процессе опытов самородное золото было рассчитано на классы. Его сравнительная оценка показала (таблица 3), что основное количество выделенного золота находится в классе меньше 0,15 мм. Оно представлено зернами пластинчатой формы, комочками, реже идиоморфными выделениями. Окатанность зерен средняя (3–4 балла по 6-бальной шкале), пробность высокая (>900‰). При промывке гравийно-песчаных смесей в классификаторе накапливается больше золота крупностью +0,15, а в сливах – 0,15 мм.

Таблица 2. Результаты обогащения песка на сепараторе ВЦС-12,5

NN пп	Объем перерабо- танного песка, м ³	Концентрат		Отсечка (хвосты)		Исходное содержа- ние Au, мг/м ³	Извлечение Au в кон- центрат, %
		вес извлечен- ного Au, мг	содержание Au, мг/м ³	вес Au, мг	содержа- ние Au, мг/м ³		
1	9,0	1616,00	179,60	888,75	98,75	278,35	64,5
2	2,7	129,40	47,90	234,10	86,70	134,60	35,6
3	6,5	126,30	19,30	296,50	45,40	64,70	29,8
4	10,5	168,90	16,10	170,60	16,25	32,35	49,8
5	8,0	100,70	12,60	120,00	15,00	27,60	45,6
6	22,5	614,40	27,30	204,20	9,10	36,48	75,0
7	21,9	115,70	5,28	54,75	2,50	7,78	67,9
8	8,4	618,20	73,60	378,00	45,00	118,60	62,0
9	6,3	166,10	26,58	75,60	12,10	38,68	68,7
10	15,6	618,20	39,60	585,00	37,50	77,10	51,4
11	6,0	38,20	6,37	30,00	5,00	11,37	56,0
12	7,7	100,80	13,10	115,50	15,00	28,10	46,6
13	8,3	15,60	1,88	20,75	2,50	4,38	42,9
14	6,4	343,20	53,60	48,00	7,50	61,10	87,7
15	12,2	222,40	18,23	45,75	3,75	22,00	82,9
16	8,3	17,50	2,11	20,75	2,50	4,61	45,8
17	15,5	77,30	5,00	232,50	15,00	20,00	25,0
18	24,0	799,30	33,30	360,00	15,00	48,30	68,90
19	14,3	230,90	16,15	214,50	15,00	31,15	51,8
20	22,5	1385,10	61,56	337,50	15,00	76,56	80,4
21	31,8	248,60	7,82	343,44	10,80	18,62	42,0
22	16,3	606,90	37,20	81,50	5,00	42,20	88,2
23	24,5	257,90	10,53	183,75	7,50	18,00	58,4

Таблица 3. Результаты ситового анализа золота

Материал пробы	% содержания золота по классам крупности, мм					
	+0,5	-0,5 +0,25	-0,25 +0,15	-0,15 +0,05	-0,05	Сумма, %
Пески из классификатора	3,9	16,9	11,6	66,8	0,8	100,0
Сливы классификатора	0,1	2,7	4,7	91,5	1,0	100,0
Исходные пески	0,5	1,9	3,4	92,6	1,6	100,0

ВЫВОДЫ

- Проведенные исследования минерального состава тяжелой фракции гравийно-песчаных смесей, получаемых на действующих предприятиях показали, что в ее составе присутствуют ильменит, циркон, гранат, золото и минералы платины. Основным ценным попутным компонентом является золото. При переработке исходных пород накопление этих минералов происходит в процессе промывки песчаных фракций.

- Технологические характеристики исходных пород и извлекаемых минералов позволяют осуществлять попутное извлечение последних экологически чистым гравитационным методом. Учитывая размерный класс зерен золота, как основного сопутствующего компонента, его наиболее эффективное извлечение возможно с применением сепараторов центробежного типа.

ЛИТЕРАТУРА

- БЕРТ Р.О., 1990, *Технология гравитационного обогащения*. Недра, Москва, 574.
- УИЛС Б.А., БАРЛЕЙ Р.В., редакторы (1992), *Технология минерального сырья на перепутье. Проблемы и перспективы*. Перевод с англ. Недра, Москва, 272.
- ЗАМЯТИН О.В., МАНЬКОВ В.М., ТОМИН В.С. (1991), *Технологическая эффективность отсадочной технологии обогащения золотосодержащих песков*, Цветные металлы, 11, 64–66.

Dereviankin Y., Ivanova N., Investigation of a possibility of an accompanying recovery of gold-bearing concentrate of heavy minerals from sandy-gravel materials. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 73–82 (in Russian).

The data on accompanying recovery of the concentrate of heavy minerals crush-sorting factories of Belarus, which contains gold are described. Sands of 5 mm fraction of sand-gravel deposits was the raw material for investigation. we used VTsS-12,5 the vibrator-centrifugal separator (Russia) and the Knelson-30 concentrator. The concentrates of these separators were rinsed again by means of the Knelson-7,5, or the UOS-11. Methods of mineralogical analysis, gravity, magnetic and electrostatic enrichment were used at the final stage. It was shown that it is possible to carry out the accompanying recovery of valuable minerals by ecologically clean gravity method from quarternary sands. The size distribution of native gold, received in the course of tests was investigated. It was shown that the main quantity of gold was in the fraction size smaller than 0,15 mm. Taking into account a small size of gold grains, as the main accompanying component, its recovery is possible by using of centrifugal separators. The gold content in the raw material varied with in a very wide range (5 to 1550 mg/m³). The gold recovery into the concentrate varies widely as well. Nevertheless, the average gold recovery reached 57.7 and 66.6% for VTsS-12,5 and Knelson-30 separator, respectively.

Dereviankin Y., Ivanova N., Ocena możliwości pozyskiwania złotonośnych koncentratów minerałów ciężkich przy przeróbce kruszyw naturalnych. *Fizykochemiczne problemy Mineralurgii*, 31, 73–82 (w jęz. rosyjskim)

Przedstawiono wyniki ubocznego pozyskiwania koncentratów minerałów ciężkich zawierających złoto przy produkcji żwirów w zakładach kruszyw naturalnych Republiki Białorusi. Nadawą do badań były klasy ziarnowe $< 5\text{mm}$ wydzielone z naturalnych surowców żwirowo-piaskowych ze złóż okrucowych pochodzenia czwartorzędowego. Badania prowadzono przy użyciu separatora wibracyjno-odśrodkowego produkcji rosyjskiej VCS-12,5 i separatora Knelson-30" produkcji kanadyjskiej. Otrzymane koncentraty doczyszczano przy pomocy separatora Knelson-7,5" lub rosyjskiego UOS-11. Wydzielone koncentraty minerałów ciężkich poddano analizom mineralogicznym oraz rozdziałowi metodami grawitacyjnymi, magnetycznymi i elektrostatycznymi. Wykazano, że z badanych materiałów można skutecznie wydzielać cenne składniki rozproszone w tym złoto rodzime. Zauważono, że przeważająca część złota w badanych materiałach trafia do klas ziarnowych $< 0,15\text{mm}$. Stwierdzono, że przy użyciu zastosowanych urządzeń wirówkowych do wzbogacania grawitacyjnego można skutecznie odzyskiwać złoto z nadaw zawierających od 5 do 1550 g/m^3 złota przy uzyskach rzędu 58% (dla urządzenia VCS-12,5) lub 67% (Knelson-30").

Ludwik DOMKA*

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KRED NATURALNYCH Z POLSKICH ZŁÓŻ I ICH ZNACZENIE W PRZETWÓRSTWIE ELASTOMERÓW

Zbadano możliwości zastosowania kred z krajowych złóż: Kornica, Mielnik, Działoszyn i Zabierzów jako napełniaczy kauczuku butadienowo-styrenowego. Oznaczono skład chemiczny kred oraz ich podstawowe właściwości fizykochemiczne (powierzchnię właściwą, gęstość nasypową i usadową i inne). Kredy modyfikowano różnymi związkami wiążącymi i proadhezyjnymi. Stwierdzono, że kredy nodyfikowane chlorkiem tetrabutylamoniowym oraz tytanianem izostearoilu w największym stopniu poprawiają¹ parametry wytrzyma³o³ciowe wulkanizatów SBR (modu³y i wytrzyma³o³e³ na rozci¹ganie).

WSTĘP

Kreda jest znanym surowcem naturalnym, występującym jako: wapień, kreda naturalna, marmur czy szpat, a także jest otrzymywana syntetycznie przez strącanie (kreda strącana).

Na terenie Polski bazą surowcową przemysłu kredowego są różne minerały węglanowe, różniące się zarówno genezą jak i czasem powstania. Surowce wykorzystywane przez przemysł kredowy można podzielić na trzy rodzaje: kreda pisząca, wapień oraz kreda jeziorna. Surowce wykształcone w postaci kredy piszącej występują w Kornicy (woj. białopodlaskie) i Mielniku (woj. białostockie). Jest to stosunkowo młoda geologicznie skała osadowa, miękka, o dużej podatności na szlamowanie i ścieranie. Jej wyraźnie organogeniczny charakter potwierdzony jest obecnością kokolitów, otwornic i szczątków inocernów w masie węglanowej. Wapień kredowy

– kreda z Działoszyna (woj. częstochowskie) i Zabierzowa (woj. krakowskie) ma morfologię zupełnie odmienną. Wysoki stopień przekryształizowania tej dużo starszej skały spowodował trwałe związanie fazy węglanowej z nierozpuszczalną fazą kwarcytową, czego dowodem jest znaczna amorficzność i zgeometryzowanie form.

* Zak³ad Chemii Metaloorganicznej, Wydzia³ Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

Osobne zagadnienie stanowi kreda jeziorna, o której często zapomina się przy rozwiązywaniu problemów surowcowych naszego kraju. Ten rodzaj kredy jest eksploatowany głównie z przeznaczeniem na nawozy oraz do celów malarskich. Biorąc pod uwagę zasoby kred naturalnych, można stwierdzić, że mamy warunki, by stać się jednym z eksporterów tego surowca. Tymczasem Polska sprowadza znaczne ilości kredy z Austrii, Francji i Niemiec. Surowce naturalne nie nadają się bowiem z różnych względów do bezpośredniego zastosowania, zaś otrzymanie kredy strącanej na drodze chemicznej o jakości, której wymaga przemysł przetwórczy nie należy do łatwych o czym świadczy bogata literatura (Domka 1979 1993; Trypuć 1990; Sekutowski 1992).

Węgłany wapnia naturalne oraz syntetyczne znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i technologii. Wystarczy wymienić chociażby takie dziedziny, jak: przetwórstwo plasto- i elastomerów, produkcja lekarstw i środków do zwalczania szkodników, napełniaczy mas do powlekania papieru oraz farb dyspersyjnych, wytwarzanie substancji zwiększających sypkość ciał stałych, czy wreszcie ich zastosowanie jako składników past do zębów, a także w kosmetyce (Domka 1982, 1994).

Kredy naturalne i wapienie stosowane jako napełniacze są hydrofilowymi, nieorganicznymi materiałami proszkowymi, łatwo zwilżalnymi przez wodę, albo łatwo ją adsorbującymi na swojej powierzchni, natomiast w sposób ograniczony są zwilżane przez polimery organiczne. Tę ograniczoną zwilżalność można regulować przez zmianę napięcia powierzchniowego na granicy faz napełniacz–polimer, stosując odpowiednią modyfikację powierzchni za pomocą różnych związków proadhezyjnych i wzmacniających (Plueddermann 1974). W badaniach skoncentrowano się głównie na modyfikacji kred naturalnych i wapieni, które przygotowano z łatwo dostępnych złóż krajowych. Celem pracy było zatem dokonanie analizy zjawisk, jakie występują w procesie otrzymywania wysoko zdyspergowanych kred naturalnych i wapieni, stosowanych jako napełniacze wzmacniające kauczuki, a w szczególności modyfikacji powierzchniowej i ustalenie ich wpływu na proces wzmacniania zachodzący w mieszance gumowej, opartej na kauczuku SBR.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie kred naturalnych

Badaniom poddano dwa gatunki kred pochodzących z krajowych złóż: kredę piszącą (Kornica i Mielnik) oraz wapień kredowy (Działoszyn i Zabierzów). Kredę piszącą następnie szlamowano (usunięcie cząstek o większych wymiarach) i poddawano klasyfikacji. Wapień kredowy poddano kilkakrotnemu wstępnemu zmieleniu w młynie strumieniowo powietrznym firmy Jet-o-Mizer. Stosowane napełniacze dodatkowo modyfikowano w celu zmiany charakteru ich powierzchni. Do modyfikacji powierzchni kred i wapieni użyto: kwasów tłuszczowych i ich soli

(stearynian wapnia i magnezu) kwasu sorbowego, związków powierzchniowo czynnych (chlorek tetrabutylamoniowy, dodecylosiarczan sodu i glikol polietylenowy) oraz tytanianu izostearoilu.

Modyfikacja powierzchni

Do modyfikacji powierzchni kredy użyto od 0,5–3,0 części wagowych związków proadhezyjnych na 100 części wagowych kredy rozpuszczonych w odpowiednich rozpuszczalnikach. Kwasy tłuszczowe i ich sole nie rozpuszczające się w wodzie przeprowadzono do fazy wodnej przez sporządzenie emulsji w obecności ługu potasowego. Kwas stearynowy i stearyniany najpierw zwilżano alkoholem etylowym, następnie sporządzano emulsje tych związków w wodzie wobec wodorotlenku potasu.

Związki powierzchniowo czynne zarówno jonowe, jak i niejonowe, przygotowano przez rozpuszczanie w wodzie. Tytanian izostearoilu rozpuszczano w tetrachlorku węgla. Istotne znaczenie ma dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kredy naturalnej. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kredy do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (Domka 1982). Modyfikacji poddaje się ok. 1500 g kredy. Na tę ilość kredy przygotowano 300 cm³ odpowiednich roztworów związków modyfikujących o żądanym stężeniu. Po modyfikacji kredę usuwano z mieszarki, po czym odparowywano nadmiar rozpuszczalnika przez suszenie produktu w strumieniu gorącego powietrza w temperaturze 110 °C.

Tabela 1. Skład chemiczny (w %) i wybrane właściwości fizykochemiczne kred

Oznaczenie	Kornica	Mielnik	Zabieszów	Działoszyn
CaCO ₃	93,6	91,7	98,3	95,3
Części nierozpuszczalne	3,65	4,65	0,92	0,32
Fe	0,037	0,06	0,021	0,056
Cu	0,013	0,05	śląd	śląd
Mn	0,013	0,06	0,005	0,012
CaO alkaliczny	0,112	śląd	0,056	0,056
Straty prażenia	0,20	0,06	0,09	0,62
Ciężar właściwy, g/cm ³	2,68	2,65	2,67	2,65
Punkt splotywania, cm ³ /g	2,1	2,1	2,2	2,0
Powierzchnia właściwa, m ² /g	3,0	4,2	1,4	2,1
Gęstość nasypowa, g/dm ³	640	–	810	–
Gęstość usadowa, g/dm ³	1240	–	1540	–

Ocena stopnia modyfikacji powierzchni kredy

Określone parametry fizykochemiczne mogą być miarą stopnia modyfikacji powierzchni napelnacza. W badaniach wzięto pod uwagę następujące parametry: ciężar nasypowy i usadowy, punkt spływania. Aby ocenić skuteczność modyfikacji, dokonano również analizy za pomocą mikroskopu elektronowego JEM-7A produkcji japońskiej. Posłużono się metodą jednostopniowej repliki (Krysztafkiewicz 1987).

Tabela 2. Parametry mechaniczne wulkanizatów z SBR (Ker-1500) napelzionych nie modyfikowanymi i modyfikowanymi kredami naturalnymi (do modyfikacji użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych)

Rodzaj kredy	Optymalny czas wulkanizacji	H ° Sh	M-300 MPa	E_r %	E_t %	R_r MPa
Kreda Kornica						
Nie modyfikowana	50	55	1,5	800	34	4,2
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	50	60	2,4	900	30	8,6
poliglikolem PG-4000	50	58	1,7	1040	36	5,1
dodecylosulfonianem sodu	48	56	1,9	1000	32	5,7
chlorkiem tetrabutyl- amoniowym	50	60	2,7	800	28	9,2
tytanianem KR TTS	40	60	4,1	800	22	10,5
Kreda Działoszyn						
Nie modyfikowana	60	54	1,2	650	–	2,7
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	51	1,0	680	28	5,4
poliglikolem PG-4000	60	60	1,6	440	12	2,1
chlorkiem tetrabutyl- amoniowym	60	58	1,8	530	16	6,8
tytanianem KR TTS	60	58	2,0	600	18	8,5
Kreda Mielnik						
Nie modyfikowana	50	61	1,3	1090	70	4,0
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	60	1,2	960	38	4,6
poliglikolem PG-4000	60	55	2,1	530	20	5,7
tytanianem KR TTS	60	58	2,4	600	24	7,1
Kreda Zabierzów						

Nie modyfikowana	60	53	1,5	720	18	3,0
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	51	1,6	640	16	4,1
poliglikolem PG- 4000	60	58	1,9	460	12	5,0
tytanianem KR TTS	60	59	2,2	460	14	6,8

Zastosowanie kredy jako napelnacza kauczuku SBR

Mieszanki gumowe sporządzano według następującego składu: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100 cz. wag.; ZnO, 5 cz. wag.; kwas stearynowy, 1 cz. wag.; kreda, 100 cz. wag.; disiarczek merkaptobenzotiazolu, 1,5 cz. wag.; merkaptobenzotiazol, 0,5 cz. wag.; siarka, 2 cz. wag. Wulkanizowano je w prasie pod ciśnieniem 15 MPa, przez 10–60 min. Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów badano według standardowych metod (Domka 1993).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny oraz podstawowe parametry fizykochemiczne wszystkich czterech badanych kred naturalnych.

Kredy naturalne modyfikowane i niemodyfikowane zastosowano jako napelnicze kauczuku butadienowo-styrenowego. Parametry mechaniczne uzyskanych wulkanizatów przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z tabeli 2, modyfikacja kredy za pomocą 2 cz. wag. wybranych związków wiążących i proadhezyjnych ma zdecydowany wpływ na wartości modułów oraz na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów gumowych. W zależności od użytych związków modyfikujących otrzymuje się wulkanizaty o różnych parametrach wytrzymałościowych. Najsilniejszy wzrost tych parametrów zaobserwowano po modyfikacji kred chlorkiem tetrabutylamoniumowym oraz tytanianem izosteraoilu. Na przykład w przypadku modyfikacji kredy K i Z tymi związkami osiągnięto ponad 100% poprawę wytrzymałości na rozciąganie R_r .

Ponadto modyfikatory te bardzo wyraźnie przyczyniają się do poprawy modułu wulkanizatów zawierających napelnione kredy.

Spośród badanych kred naturalnych najwyższe wzmocnienia dają kredy: Kornica i Mielnik. Należą one do grupy kred piszących, miękkich, podatnych na szlamowanie i ścieranie. Ustalono, że optymalny czas wulkanizacji wynosi około 50–60 min. dla wszystkich użytych kred.

LITERATURA

DOMKA L. 1979, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.

- DOMKA L. 1993, *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, Colloid Polym. Sci., 271, s. 1091.
- DOMKA L. 1994, *Zastosowanie krajowych kred w przetwórstwie PCW*, Inżynieria Materiałowa, 15, s. 20.
- DOMKA L., BERGANDY W. 1982, *Krajowe kredy naturalne i wapienie jako surowce do produkcji strącanego węgla wapniowego*, Cement, Wapno, Gips, 11/12.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M. 1987, *Modified Precipitated Silicas as Polyurethane Fillers*, Colloid Polymer Sci., 265, s. 704.
- PLUEDEMANN E.P. 1974, *Interfaces in Polymer Composites*, New York, Academic Press.
- SEKUTOWSKI D. 1992, *Plastic Additives and Modifiers Handbook* (red. Edenbaum J., New York, van Nostrand Reinhold, s. 503.
- TRYPUĆ M., BUCZKOWSKI R. 1990, *Badania nad otrzymywaniem węgla wapniowego z płynu podestylacyjnego i wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego*, Przemysł Chemiczny, 69, s. 131.

Domka L., Comparison of physicochemical properties of natural chalks from Polish deposits and their significance for elastomer processing., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 31, 83–88 (in Polish)

The possibility of applying chalks from Polish deposits in Kornica, Mielnik, Działoszyn, and Zabierzów as fillers of butadiene-styrene rubbers was tested.

Chemical composition of the chalks and their basic physicochemical properties (specific surface, bulk density, packing density and others) were determined. The chalks were modified with various coupling and proadhesive compounds. Chalks modified with tetrabutylammonium chloride or izostearoyl titanate were most effective in improving principal strength parameters (modules and tensile strength) of SBR type vulcanizates.

Tadeusz GLUBA, Andrzej OBRANIAK *

BADANIA GRANULACJI DROBNOZIARNISTEJ KREDY O RÓŻNYM SKŁADZIE ZIARNOWYM

Przeprowadzono badania granulacji bębnowej materia³ów drobnoziarnistych o różni³cych się sk³adach ziarnowych, przy zmiennych parametrach prowadzenia procesu. Jako materia³ wyj³ciowy zastosowano drobnoziarnist³ kred³ str³can³, rozdzielon³ na cztery frakcje wymiarowe. Ka³d³ z frakcji poddano granulacji bębnowej na mokro przy jednakowej dla wszystkich materia³ów wilgotno³ci wsadu wynosz³cej $w = 0,24$ kg wody/kg proszku, ale przy zmiennych warto³ściach nat³ężenia dop³ływu cieczy zwil³aj³cej do granulowanego z³o³ża (zmiennych czasach nawil³żania). Granulacj³e prowadzono w sposób okresowy w b³ębnie o ϕ rednicy 0,34 m i d³ugo³ści 0,41 m przy sta³ym stopniu wype³nienia granulatora wsadem wynosz³cym 0,1 i sta³ej pr³ędko³ści obrotowej aparatu równej 0,5 1/s. Wykorzystuj³c obliczone parametry krzywych sk³adu ziarnowego produktu i wyj³ciowego materia³u proszkowego przeprowadzono analiz³e wp³ływu badanych parametrów procesu granulacji oraz sk³adu ziarnowego surowca na sk³ad granulometryczny produktu granulacji.

WPROWADZENIE

Wytworzenie granulatu o określonych właściwościach z danego materia³u drobnoziarnistego wymaga doboru odpowiednich metod granulacji oraz właściwych warunków prowadzenia procesu. Najbardziej powszechnym sposobem tworzenia granuliek jest granulacja aglomeracyjna, polegająca na formowaniu i narastaniu cz³ąstek w ruchomym z³o³żu materia³u proszkowego, odbywająca się w różnego rodzaju granulatorach: b³ębnowych, talerzowych, wibracyjnych, fluidalnych, łopatkowych. Przy dużych ilo³ściach przetwarzanego materia³u stosowana jest najcz³ęściej granulacja bębnowa. Dla większości materia³ów drobnoziarnistych granulacja w b³ębnie wymaga dodania odpowiedniej ilo³ści cieczy zwil³żającej lub wi³ązającej. Badaniem wp³ływu warunków nawil³żania granulowanego materia³u na właściwości otrzymanego granulatu zajmowało się wielu autorów (Capes 1967, Gluba et al. 1988, Kapur et al. 1966, Newitt et al. 1958, Sastry et al. 1973). Badano również wp³ływ właściwości fizykochemicznych samego materia³u drobnoziarnistego i cieczy zwil³żającej na własno³ści wytworzonego granulatu (Gluba et al. 1990, Horvath et al. 1989).

* Politechnika Łódzka, Wydzia³ In³żynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

Mimo że opublikowano wiele prac dotyczących tego zagadnienia, nie udało się opracować zależności, które pozwoliłyby na dobór odpowiednich warunków nawilżania danego materiału w oparciu o kryterium uwzględniające właściwości obu mediów biorących udział w procesie granulacji.

Prezentowane w literaturze zależności dotyczą najczęściej pojedynczych materiałów drobnoziarnistych, a zatem nie mają charakteru uniwersalnego. Jednym z mniej poznanych zagadnień dotyczących procesu mokrej granulacji jest wpływ uziarnienia materiału poddanego granulacji oraz sposobu dostarczania cieczy zwilżającej na własności otrzymanego granulatu. Próba ustalenia tych zależności jest tematem niniejszej pracy.

CEL PRACY

Celem pracy było ustalenie wpływu składu granulometrycznego materiału drobnoziarnistego oraz warunków jego nawilżania w czasie granulacji na skład ziarnowy produktu granulacji bębnowej.

WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW UŻYTYCH DO BADAŃ

Do badań granulacji zastosowano drobnoziarnistą kredę strącaną. Surowiec wyjściowy rozdzielano w stanie suchym na frakcje wymiarowe przy użyciu klasyfikatora wirowego. W wyniku trzykrotnego rozdzielania otrzymano cztery rodzaje materiału drobnoziarnistego o różnych składach granulometrycznych, które oznaczono symbolami: K1, K2, K3, K4. Każdy z tych rodzajów stanowił materiał wyjściowy do badań granulacji bębnowej na mokro w określonych warunkach prowadzenia procesu. Na podstawie mikroskopowych obrazów próbek poszczególnych rodzajów materiału określano ich składy ziarnowe przy wykorzystaniu komputerowego analizatora obrazu i programu *Adia*.

Krzywe sumarycznego składu ziarnowego $U = f(d)$ dla poszczególnych materiałów wyjściowych (ustalone w odniesieniu do powierzchni ziaren) przedstawiono na rys. 1.

Doświadczalny rozkład granulometryczny materiału proszkowego przybliżano dystrybuantą zmiennej o rozkładzie logarytmiczno-normalnym według zależności:

$$F(d) = \int_0^{\infty} \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{[\ln(d) - \mu]^2}{2\sigma^2}\right) d(d) \quad (1)$$

gdzie:

μ – średnia wartość zmiennej $\ln(d)$

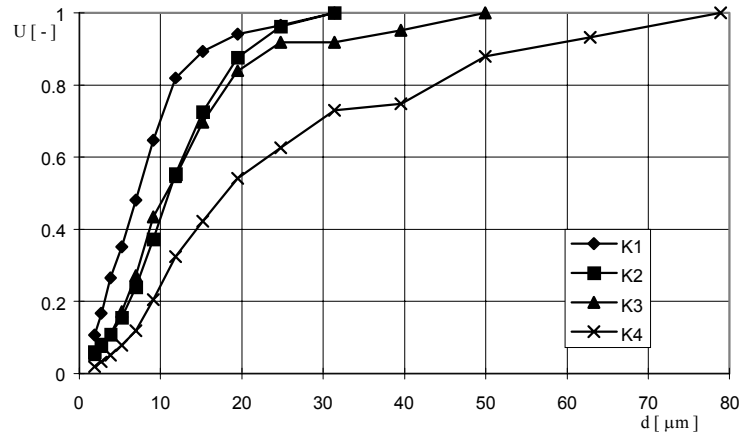
σ – odchylenie standardowe $\ln(d)$

d – zmienna średnica ziaren w rozkładzie.

Teoretyczny rozkład logarytmiczno-normalny standaryzowano do wartości średnic ziaren rzeczywiście występujących w próbkach według zależności:

$$F_s(d_i) = \frac{F(d_i)}{F(d_{\max})} \quad (2)$$

gdzie d_{\max} – maksymalna średnica ziaren występujących w próbce.



Rys.1. Porównanie składów ziarnowych surowców użytych do badań

Na podstawie standaryzowanej dystrybuanty rozkładu ziarnowego obliczono momenty zwykłe i centralne rzędu 1 – 4 (Achnazarowa et al. 1982, Kafarow 1979) według zależności:

$$m_k = \sum_{i=1}^n Xs_i \cdot dm_i^k \quad (3)$$

$$M_k = \sum_{i=1}^n Xs_i \cdot (dm_i - dm)^k \quad (4)$$

dla $k = 1, 2, 3, 4$

gdzie:

m_k – moment zwykły rzędu k ,

M_k – moment centralny rzędu k ,

dm_i – średnia średnica klasy,

dm – średnia średnica rozkładu,

Xs_i – standaryzowany udział klasy.

Na podstawie obliczonych wartości momentów centralnych rozkładu $M(k)$ wyznaczono współczynniki:

- koncentracji

$$K_1 = \frac{M_4}{M_2^2} \quad (5)$$

- i asymetrii rozkładu

$$K_2 = \frac{M_3}{M_2^{3/2}} \quad (6)$$

Zestawienie omówionych parametrów krzywych składu ziarnowego poszczególnych materiałów proszkowych uzyskanych w wyniku obliczeń przedstawiono w tabeli 1.

Tabela1. Zestawienie parametrów krzywych składów ziarnowych surowca

Parametr	Materiał drobnoziarnisty			
	Kreda 1	Kreda 2	Kreda 3	Kreda 4
m_1	10,58	14,72	16,30	28,60
m_2	172,1	281,7	391,9	1275
m_3	3712	6514	12560	73890
m_4	95070	171500	485200	4977000
M_2	60,09	64,93	127,6	457,9
M_3	617,8	454,8	2036	11300
M_4	15970	13260	80590	774900
K_1	1,33	0,87	1,41	1,15
K_2	4,42	3,14	4,95	3,70

ZAKRES BADAŃ

Przeprowadzono badania granulacji czterech rodzajów tego samego materiału drobnoziarnistego, różniących się składem granulometrycznym (K1–K4). Na podstawie badań wstępnych ustalono optymalną, jednakową dla wszystkich surowców wilgotności granulowanego wsadu, przy której granulacja przebiegała właściwie, tzn. uzyskiwano wysoki stopień zgranulowania i nie występowało oblepianie ścianek urządzenia. Tak uzyskaną wartość wilgotności wynoszącą $w = 0,24$ kg wody/kg proszku stosowano w całym cyklu badań.

W badaniach stosowano natomiast zmienne wartości natężenia dopływu cieczy zwilżającej (wody) do granulowanego materiału, co przy tej samej masie dozowanej wody powodowało zmianę czasów nawilżania. Stosowano trzy wartości natężenia

dopływu wody do proszku $Q = 150, 300$ i 600 g/min, co odpowiadało czasom nawilżania $\tau = 4, 2$ i 1 min. Granulację prowadzono w sposób okresowy w bębnie o średnicy $D = 0,34$ m i długości $L = 0,41$ m, dla stałego stopnia wypełnienia granulowanym materiałem, równego $k_w = 0,1$, co odpowiadało masie wsadu w bębnie $m_w = 2,5$ kg. Po zakończeniu nawilżania wsad granulowano jeszcze przez określony czas w zakresie 0–7 min.

APARATURA I METODYKA POMIARÓW

Granulację prowadzono w granulatorze bębnowym, obracającym się ze stałą prędkością obrotową wynoszącą $n = 0,5$ 1/s. Ciecz zwilżającą dostarczano na przesypującą się w bębnie warstwę materiału proszkowego za pomocą zestawu dysz rozmieszczonych równomiernie wzdłuż granulatora. Dysze zasilano pod stałym ciśnieniem hydrostatycznym ze zbiornika magazynującego poprzez zawór odcinający i rotametr umożliwiający płynną regulację natężenia przepływu cieczy. Po zakończeniu nawilżania bęben zatrzymywano bądź prowadzono dalej granulację przez określony czas, a następnie wyładowywano wsad i dokonywano analizy produktu otrzymanego w danych warunkach.

W celu określenia składu granulometrycznego produkt rozdzielano w stanie wilgotnym na frakcje wymiarowe za pomocą zestawu sit o wymiarach oczek 0,8–14 mm i suszono do stałej masy w temperaturze 353 K. Na podstawie masy poszczególnych frakcji wysuszonego granulatu określano ich udział w całej masie otrzymanego produktu. Produkt o ziarnach mniejszych od 0,8 mm traktowano jako nie zgranulowany.

BADANIA

Wykonano 35 prób granulacji dla 4 rodzajów materiału drobnoziarnistego różniących się składem ziarnowym, przy trzech wartościach natężenia doprowadzanej cieczy zwilżającej oraz przy zmiennych czasach granulacji po nawilżaniu w granicach 0–7 min, którym odpowiada liczba obrotów bębna granulatora $N_g = 0–210$. Zmienne warunki nawilżania materiału proszkowego wyrażono za pomocą tzw. intensywności nawilżania określonej zależnością:

$$I_n = \frac{m_c}{m_w N_o} \quad (7)$$

gdzie:

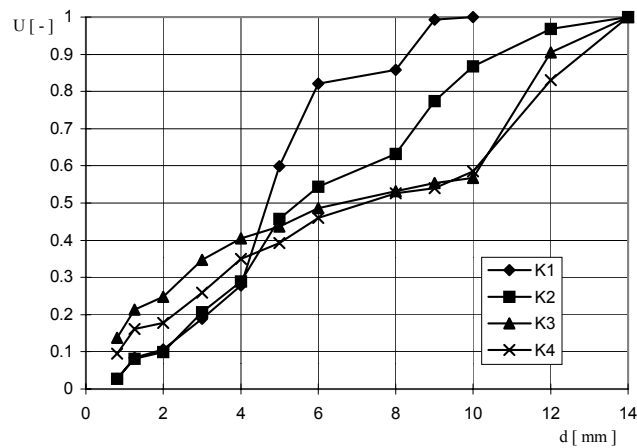
m_c – masa cieczy zwilżającej (wody) doprowadzonej do materiału proszkowego, kg,

m_w – masa materiału proszkowego w bębnie, kg,

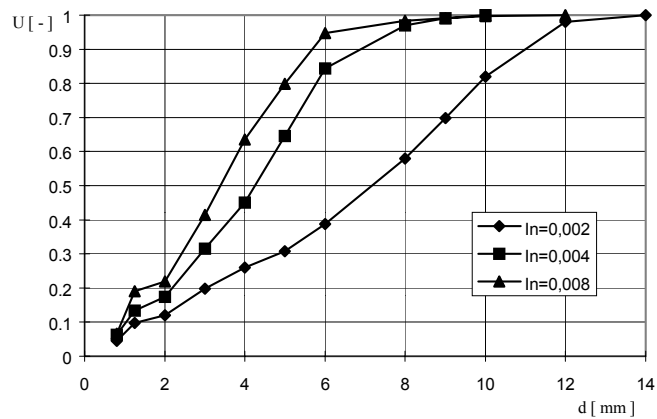
N_o – liczba obrotów bębna w czasie nawilżania.

W badaniach stosowano trzy wartości intensywności nawilżania $I_n = 0,008, 0,004$ i $0,002$, co odpowiada liczbie obrotów bębna w czasie nawilżania $N_o = 30, 60$ i 120 .

Doświadczalny skład granulometryczny produktu otrzymanego w danych warunkach przybliżano dystrybuantą zmiennej o rozkładzie logarymiczno-normalnym według wzoru (1) a następnie standaryzowano go do wartości średnic granulek rzeczywiście występujących w kolejnych próbach korzystając z zależności (2).



Rys.2. Porównanie składów ziarnowych granulatu wytworzonego z surowców o różnym uziarnieniu przy $N_o = 120$



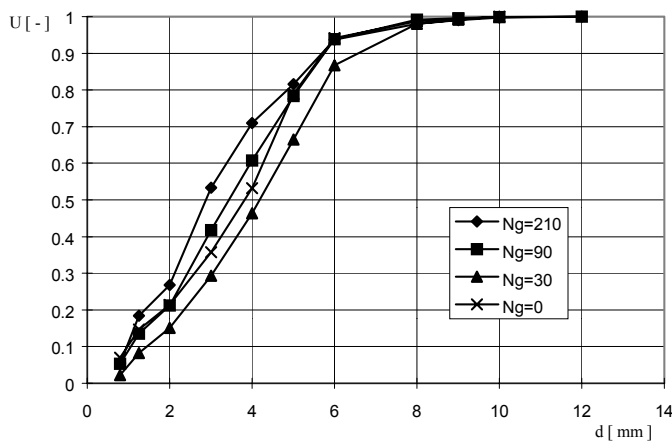
Rys.3. Porównanie składów ziarnowych granulatu wytworzonego z surowca K_2 przy zmiennej intensywności nawilżania I_n

Na rysunku 2 przedstawiono porównanie krzywych składu ziarnowego granulatu otrzymanego z różnych surowców wyjściowych przy tych samych warunkach granulacji, a na rys. 3 i 4 przykładowe porównanie składów ziarnowych granulatu w zależności od warunków nawilżania (I_n) oraz liczby obrotów bębna po nawilżaniu (N_g).

Na podstawie standaryzowanej dystrybuanty rozkładu ziarnowego obliczono parametry krzywych opisane wzorami (3)–(6). Parametry te jednoznacznie określają wielkość i skład ziarnowy granulatu otrzymanego w określonych warunkach. Moment zwykły pierwszego rzędu (m_1) określa wartość średnią zmiennej, a więc średnią średnicę granulek. Moment zwykły drugiego rzędu (m_2) przedstawia wartość proporcjonalną do sumarycznej powierzchni, a moment zwykły trzeciego rzędu – (m_3) proporcjonalną do sumarycznej objętości granulek. Współczynnik asymetrii rozkładu (K_1) określa odchylenie wierzchołka krzywej rozkładu w lewo (asymetria dodatnia) bądź w prawo (asymetria ujemna) w stosunku do krzywej normalnej o takiej samej wartości oczekiwanej m_1 i wariancji M_2 .

Współczynnik koncentracji K_1 charakteryzuje ostrość lub płaskość wierzchołka krzywej rozkładu w stosunku do rozkładu normalnego, dla którego $K_1 = 3$. Krzywe o ostrzejszych wierzchołkach niż normalne mają współczynniki koncentracji $K_1 > 3$, bardziej płaskie zaś – $K_1 < 3$.

Wykorzystując obliczone parametry krzywych rozkładu ziarnowego granulatu oraz krzywych rozkładu materiału proszkowego dokonano analizy wpływu badanych parametrów procesu granulacji oraz składu ziarnowego materiału wyjściowego na skład granulometryczny produktu granulacji.



Rys. 4. Porównanie składów ziarnowych granulatu wytworzonego z surowca K4 przy zmiennym parametrze N_g

Do opisu matematycznego powyższych zależności przyjęto funkcje potęgowe uzależniające zmianę składów ziarnowych granulatu opisanych parametrami

krzywych rozkładu m_{1gr} , m_{2gr} , K_{1gr} , K_{2gr} od składu ziarnowego materiału proszkowego opisanego analogicznymi parametrami m_{1pr} , m_{2pr} , K_{1pr} i K_{2pr} oraz intensywności nawilżania I_n .

W wyniku obliczeń otrzymano następujące równania:

$$m_{1gr} = 10^{-1,5} I_n^{-0,3} m_{1pr}^{0,25} K_{1pr}^{-2} K_{2pr}^{2,1} \quad (8)$$

$$m_{2gr} = 10^{-3,45} I_n^{-0,65} m_{1pr}^{0,5} K_{1pr}^{-4,6} K_{2pr}^5 \quad (9)$$

$$K_{1gr} = 10 I_n^{0,1} m_{1pr}^{-0,05} K_{1pr}^{0,25} K_{2pr}^{-0,35} \quad (10)$$

$$K_{2gr} = 10^3 I_n^{0,3} m_{1pr}^{-0,3} K_{1pr}^{2,5} K_{2pr}^{-2,8} \quad (11)$$

Z równań (8÷9) wynika, że na wielkość i skład ziarnowy granulatu wyrażony za pomocą momentów zwykłych rzędu pierwszego i drugiego wykazuje wpływ intensywność nawilżania materiału w czasie granulacji. Ujemny współczynnik przy tym parametrze w obu równaniach świadczy o tym, że ze wzrostem I_n wartości m_{1gr} i m_{2gr} maleją, a więc otrzymuje się produkt drobniejszy. Dostarczanie cieczy zwilżającej w krótszym czasie (większa wartość I_n) wpływa również na uzyskanie mniejszego stopnia zgranulowania wsadu (większy udział nie zgranulowanego proszku). Dalsze prowadzenie procesu granulacji po zakończeniu nawilżania (N_g) nie wpływa już istotnie na wzrost wymiarów powstającego granulatu, o czym świadczy przebieg krzywych wykresu na rys.4. Parametr ten także okazał się nieistotny w zaproponowanych równaniach (8÷11). Oznacza to, że zasadniczy wzrost aglomeratów następuje w początkowym okresie granulacji podczas nawilżania i dalsze prowadzenie procesu nie tylko nie powoduje już istotnego wzrostu granulek, lecz może nawet prowadzić do zmniejszania się ich wielkości w wyniku rozbijania, ścierania itp.

Wielkość ziaren granulowanego materiału wyrażona za pomocą momentu m_{1pr} ma również w przebadanym zakresie wpływ na wielkość powstającego granulatu. Świadczą o tym wartości wykładników przy tym parametrze. Na wielkość cząstek powstającego granulatu mają istotny wpływ również inne parametry, charakteryzujące skład ziarnowy surowca: współczynniki asymetrii i koncentracji. Z równań (10) i (11) wynika, że w przebadanym zakresie istnieje odwrotnie proporcjonalna zależność między współczynnikiem asymetrii oraz proporcjonalna między współczynnikiem koncentracji krzywych składu: materiału wyjściowego i powstałego z niego granulatu. Na współczynniki asymetrii i koncentracji krzywych składu ziarnowego granulatu mają również wpływ warunki prowadzenia procesu granulacji (I_n) oraz wielkość ziaren materiału wyjściowego (m_{1pr}), oba odwrotnie proporcjonalny.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić wpływ składu ziarnowego materiału poddanego granulacji oraz niektórych parametrów procesu granulacji na wielkość cząstek otrzymanego produktu. Skład ziarnowy materiału użytego w procesie granulacji (proszku kredy) wyrażony za pomocą momentów zwykłych krzywych składu granulometrycznego, a także współczynników asymetrii i koncentracji wykazuje w przebadanym zakresie wpływ na wielkość cząstek powstającego granulatu. Wzrost średniej średnicy ziaren surowca powoduje powstanie granulatu o większych ziarnach (wzrost m_{1gr} i m_{2gr}), a jednocześnie wpływa na zmniejszenie wartości współczynników K_{1gr} i K_{2gr} , czyli powstanie produktu bardziej jednorodnego. Wzrost intensywności nawilżania w czasie granulacji prowadzi do powstania produktu o drobniejszych ziarnach i bardziej jednorodnym składzie granulometrycznym. Dłuższe prowadzenie procesu granulacji po zakończeniu nawilżania nie wpływa w sposób istotny na wielkość cząstek produktu.

Z uwagi na niezbyt szeroki zakres zmian składu ziarnowego surowca wyciągnięte wnioski należy traktować jako pewne tendencje, które należy potwierdzić w trakcie dalszych badań.

Pracę wykonaną w ramach projektu badawczego nr 3P 405 07, finansowanego przez KBN w latach 1994–1997

LITERATURA

- ACHNAZAROWA S.Ł., KAFAROW W.W., 1982, *Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej*, WNT, Warszawa.
- CAPES C.E., 1967, *Mechanism of pellet growth in wet pelletization*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 6, 390–392
- GLUBA T., HEIM A., KOCHANSKI B., 1990, *Application of the theory of moments in the estimation of powder granulation of different wettabilities*, Powder handling & processing, 2, 323–326.
- GLUBA T., ANTKOWIAK W., 1988, *Effect of wetting on granule abrasion resistance*, Aufbereitungstechnik, 2, 76–80.
- HORVATH E., PATAKI K., ORMOS Z., 1989, *Effect of the size distribution of the raw material on the physical properties of the granules*, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 17, 121–130
- KAFAROW W.W., 1979, *Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej*, WNT, Warszawa.
- KAPUR P.C., FUERSTENAU D.W., 1966, *Size distributions and kinetic relationships in the nuclei region of wet pelletization*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 5, 5–10.
- NEWITT D.M., CONWAY-JONES J.M., 1958, *A contribution to the theory and practice of granulation*, Trans. Inst. Chem. Eng., 36, 422–442.
- SASTRY K.V.S., FUERSTENAU D. W., 1973, *Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization*, Powder Technology, 7, 97–105.

Gluba T., Obraniak A., Analysis of granulation of finely ground chalk of different particle size distribution., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 31, 89–98 (in Polish)

The pelletization of chalk powder of different grain composition was analyzed. Investigations were carried out in a batch granulator 0.34 m in diameter and 0.41 m long at a constant rotational speed of the drum 0.5 s^{-1} and constant feeding of the apparatus with granular material equal 0.1 of the inner volume. The process of granulation was carried out batch-wise at a constant moisture content of the feed but at variable conditions of feed wetting. The effect of process variables and particle size distribution on the size distribution of the granulated material was estimated.

Ali GÜNEY, Suna ATAĞ*

SEPARATION OF CHROMITE FROM OLIVINE BY ANIONIC COLLECTORS

Chromite is concentrated mostly with shaking tables and spirals. Flotation can be considered as a leading process to beneficiate the fine chromite which cannot be enriched by gravity separation. Because of the complex nature of chromite and olivine which is the most abundant adjoining mineral, the type of collector is very important in this flotation. After examination of the effect of sodium oleate on chromite and olivine by adsorption studies and electrokinetic mobility measurements, sodium oleate and other anionic collectors were used in the chromite flotation. Flotation results showed that some special collectors such as modified fatty acid and alkyl phosphate are more effective on the separation of chromite from olivine.

INTRODUCTION

Separation of chromite from olivine by oleate flotation is poorly understood because of the variable compositions and physicochemical properties of both minerals. Chromite as a spinel mineral, consists of two and three valency metal oxides (XO , Y_2O_3). Although X^{2+} and Y^{3+} are generally iron (II) and chromium (III), magnesium is substituted to the ferrous ion while ferric and aluminium ions are substituted for chromium. Distribution of divalent and trivalent ions in crystal lattice also differs in normal and reverse spinels (Batley 1972). Olivine is an orthosilicate containing isolated silica tetrahedrons and divalent magnesium and ferrous ions in changeable proportion (Batley 1972).

The response of chromite to fatty acid flotation in a wide pH range has been discussed according to the various ionic species (Sobieraj and Laskowski 1973; Sagheer 1966) and metal hydroxy species (Palmer et al. 1975; Fuerstenau et al. 1986) on the mineral surface. As well as metal hydroxy cation adsorption metal soap precipitation at the mineral surface (Ananthpadmanabhan et al. 1985; Somasundaran et al. 1986) can be responsible for chromite flotation. Oleate chemistry is also very important to explain the adsorption phenomenon. At the high pH, the anionic form is predominant while at low pH the acidic form occurs as another phase due to its very low solubility ($2.5 \cdot 10^{-8}$ mol/l). In neutral medium, both species are active with

* Istanbul Technical University, Mining Faculty, Mineral Processing Section, 80626 Maslak, Istanbul, Turkey.

ionomolecular complex which forms around pH 7–8, depending on the concentration of oleate ions (Ananthpadmanabhan et al. 1981). There are no available data for olivine–oleate system. But as a magnesium and ferrous silicate, similar behaviour can be expected for this primary gangue mineral of chromite. This mineral is susceptible to alteration producing serpentine, talc, limonite and chlorite. Alteration of olivine and the effect of some chemicals on it has been discussed in a previous work (Atak 1987) with the solubility studies and electrokinetic mobility measurements. This work stated that the solubility of olivine increased with the addition of sodium fluorsilicate and initial positive surface potential changed to negative. Recent works have shown that some collectors such as alkyl phosphates and modified fatty acids are more selective for chromite than fatty acids (Güney et al. 1993). Although the mechanism of collection is poorly understood, these reagents can be used in a laboratory and pilot scale.

In this paper adsorption experiments and electrokinetic measurements for chromite and olivine were evaluated and flotation tests were carried out to bring a better understanding of chromite flotation. Flotation tests were also done with selective collectors instead of sodium oleate to improve the flotation results.

EXPERIMENTAL MATERIALS AND METHODS

Chromite and olivine samples were purified by magnetic separation and panning, washed with triple distilled water, and ground under 200 mesh by an agat mortar. Surface areas of chromite and olivine were measured as 0.4 and 2.8 m²/g, respectively.

For adsorption tests, 0.2 g of chromite and 0.1 g of olivine were aged in 20 ml water overnight. After adjusting the pH values, 10 ml of supernatant was pipetted to another vial, centrifuged and used for precipitation measurements. 10 ml of each oleate solution which was prepared with the mixture of radioactive and chemically pure oleic acid, neutralized by sodium hydroxide were added to both mineral suspension and supernatant solution. They were conditioned for 10 minutes by a magnetic stirrer, meanwhile readjusting the pH to the desired value. After 10 minutes, the mineral suspension and the supernatant solution were centrifuged, 1 ml of the aliquot was taken for the scintillometer measurement. Adsorption of oleate on mineral surface was calculated by subtracting the sum of precipitate and the residual oleate concentration from the initial oleate concentration.

Electrokinetic measurements were made with a zetameter by two different techniques. In the first one, finely ground dry samples were mixed with water in small vials for pH adjustments and, in the second, samples were mixed with water in a large container and set aside for equilibrium. Then the aliquots were taken to small vials for pH adjustments. Those two techniques had the same results for chromite, but for olivine the measurements were greatly different. After pH adjustment, samples of dilute suspensions were used in micro-electrophoresis cell with platinum anode and

molybdenum cathode for measurement of electrokinetic mobility. On olivine, ageing effects were investigated with measurements at the time intervals.

Slime of Üçköprü-Fethiye chromite plant (containing 20% Cr_2O_3) was used in the flotation tests. Anionic collectors which were consumed in these experiments were chosen as sodium oleate, modified fatty acid (OMC-377, Henkel Co.) and alkyl phosphate (Flotisor SM-15, Hoechst Co.). According to the selected collectors and pH values of flotation, sodium fluosilicate (in acid media) and sodium silicate (in basic media) were used as modifiers. Flotation tests were conducted in Denver flotation machine using 1 litre cell with 200 g slime samples.

EXPERIMENTAL RESULTS

Adsorption experiments which were conducted to find out adsorption isotherms (Fig. 1) show denser adsorption at $\text{pH} = 4$ than at $\text{pH} = 10$ on both minerals. This is not surprising, since by $\text{pH} = 4$, the oleate is in acid form showing another phase at all concentration levels examined and can simply coat surfaces as well as adsorb.

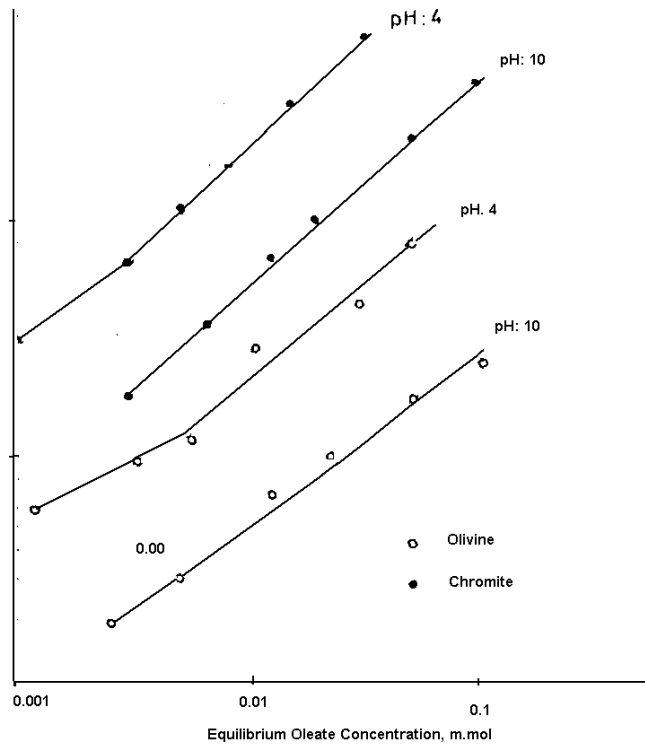


Fig. 1. Adsorption isotherms of oleate at pH 4 and 10

Effects of the pH values on the oleate adsorption are shown in Fig. 2. While adsorption on olivine shows little pH dependence, adsorption on chromite is affected but only above pH = 8 where it decreases. As shown in Fig. 2, adsorption density of oleate on chromite surface is about 0.43 mmol/m² until pH = 8 and, above this value it decreases gradually to 0.2 mmol/m². In the case of olivine, the magnitude of the adsorption density is much lower than that of chromite.

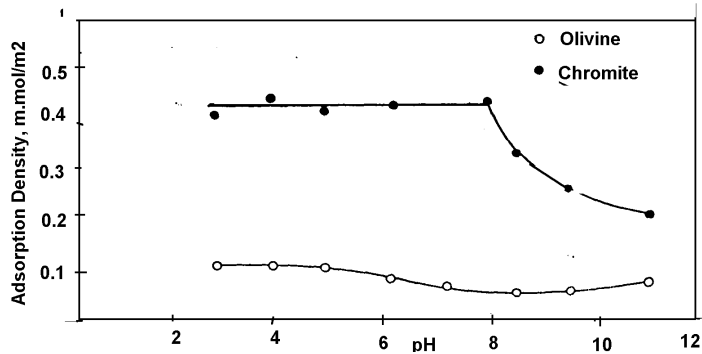


Fig. 2. Effect of pH values on the oleate adsorption

To determine the relationship between oleate adsorption and surface potential, electrokinetic measurements were conducted for chromite and olivine. Electrokinetic mobilities of olivine suspensions change continuously when they are prepared with dry samples. A series of experiments were conducted to determine the effect of ageing on zeta potential of olivine. Beginning with dry samples, zeta potentials were measured at constant pH values and different time intervals. The results are gathered in Fig. 3. Initially, the surface charge of olivine is positive in a wide pH range between 3 and 11.5, with higher magnitude in the acid media. After one hour, an isoelectric point is obtained at about pH = 7. After three hours, the surface charge of olivine is negative in all measured pH values. Zeta potential at intermediate times are shown by the broken lines.

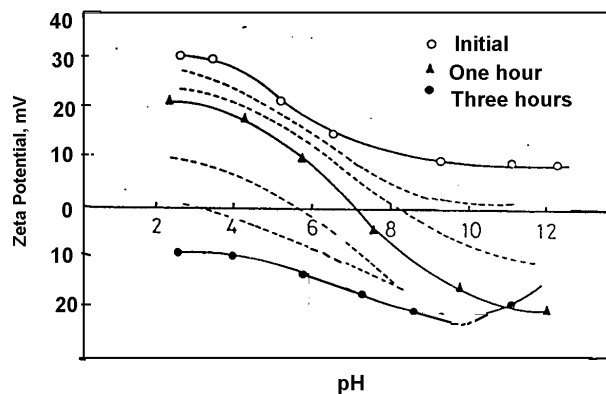


Fig. 3. Effect of ageing on zeta potential of olivine

Figure 4 shows electrokinetic potentials of chromite as a function of pH. The isoelectric point of the chromite tested is at pH = 6.8 and ageing makes no difference on it. Sodium oleate (Fig. 5), with $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l concentration changes to surface charge of chromite significantly by magnitude and sign below pH 8. Above pH 8.5 the curve is almost similar to that range of Fig. 4. In olivine, negative surface charge of mineral increases to some extent with oleate.

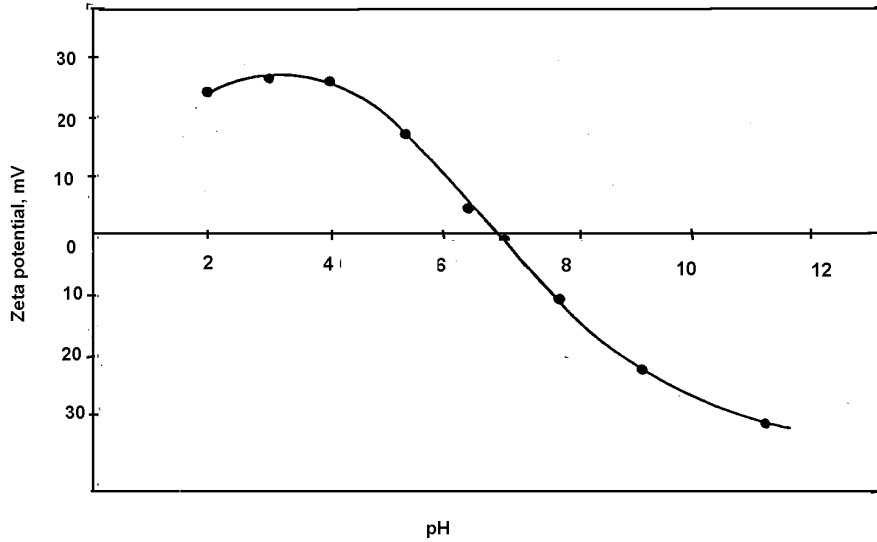


Fig. 4. Zeta potentials of chromite as a function of pH value

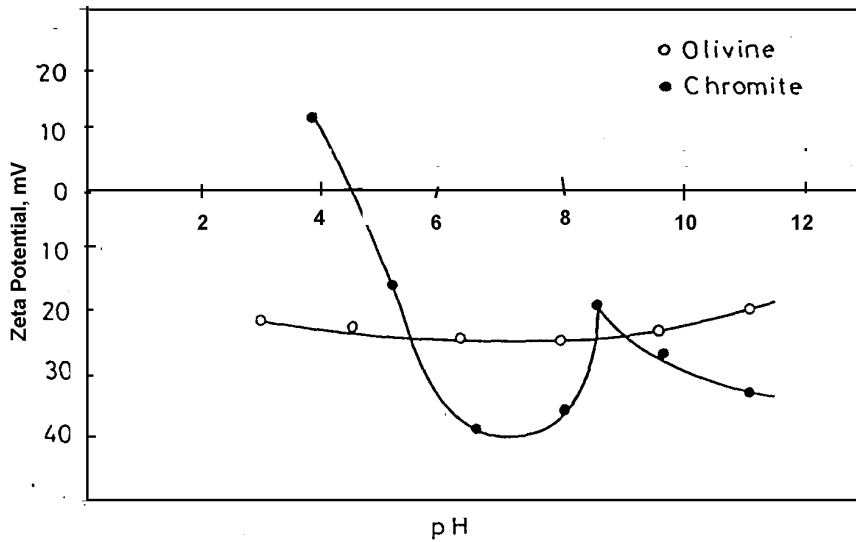


Fig. 5. Zeta potential of chromite and olivine in the presence of sodium oleate ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) as a function of pH

FLOTATION TESTS

Anionic collectors which were characterized in the experimental section were used in the flotation tests. The tests results are given in Tables 1–4.

Table 1. Flotation test results carried out with sodium oleate

Products	Yield [%]	Content of Cr ₂ O ₃ [%]	Recovery of Cr ₂ O ₃ [%]
Concentrate	10.7	23.49	12.9
Middlings	46.4	21.65	51.15
Tailings	42.9	16.16	35.6
Total	100.0	19.49	100.0

Table 2. Flotation test results carried out with modified fatty acids

Products	Yield [%]	Content of Cr ₂ O ₃ [%]	Recovery of Cr ₂ O ₃ [%]
Concentrate	12.0	29.12	17.4
Middlings	55.5	22.14	61.3
Tailings	32.5	13.09	21.3
Total	100.0	20.04	100.0

Table 3. Flotation test results carried out with alkyl phosphate

Products	Yield [%]	Content Cr ₂ O ₃ [%]	RecoveryCr ₂ O ₃ [%]
Concentrate	3.7	35.89	6.4
Middlings	63.1	22.97	69.6
Tailings	33.2	15.09	24.0
Total	100.0	20.83	100.0

Table 4. Flotation test results carried out with mixture of modified fatty acid and alkyl phosphates

Products	Yield [%]	Content of Cr ₂ O ₃ [%]	Recovery of Cr ₂ O ₃ [%]

	[%]	[%]	[%]
Concentrate	19.3	41.88	38.8
Middlings	60.4	18.80	54.5
Tailings	20.3	6.66	6.7
Total	100.0	20.83	100.0

DISCUSSION OF RESULTS

Previous works have shown different surface properties such as isoelectric points, solubilities and flotation responses in tested several chromites. Surface properties of minerals are strongly dependent on its chemical composition and physical structure. In normal spinel, the tetrahedral sites are occupied by divalent ions (Mg^{2+} , Fe^{2+}). There are ferric ions in spinels; the tetrahedral sites contain the half of the trivalent ions and the octahedral sites are filled by the rest of the trivalent ions and the divalent ions; they are named inverse spinels. These characteristics of spinels which are very important in their magnetic properties, may be important also in their solubilities and surface properties.

Olivine is an island silicate which contains isolated silica tetrahedrons and divalent metal ions such as Mg^{2+} and Fe^{2+} . It is very susceptible to alteration producing serpentine, talc, limonite, carbonate and chlorite. Olivine is slowly soluble in water at the low pH values.

Adsorption experiments with chromite show higher adsorption density in the acidic media indicating to the physical adsorption of oleate. However, isoelectric point of chromite was found at $pH = 6.8$ and adsorption density of oleate remains at the highest level until $pH = 8$ suggesting the chemistry of oleate and acid soap formation is also responsible for oleate adsorption on the chromite surfaces.

In the case of olivine, number of interesting and puzzling phenomena were observed. First, the surface electricity and isoelectric point of mineral is changeable in water by ageing. Although the surface charge of mineral is initially positive over a wide pH range, it completely changes to negative values when the measurements are made after three hours, revealing different values and isoelectric points in these three hours periods. This phenomenon can be explained by slow solubility of mineral. Initially, magnesium ions are on the surface, creating positive surface charge in a wide pH range such as other magnesium bearing minerals. Loss of magnesium ions from olivine surface creates the negative net charge on the surfaces. Secondly, the adsorption density of oleate on olivine surface is much lower than that on chromite. Low adsorption density on olivine surface may suggest that it is a contamination rather than an adsorption.

Adsorption tests and electrokinetic measurements showed that sodium oleate is not a proper collector to separate chromite from olivine. As well as poor selectivity of this collector, the flotation results are not reproducible because of the ageing effects of

olivine. Special collectors are essential to separate chromite from olivine depending on the mineralogical characteristics of both minerals.

REFERENCES

- ANANTHPADMANABHAN K., SOMASUNDARAN P., 1985, *Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation*, Colloids and Surfaces, 13, 151–167.
- ANANTHPADMANABHAN K.P., SOMASUNDARAN P., 1981, *Oleate chemistry and hematite flotation* [in:] *Interfacial Phenomena in Mineral Processing*, B. Yarar, (ed.), Engr. Foundation, NY, 207–227.
- ATAK S., 1987, *Adsorption von Oleate an Chromite und Olivin*. *Aufbereitungs- Technik*, December, 727–733.
- BATLEY M.H., 1972, *Mineralogy for Students*, Oliver and Boyd, Edinburg, 202–238.
- FUERSTENAU M.C., HAN K.N., MILLER J.D., 1986, *Flotation behaviour of chromite and manganese minerals* [in:] *Advances in Mineral Processing*, P. Somasundaran, (ed.), Arbiter Symposium, SME-AIME, Littleton, CO.
- GÜNEY A., ÖNAL G., DOĞAN M.Z., ÇELİK M., 1993, *Mechanism of anionic collector adsorption in chromite flotation*, *Proceed. XVIII Int. Min. Proc. Congress*, Sydney, Australia, May 1992, Australasian Inst. Min. Metall., Vol. 3, 937–940.
- PALMER B. R., FUERSTENAU M.C., APLAN F.F., 1975, *Mechanism involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors*. Part 2. *Trans. AIME*, 258, 261–253.
- SAGHEER, M., 1966, *Flotation characteristics of chromite and serpentine*, *Trans. AIME*, 235, 60–66
- SOBIERAJ S., LASKOWSKI J., 1973, *Flotation of chromite*, *Trans. Inst. Min. Metall.*, Sec. C, 82, 207–213.
- SOMASUNDARAN P., ANANTHPADMANABHAN K.P., 1986, *Solution chemistry of flotation*, *Advances in Mineral Processing*, P. Somasundaran, ed., Arbiter Symposium, SME-AIME, Littleton, CO.

Güney A., Atak S., Rozdział chromitu od oliwinu za pomocą anionowych kolektorów. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 99–106 (w jęz. angielskim)

Wzbogacanie surowców zawierających chromity odbywa się na stołach koncentracyjnych i za pomocą spiral. Jeżeli chromity nie dają się wzbogacać na drodze grawitacyjnej, najważniejszym procesem wzbogacania drobnych ziarn chromitu staje się flotacja. Z powodu kompleksowej natury chromitu i towarzyszącego mu oliwinu, dobór kolektora do flotacji staje się ważnym zagadnieniem. W wyniku analizy działania oleinianu sodu na chromit i oliwin, którą oparto o badania adsorpcyjne i elektrokinetyczne, do flotacji chromitu zastosowano oleinian sodu i inne anionowe kolektory chromitu. Wyniki badań wykazały, że modyfikowane kwasy tłuszczowe i fosforany alkilowe są najbardziej efektywnymi kolektorami do rozdzielenia chromitu i oliwinu na drodze flotacji.

Jan GUŚPIEL*

PRÓBA WYKORZYSTANIA MODELU ROZTWARZANIA POLIKRYSTALICZNEGO ZnO DO OPISU PROCESU ROZTWARZANIA MgO W WODNYCH ROZTWORACH H₂SO₄

Posługując się preparatami MgO o zróżnicowanej średniej wielkości ziaren w granicach 3–55 μm regulowanej parametrami spiekania, metodą wirującego dysku wyznaczono szybkość właściwą roztwarzania tego tlenku w roztworach H₂SO₄ o stężeniu 0,5 M i temperaturze 10 °C (obszar kinetyki aktywacyjnej). Stwierdzono, że istotny wpływ na przebieg procesu roztwarzania i mierzoną szybkość reakcji wywiera wielkość ziaren preparatów MgO. Wyznaczona doświadczalnie szybkość właściwa badanego procesu spełnia równanie $j_r = 5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1,8 \cdot 10^{-9}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹], gdzie S_z – średnia powierzchnia przekroju ziaren a [cm²]. Wzrost średniej wielkości ziaren w granicach 3–55 μm obniżał szybkość właściwą roztwarzania około dwudziestokrotnie, nie wpływając na wyznaczane dla preparatów MgO wartości rzędu i energii aktywacji reakcji roztwarzania.

WPROWADZENIE

Badania kinetyki roztwarzania tlenków metali w roztworach kwaśnych, poza wiedzą o charakterze podstawowym, dostarczają danych wykorzystywanych między innymi do modelowania i intensyfikacji procesów hydrometalurgicznych. Badania tego typu polegają na ustalaniu etapów kontrolujących szybkość procesu oraz na formułowaniu równań kinetycznych, opisujących szybkość reakcji roztwarzania w zależności od temperatury i stężenia reagentów. W badaniach wykorzystuje się na ogół układy o uproszczonej geometrii, a szybkość reakcji odnosi do geometrycznej powierzchni czynnej rozpuszczanego materiału (Levich et al. 1962). Taki tryb postępowania prowadzi na ogół do zadowalającej zgodności wyników, wówczas gdy najwolniejszym etapem badanego procesu jest dyfuzja substratów lub produktów w fazie ciekłej. Jednakże w pracach wykonywanych dla danego tlenku w obszarze kinetyki mieszanej lub aktywacyjnej wyniki różnych autorów wykazują znaczne rozbieżności (Terry 1983). Nasunęło to przypuszczenie, że różnice te są wywołane odmiennymi właściwościami fizycznymi stosowanych preparatów.

* Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków, ul. Reymonta 25.

W pierwszym etapie badań za cel pracy przyjęto wskazanie tych właściwości fizycznych, które w przypadku spiekanych materiałów tlenkowych w istotny sposób wpływają na szybkość ich roztwarzania. Do badań wybrano tlenek cynku, bowiem jest to tlenek o bardzo interesujących właściwościach fizykochemicznych (wykazujący między innymi zróżnicowane zdefektowanie własne (Gerischer, Sorg 1992, Maruyama, Shionoya 1992), a równocześnie stanowi podstawowy składnik blendy prażonej – materiału wsadowego ługowni w zakładach elektrolizy cynku. Nawiązując do praktyki tych zakładów, a także do przeróbki hydrometalurgicznej odpadów cynkonośnych, roztwarzanie preparatów prowadzono w wodnych roztworach kwasu siarkowego. Kinetykę procesu badano metodą wirującego dysku. W efekcie stwierdzono, że spośród zbadanych właściwości fizycznych (gęstość, wielkość ziaren, stopień krystaliczności, przewodnictwo właściwe), dominujący wpływ na szybkość roztwarzania ZnO wywiera wielkość ziaren stosowanych preparatów. Szybkość tę opisano liniową zależnością o ogólnej postaci $j = f(S_z)^{-1/2}$, oraz zaproponowano model opisujący proces roztwarzania spiekanego ZnO w stężonych roztworach H₂SO₄. Obecny etap miał na celu zweryfikowanie modelu w odniesieniu do klasycznego tlenku o sieci regularnej, jakim jest MgO.

METODYKA BADAŃ

Polikrystaliczne preparaty MgO w postaci pastylek o średnicy ok. 1 cm uzyskano metodą spiekania sprasowanego tlenku magnezu (Merck, cz.d.a). Warunki spiekania przedstawiono w tab.1.

Tabela 1. Warunki przygotowania preparatów

Nr preparatu	Ciśnienie prasowania [N·m ²]	Warunki spiekania
1	4,5 · 10 ⁸	1550 °C, 4 godz
2	6 · 10 ⁸	1550 °C, 4 godz
3	6 · 10 ⁸	1550 °C, 10 godz
4	6 · 10 ⁸	1600 °C, 2 godz
5	6 · 10 ⁸	1750 °C, 5 godz

Gęstość preparatów wyznaczano metodą hydrostatyczną. Strukturę powierzchni oraz wielkość ziaren obserwowano w obrazach SEI (elektronów wtórnych) mikroskopu skaningowego. Zastosowana preparatyka umożliwiła uzyskanie próbek różniących się między sobą wielkością ziaren w granicach $d_z = 3\text{--}55 \mu\text{m}$ (gdzie $d_z = S_z^{1/2}$; S_z – średnia powierzchnia przekroju ziaren), przy gęstości próbek zawartych w przedziale 80,1– 96,5 %, gęstości magnezytu ($3,584 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Harrison 1964).

Przed przystąpieniem do badań kinetycznych pastylki mocowano w odpowiednio ukształtowanej osłonie teflonowej za pomocą żywicy durakrylowej i polerowano. Proces roztwarzania prowadzono w naczyniu reakcyjnym zawierającym 200 cm³ wodnego roztworu H₂SO₄ w warunkach doświadczenia zapewniających aktywacyjną kontrolę szybkości procesu: stężenie kwasu $C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperatura $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, częstość kątowna dysku $\omega = 6\text{--}144 \text{ rad}\cdot\text{s}$. Badania wykonywano w stałej temperaturze i bez dodatkowego wprowadzania kwasu. Stężenie Mg w pobieranych roztworach wyznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Szybkość roztwarzania j obliczano, dzieląc tangens kąta nachylenia prostej $M = f(t)$, obrazującej liczbę moli MgO w naczyniu reakcyjnym w funkcji czasu, przez geometryczną powierzchnię czynną pastylki. Prawdopodobieństwo korelacji liniowej funkcji $M = f(t)$ każdorazowo przekraczało 99,5%. Czas pojedynczego doświadczenia dobierano w taki sposób, aby ilość rozpuszczonego tlenu była dla wszystkich preparatów podobna i wynosiła około $2,4\cdot 10^{-4}$ mola MgO, co odpowiada grubości warstwy ok. 34 μm . Wyniki wybranych serii pomiarów kinetycznych ujmowano w postaci funkcji $j = f(\omega^{1/2})$ (gdzie j – szybkość procesu [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]), przy czym błąd pomiaru szacowano przyjmując poziom ufności równy 95%.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

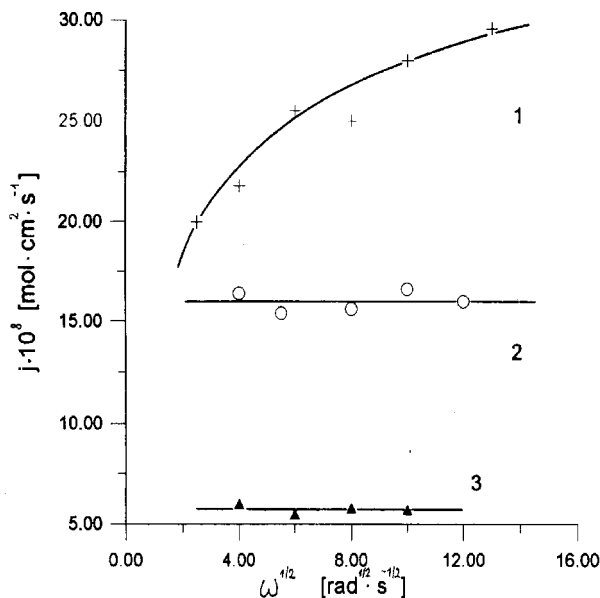
Badania wstępne

Wpływ właściwości ciała stałego na przebieg reakcji ługowania najwyraźniej uwiadcza się w przypadku, gdy proces przebiega w obszarze aktywacyjnym. Badania wykonane dla polikrystalicznych preparatów ZnO wykazały, że spośród szeregu zbadanych właściwości fizycznych, dominujący wpływ na szybkość reakcji powierzchniowej wywiera wielkość ziaren preparatu. Wraz ze wzrostem ich rozmiarów szybkość roztwarzania malała, przesuując przebieg procesu z obszaru mieszanego (preparaty ZnO o $S_z = 6,25 \mu\text{m}^2$) w obszar aktywacyjny ($S_z > 100 \mu\text{m}^2$) (Guśpiel 1995).

Biorąc to pod uwagę, wstępny etap badań prezentowanej pracy miał na celu ustalenie podstawowych warunków prowadzenia pomiarów kinetycznych, gwarantujących przebieg procesu roztwarzania w obszarze aktywacyjnym, oraz pomiar szybkości właściwej reakcji w warunkach porównywalnych dla wszystkich preparatów wykorzystywanych podczas badań.

Przedstawione na rys. 1 zależności $j = f(\omega^{1/2})$, wyznaczone dla tlenku magnezu otrzymanego zgodnie z warunkami zamieszczonymi w tab. 1 dla preparatu 1 (charakteryzującego się najdrobniejszymi ziarnami), obrazują przejście procesu - roztwarzania z obszaru mieszanego (25 $^\circ\text{C}$) w obszar aktywacyjny (10 i 0 $^\circ\text{C}$), w którym szybkość roztwarzania MgO jest kontrolowana szybkością reakcji powierzchniowej. Świadczy o tym zarówno charakterystyczny kształt krzywych (Levich 1962, Guśpiel 1993), jak i wyznaczona wartość pozornej energii aktywacji, wy-

nosząca ok. $7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla zakresu temperatur $10\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$, oraz $15,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla zakresu $0\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$.



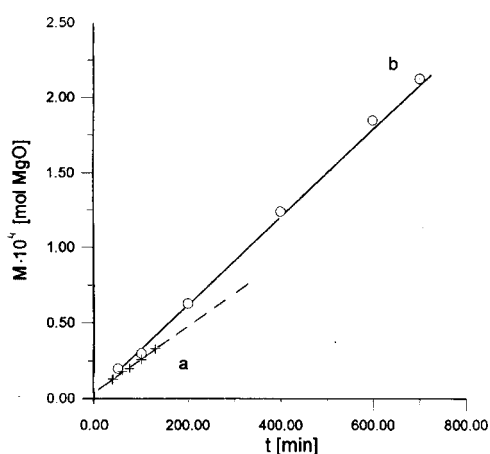
Rys. 1. Zależność $j = f(\omega^{1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $T = \text{const}$;
1 – $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $0 \text{ }^\circ\text{C}$

Wobec powyższych wniosków podstawowe badania kinetyczne (w przypadku wszystkich preparatów) prowadzono w temperaturze $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

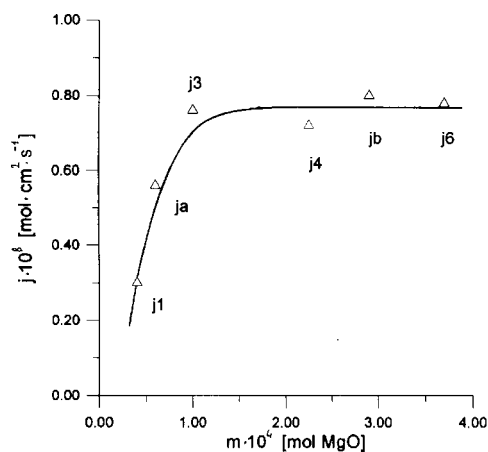
W celu ustalenia porównywalnych warunków wyznaczania szybkości właściwej roztwarzania przeanalizowano wpływ ilości MgO przeprowadzonego do roztworu na wyznaczaną szybkość reakcji. W badaniach wykorzystano preparaty o największej (prep. 5) i najmniejszej (prep. 1) średniej wielkości ziaren. Wyniki uzyskane dla preparatu 5, charakteryzującego się średnią wielkością $d_z = 55 \mu\text{m}$, wskazują, że wartości szybkości reakcji obliczane na podstawie zależności $M = f(t)$ w przypadku pomiarów, podczas których w trakcie pojedynczej serii pomiarowej rozpuszczano nie więcej niż $1 \cdot 10^{-4}$ mola tlenku, zależała od ilości moli MgO przeprowadzonego do roztworu (rys. 3 – punkty j_1, j_A, j_3). Dla wyższych wartości M , mieszczących się w zakresie $1 \cdot 10^{-4}$ – $3,6 \cdot 10^{-4}$ (co odpowiada grubości rozpuszczonej warstwy tlenku $25\text{--}34 \mu\text{m}$), ilość roztwarzanego tlenku nie wpływała na obliczaną wartość j , która w granicach błędu pomiaru wykazywała wartość stałą. Przykładowe zależności $M = f(t)$ (proste a i b) i obliczone na ich podstawie wartości j (odpowiednio j_a i j_b) przedstawiono na rys. 2 i 3. Efektu tego nie obserwowano w przypadku próbek drobnoziaren istych, dla których wyznaczana szybkość reakcji miała wartość stałą w całym stosowanym zakresie wartości M . Podobną prawidłowość odnotowano dla preparatów ZnO

(Guśpiel 1995). Obserwowany efekt jest najprawdopodobniej wynikiem rozwijania się powierzchni reakcji w pierwszej fazie roztwarzania.

Rozpatrywane zagadnienie jest ważne z punktu widzenia metodyki pomiarowej szczególnie w przypadku wykorzystywania preparatów o różnej wielkości ziaren). Nieuwzględnienie powyższych wniosków może prowadzić do błędów.



Rys. 2. Zależność ilości MgO przeprowadzonego w trakcie pojedynczej serii pomiarowej w funkcji czasu trwania doświadczenia



Rys. 3. Zależność wyznaczonej doświadczalnie dla preparatu nr 5 szybkości reakcji j od ilości moli MgO rozpuszczonego w trakcie jednej serii pomiarowej; A – wartość j

j_a – wartość szybkości obliczona na podstawie zależności $M = f(t)$; rys 2, krzywa a
 j_b – wartość szybkości obliczona na podstawie zależności $M = f(t)$; rys 2, krzywa b

Badania właściwe

Wyniki pomiarów szybkości roztwarzania j_r przedstawiono na rys. 4 oraz zestawiono w tab. 2, odnosząc je odpowiednio do średniej wielkości ziaren poszczególnych preparatów.

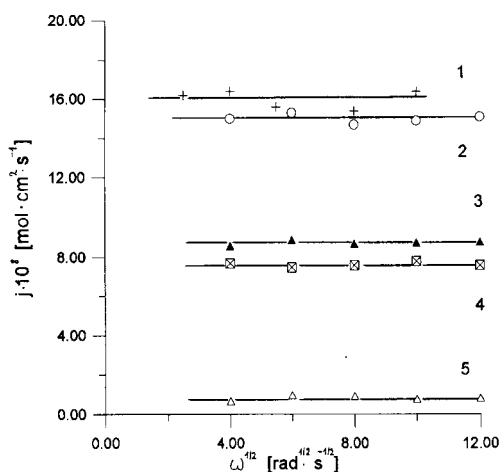
Tabela 2. Wpływ średniej wielkości przekroju ziaren a na mierzoną szybkość reakcji powierzchniowej

Nr preparatu	S_z [cm ²]	j_r [mol · cm ⁻² · s ⁻¹]
1	$9 \cdot 10^{-8}$	$(16 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
2	$16 \cdot 10^{-8}$	$(15 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
3	$36 \cdot 10^{-8}$	$(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
4	$40 \cdot 10^{-8}$	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
5	$3025 \cdot 10^{-8}$	$(0,74 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$

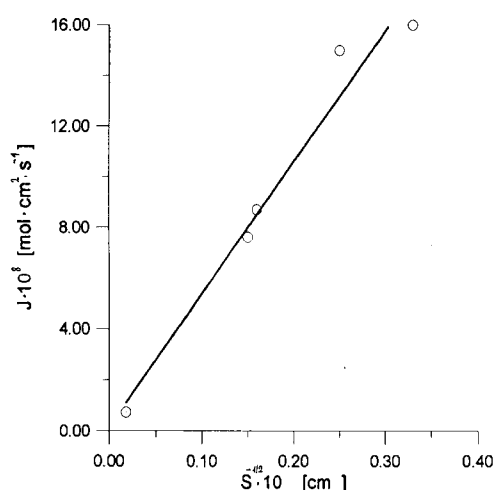
Wielkości powyższe skorelowano zależnością liniową na poziomie ufności powyżej 99 %

$$j_r = 5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

i przedstawiono na rys. 5.



Rys. 4. Zależności $j = f(\omega^{1/2})$ dla $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 – preparat 1, 2 – preparat 2, 3 – preparat 3, 4 – preparat 4, 5 – preparat 5



Rys. 5. Zależność $j_r = f(S_z^{-1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$

Uzyskaną zależność można zinterpretować w następujący sposób: Wartość wyrazu pierwszego ($5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2}$) jest funkcją długości granic międzyziarnowych. Wraz ze wzrostem rozmiarów ziaren ich ilość w objętości próbki maleje, a długość granic międzyziarnowych dąży asymptotycznie do 0. Wyraz wolny równania (1) odpowiada zatem szybkości roztwarzania preparatu pozbawionego granic międzyziarnowych. Warto podkreślić, że jego wartość liczbową wynosząca $1,8 \cdot 10^{-9}$ jest zbiedzna z wielkością szybkości właściwej roztwarzania $j_r = 3,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ wyznaczonej w porównywalnych warunkach dla monokryształu MgO. Podobne wyniki uzyskano dla polikrystalicznych preparatów ZnO (Terry 1983).

Uogólniając uzyskane wyniki, można zatem przyjąć, że proces roztwarzania polikrystalicznych materiałów typu MeO składa się z dwu równoległe przebiegających procesów składowych, z których pierwszy przebiega na wewnętrznych obszarach przekroju ziaren, drugi na granicach międzyziarnowych. Szybkość pierwszego z nich, odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej preparatów, jest w określonych warunkach stężenia kwasu i temperatury roztworu stała i bliska szybkości roztwarzania monokryształu. Przy założeniu, że w danych warunkach stężenia kwasu i temperatury proces roztwarzania wzdłuż granic międzyziarnowych przebiega ze stałą

szybkością liniową, jego szybkość (odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej próbki) jest wprost proporcjonalna do długości granic międzyziarnowych odsłoniętych na powierzchni czynnej preparatu. Całkowitą szybkość reakcji powierzchniowej (będącą wypadkową obu procesów) można opisać liniową zależnością w ogólnej postaci $j = f(S_z)^{-1/2}$.

Zaproponowany model powinien zostać zweryfikowany w odniesieniu do innych tlenków metali.

Przedstawione powyżej fakty skłaniają do stwierdzenia, że wiarygodne porównywanie wyników prac uzyskiwanych dla danego tlenku przez różnych autorów w obszarze kinetyki mieszanej lub aktywacyjnej bez dokładnej znajomości właściwości fizycznych stosowanych preparatów może prowadzić do błędnych wniosków. Wyznaczane szybkości reakcji roztwarzania tlenków mogą się różnić między sobą w zależności od wielkości ziaren stosowanych preparatów nawet o dwa rzędy wielkości.

Dodatkowe badania wykonane w ramach niniejszej pracy wykazały jednak, że zarówno energia aktywacji, jak i rząd reakcji są wielkościami charakterystycznymi dla danego procesu ługowania tlenku i przy zachowaniu omówionych wyżej kryteriów pomiarowych nie zależą od wielkości ziaren stosowanych preparatów. Przykładowo (dla $T = 10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$):

Preparat 4 – $d_z = 6\text{ }\mu\text{m}$ $E_a = 18,3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Preparat 5 – $d_z = 55\text{ }\mu\text{m}$ $E_a = 18,9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Szybkość reakcji roztwarzania preparatów 3 i 5 (dla $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$ i $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5\text{--}1,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) opisano wzorami:

Preparat 1 $j_r = 0,77\text{ }10^{-8}\text{ (C}_{\text{H}^+})^{0,13}\text{ [mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ rząd reakcji $n = 0,13$ (2)

Preparat 2 $j_r = 0,85\text{ }10^{-8}\text{ (C}_{\text{H}^+})^{0,11}\text{ [mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ rząd reakcji $n = 0,11$ (3)

WNIOSKI

Wyniki badań kinetyki roztwarzania spiekanych preparatów MgO o różnej wielkości ziaren, prowadzone metodą wirującego dysku w wodnych roztworach kwasu siarkowego o stężeniu $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i temperaturze $10\text{ }^\circ\text{C}$ w obszarze kinetyki aktywacyjnej, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Istotny wpływ na mierzoną szybkość roztwarzania spiekane go tlenku magnezu wywiera wielkość ziaren preparatu, przy czym wzrost średniej wielkości przekroju ziaren od $9\cdot 10^{-8}\text{ cm}^2$ do $3\cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$ obniżał tę szybkość około dwudziestokrotnie.

- Szybkość właściwą badanej reakcji powierzchniowej w funkcji średniej powierzchni przekroju ziaren S opisano zależnością empiryczną:

$$j_r = 5,2\cdot 10^{-3}\text{ }S_z^{-1/2} + 1,8\cdot 10^{-9}\text{ [mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$$

Jej interpretacja umożliwia zaproponowanie nowego modelu badanego procesu.

- Model ten wyróżnia na powierzchni czynnej tlenku dwa obszary różniące się szybkością roztwarzania: granice międzyziaren owe oraz wewnętrzne obszary przekroju ziaren. Mierzona doświadczalnie szybkość roztwarzania tlenku jest sumą szybkości obu procesów składowych, opisanych pierwszym i drugim członem równania. Obie szybkości zależą od składu i temperatury roztworu, a człon pierwszy jest także funkcją długości odsłoniętych granic międzyziarnowych.

Szybkość roztwarzania wewnętrznych obszarów przekroju ziaren (opisana drugim członem równania) jest stała i bliska szybkości roztwarzania monokryształu.

- Zmiana wielkości ziaren rozpuszczanego tlenku, od której zależy szybkość reakcji powierzchniowej, może przyczynić się do przemieszczania obszarów kinetycznych badanego procesu, co zostało potwierdzone doświadczalnie. Nie wpływa jednak na wyznaczane wartości rzędu reakcji i energii aktywacji.

LITERATURA

- GERISCHER H, SORG N., 1992, *Electrochimica Acta* 37(5), 827–835.
GUŚPIEL J., 1995, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 81–89.
GUŚPIEL J., RIESENKAMPF W., 1993, *Hydrometallurgy*, 34 203–220.
HARRISON W.B., *Jour. Amer. Ceram.Soc.*, 1964, 47, 574.
LEVICH, V.G., 1962, *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, New Jersey, New York.
MARUYAMA T., SHIONOYA J., 1992, *J. Mat. Sci.*, 11, 1716.
TERRY B., *Hydrometallurgy*, 1983, 11, 315.

Guśpiel J., The approach to description of MgO preparation dissolution in H₂SO₄ solutions with the leaching model of sintered ZnO., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 107–114 (in Polish)

MgO samples of different mean grain sizes (3–55 μm) controlled by the sintering parameters were used to determine the specific dissolution rate of this oxide in 0.5 M H₂SO₄ at 10 °C (the activation region), by the rotating disc technique. The grain sizes have been found to be the dominant physical property of samples influencing the kinetics and rate of dissolution process. Experimentally determined specific dissolution rate follows the equation $j_r = 5.2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1.8 \cdot 10^{-9}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹], where S_z is the average area of the cross-section of a single grain [cm²]. Increasing average grain size in the 3–55 μm range reduced the specific dissolution rate about 9 times, without affecting the calculated values of the reaction order and activation energy of the reaction of dissolution.

Mariusz A. WÓJCIK, Tomasz GAJDA*, Julian PLEWA, Horst ALTENBURG,
Ansgar LUTTERMANN**, Viliam FIGUSCH, Miroslav HAVIAR***

EFFECT OF SELECTED PARAMETERS ON GRINDING PROCESS OF ALUMINA IN THE ROTARY-VIBRATION MILL

The effect of selected parameters on grinding process of two types of alumina in the rotary-vibration mill (RVM) was presented. The effect of mutual relation between filling, media and suspension ratios as well as the size of grinding media, time and frequencies of chamber mill on grinding of alumina was investigated and the kinetics of grinding of this materials was shown. Investigations revealed that it is possible to obtain fine alumina powders of alumina characterizing with d_{50} approximately 3 μm and d_{90} close to 10 μm during about 60 minutes of grinding in RVM. Also, the effect of mentioned above parameters on physical properties of moulders prepared from ground alumina powders was shown. The relations between grinding time and green and fire density and shrinkage was also presented and discussed. The results revealed that longer grinding time increased both green and fire density and shrinkage of moulders.

INTRODUCTION

All fabrication processes commonly used for the production of high alumina ceramics usually consists of blending of raw materials and additives, grinding and dispersing, spray-drying, pressing, sintering, hard machining and final inspection. The grinding and dispersing of a ceramic mass consisting with high quality low soda alumina and flux additives belong to very important unit operation in the technology of manufacturing of ceramics insulators for sparking plugs. Effective grinding provides the powder with the required small grain size distribution and with the necessary developed surface activity for further sintering process. The proper grain size distribution of alumina ceramic mass (ACM), usually monodispersed, makes an essential influence on forming and sintering of moulders at adequate temperatures (Bruch 1967, Frey, Halloran 1984, Wójcik et al. 1996). In particular, it depends on the proper size and shape of primary crystal of corundum usually agglomerated to one

* University of Mining & Metallurgy, Faculty of Ceramics & Materials Engineering,
Al. Mickiewicza 30, A-3, 30-059 Cracow, Poland.

** Fachhochschule Munster, Fachbereich Chemieingenieurwesen Stegerwaldstrasse 39, D-48565
Steinfurt, Germany.

*** Academia Istropolitana, Klariska 5, 810-00 Bratislava, Slovakia.

particle (Guo et al. 1985). A decrease of the size of alumina particle has a favorable effect on the improvement of some chemical and physical parameters such as specific surface area, bulk density and total free surface energy. The improvement of these properties has also a favorable effect on powder compacting process and accelerates sintering. The compactness of powders is a kind of characteristics affected by size, distribution and shape of particles. The compactness of powders is reflected in the green density of the moulder. The green density influences the shrinkage factor which belong to the most important industrial parameters.

The qualification of the ground ACM into the further manufacturing of insulators is done on the basic test of grain size distribution of powders and measurements of the green density of moulders which has the most essential influence on following fire density and shrinkage. The ACM prepared for insulator cannot contain neither too much fine nor too much coarse particles, because such deviations lead to a great number of defective insulators. Therefore, there is a need to make an optimization of grinding process of ACM for the practical applications.

Considering the process of grinding of ACM in rotary mills, there is an interesting problem of the possibility of shortening the grinding time keeping hitherto parameters of grain size distributions as well as investigation of the influence of the quick grinding on grain morphology.

The rotary-vibration mill (RVM) belongs to the vibrating devices with low frequency of vibration (10–16) Hz and rotary-vibrating movement of the chamber. The fundamental investigations reveal that the RVM has great technological potential with considerably larger durability and lower destructiveness to the environment (Sidor 1987). In respect of above, several selected parameters were investigated in grinding of alumina in the RVM and their effect on grinding process was presented in this paper.

EXPERIMENTAL

Material

Two types of alumina (A) and (B) were used in the tests. Both materials were produced in the rotary kilns in two Polish different factories. Alumina A consists of primary crystals shaped like needles or spindles. The lengths of the crystals are about 7 μm and diameters 1 μm at both ends and 2 μm in the middle of the crystals. Alumina B consists of final bean-like crystals; their diameters ranged from 1.5 to 3 μm . Alumina A is a finer material than alumina B. The d_{50} and d_{90} of agglomerates of A powder were equal 67 and 102 μm while of B powder 188 and 243 μm , respectively.

The aim of the grinding tests

The chief aim in presented investigations was to find the optimal grinding parameters. The next one was to determine the effect of grinding time of two types of

alumina in the rotary-vibration mill on physical properties of moulders such as green and fire density and shrinkage. To reach this aim it was needed to prepare alumina powders characterized with d_{50} approximately 3 μm and d_{90} close to 10 μm by grinding in the RVM. The grinding parameters are: size of chambers (0.5 and 1.0 l), frequencies (11 and 14 Hz), grinding media (balls 10 and 20 mm in diameter), times of grinding, changing amounts of grinding media, alumina and water.

Characteristic of RVM

The technological parameters of RVM LAMOW D1/0.5 used in all grinding tests are as follows: power 0.55 kW, frequencies of 11 and 14 Hz, plastic chamber of 0.5 l and 1.0 l, grinding media: alumina balls of 10 and 20 mm in diameter, feed: suspension of alumina in water.

The grinding in RVM consists of set of the composed motion of the mill chamber filled with balls and feed. The motion is collected with the rotary and vibration movements. The amplitude of the vibration movement is perpendicular to the axis of a chamber rotation. It gives quasilinear amplitude of a vibration. The schema of a basic work of RVM, i.e. chamber and charge motion as well as the work of RVM with circular trajectory of vibration is shown in Fig. 1. Particular description of RVM LAMOW-B-5/2 similar to LAMOW-B1/0.5 used in the investigations of grinding of alumina was shown in papers of Sidor and Wójcik (1994).

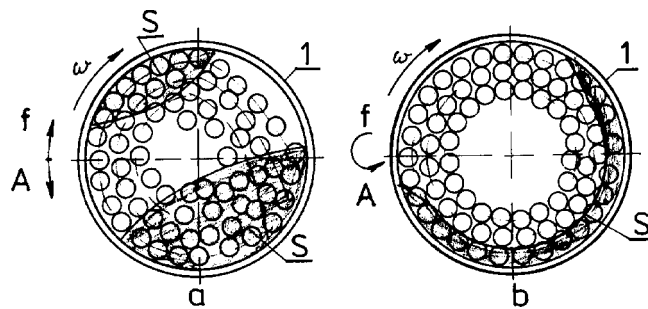


Fig. 1. Principle operation of RVM, a) LAMOW-B-1/0.5 with quasilinear trajectory of vibration, b) RVM with circular trajectory of vibration:
1 – chamber, f – frequency, A – amplitude, ω – angle velocity, S – intensive grinding

METHODS OF INVESTIGATIONS

Sample preparation

A particular amount (in grams) of alumina (A) or (B) used for grinding test at specified parameters is called a sample. Every time two chamber of RVM were

prepared using the same ratios and values for all parameters. Chamber 1 was always filled with alumina A (feed A) while chamber 2 with alumina B (feed B). Thus on every grinding two samples were obtained. For one grinding the first ratios were determined and due to those values for mass of grinding media (alumina balls), alumina and distilled water were calculated. Chambers were filled with feeds which were ground according to particular grinding time and amplitude. The ground suspension of alumina and water was spilled into plastic bottles and next balls were dried and weighted to determine the loss of balls using both weight before and after grinding.

To prepare samples for sieve analysis, the bottle containing suspension was vigorously shaken and a small part of the solution was spilled out on a clock glass while the rest was put into the porcelain dish. Both parts of the sample were dried in a laboratory drier. The bigger part was next passed through a 400 μm sieve to destroy agglomerates and was packed in a plastic bag for further tests of green and fire densities and shrinkage. The smaller, dried part was passed through a 60 μm sieve to prepare the powder for the measurement of grain size distribution and d_{50} and d_{90} using Sartorius balance.

Grinding procedures

To optimize the grinding process the best ratios such as: filling ratio (1), media ratio (2) and suspension ratio (3) should be determined in the first part of investigations and then the kinetic of the grinding should be determined in the second one. The following parameters should remain constant during part one: chamber – 0.5 l, ball

– 20 mm, frequency – 11 Hz, grinding time – 20, 40 or 60 min.

$$fr = \frac{V_{\text{feed}}}{V_{\text{chamber}}} = \frac{V_{\text{alumina}} + V_{\text{liquid}} + V_{\text{balls}}}{V_{\text{chamber}}} \quad (1)$$

$$mr = \frac{V_{\text{alumina}} + V_{\text{liquid}}}{V_{\text{alumina}} + V_{\text{liquid}} + V_{\text{balls}}} \quad (2)$$

$$sr = \frac{V_{\text{alumina}}}{V_{\text{alumina}} + V_{\text{liquid}}} \quad (3)$$

The smaller chamber was chosen to realize a higher number of possible filling ratios since the number of 20 mm balls was too low to realize every wanted ratio and 10 mm balls were not available at primary tests. The smaller frequency was applied because at a higher one better results were expected. The necessary time to reach representative results should be determined at first using ratios from before done tests.

Then only three parameters should change during the first part of the tests: amount of grinding media, amount of alumina, amount of water. Every time the d_{50} of the ground powder should be determined and then a decision should be made about the next changes.

Starting the second part of the investigation, the determination of the kinetic of grinding, the ratios of the samples that shown the best result in part one should be used for further tests. Now amount of: grinding media, alumina and water should remain constant while the before constant parameters should be changed using the following values: ball 10 and 20 mm, frequencies 11 and 14 Hz, chamber 0.5 and 1.01 and grinding time 20, 40, 60, 80 and 100 min.

Determination of d_{50} and d_{90}

The grain size distribution measurement was carried out only by sedimentation method using Sartorius SEDIGRAPH 4610. The used liquid was a solution of water with small addition of sodium pyrophosphate to reduce free surface energy of the alumina particle to avoid reagglomeration of the grains. Based on calculations done on the measurement paper grain size distribution was established and due to that it was possible to determine d_{50} and d_{90} of the powder.

Moulders tests

The green and fire density and shrinkage were calculated by measurements of the dimensions of moulders and weighing its masses. The starting diameter of moulders was 20 mm. The pressing pressure was constant in all tests.

Results and discussion

The starting values including filling ratio and volume of grinding media, alumina and water were set up basing on previous grinding technology elaborated for an older type of RVM differing with bigger chamber. The aim of experiments was to determine the grinding time for all samples of the part one of the investigations to reach representative results for both powders. The starting values were 50% of filling ratio, 106 ml of volume of grinding media, 38 ml of alumina, 106 ml of water. Other, above mentioned, parameters were constant. Both aluminas were ground for 20, 40 and 60 min.

The first results (not presented in this paper) of the sieve and sedimentation analysis looking on d_{50} and d_{90} showed, although the values decreased with increasing time of grinding, that the change is not high as necessary when the short time are used. As expected the loss of balls increased with increasing grinding time. Looking on these results it was not possible to decide, which time should be applied at further tests. Thus, another practicable parameter had to be found. The residue of the 60 μm sieve analysis was useful to describe the progress of grinding. In view of all facts,

residue, d_{50} , d_{90} , the decision was taken to grind all further samples of part one of the investigations during 60 minutes.

For the next tests both the volume of alumina and water was reduced while the number of balls, respectively amount of grinding media was not changed. Thus the all ratios were changed as follows: filling ratio decreased from 50 to 33.5%, media ratio decreased from 57.6 to 37.5% and suspension ratio increased from 26.4 to 32.5%.

The results of the grain size distribution measurements showed that the changes had a favorable effect on the decrease of d_{50} , d_{90} and R_{60} (means the residue of the 60 μm sieve analysis). D_{50} was 8 μm for alumina A and 7 μm for alumina B. Because of the success of the changes the same receipt was used again. The filling ratio was hold constant at 33.5% while media ratio was again decreased to 23.6% and suspension ratio was increased to 35%. Again better powders are obtained as before. The next sample gave d_{50} equal 3 μm .

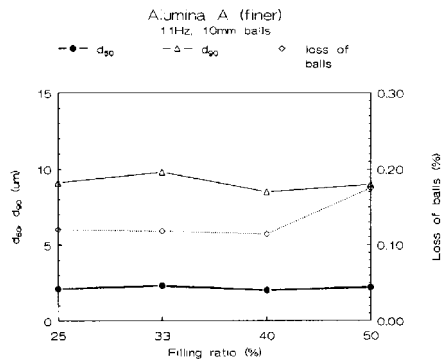


Fig. 2. Influence of filling ratio on d_{50} , d_{90} and loss of balls

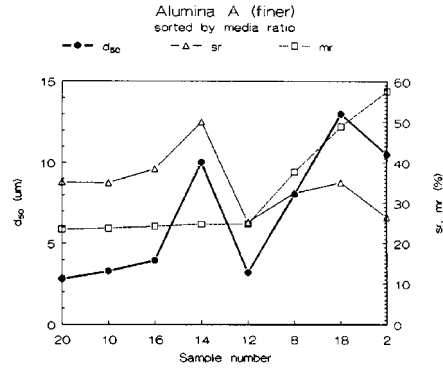


Fig. 3. Influence of media and suspension ratios on d_{50}

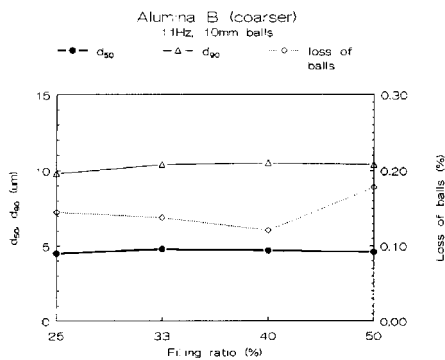


Fig. 4. Influence of filling ratio on d_{50} , d_{90}

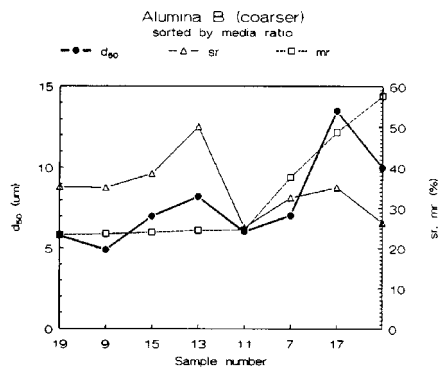


Fig. 5. Influence of media and suspension ratios on d_{50}

and loss of balls

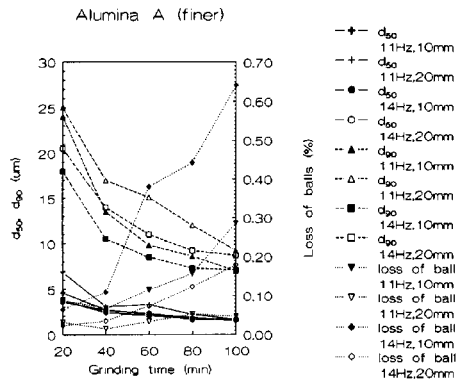


Fig. 6. Effect of grinding time on d_{50} , d_{90} and loss of balls

and suspension ratios on d_{50}

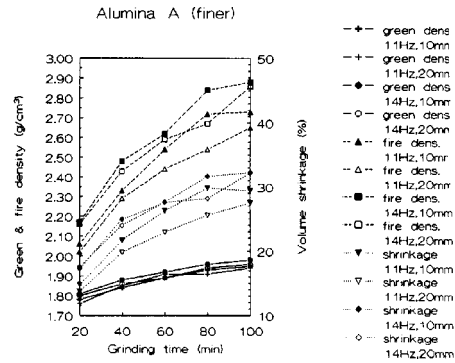


Fig. 7. Effect of grinding time on green and fire density and shrinkage of moulders

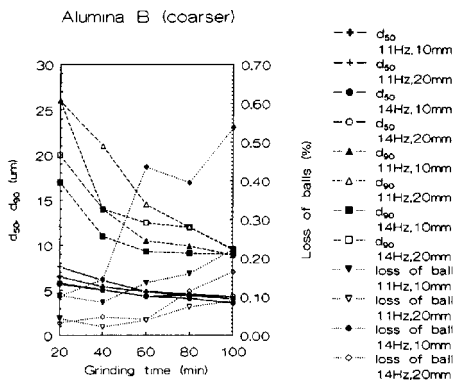


Fig. 8. Effect of grinding time on d_{50} , d_{90} and loss of balls

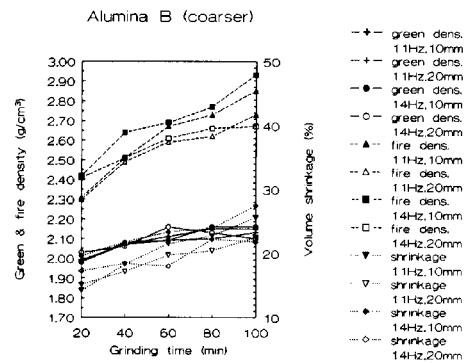


Fig. 9. Effect of grinding time on green and fire density and shrinkage of moulders

The next changes had to be chosen. The filling ratio and the media ratio should not be further increased to avoid the low yield of alumina from every test. Thus the only suspension ratio left to be changed. For next samples the filling ratio and the media ratio were hold constant. The suspension ratio varied in a range from 25.2 to 50%. For next samples also the filling ratio was lowered to about 25% and the media ratio increased to about 48.8%. For the suspension ratio the same value, about 35%, was chosen at previous samples. The results showed that a high influence of ratios on

the grain size distribution was received. D_{50} was 3.2 μm for alumina A and 6 μm for alumina B. For the next test, the filling ratio was reduced to about 16.5% while the media and suspension ratio were 23.6 and 35%, respectively. Results showed a very low influence of the filling ratio.

Choice of parameters

Comparing the values of d_{50} , d_{90} , residue and loss of balls of all samples of part one of the investigations, the best results were reached when filling ratio was 33.5%, media ratio was 23.6% and suspension ratio was 35.0%. The yield was also sufficient.

Therefore, the values of those samples were used in the determination of the grinding kinetic.

Grinding kinetic

Four sets of grindings had to be made to elaborate the grinding kinetic. The changeable parameters were ball sets, times of grinding and the frequency. The size of chamber (0.5 l), grinding media, alumina and water were constant during all grindings.

- Set I 11 Hz, bigger balls (20 mm diameter, 36 balls per chamber),
- Set II 14 Hz, bigger balls,
- Set III 14 Hz, smaller balls (10 mm diameter, 273 balls per chamber),
- Set IV 11 Hz, smaller balls,

DISCUSSION

Results revealed that the best ratios between alumina, water and grinding media were achieved for sample 9 and 10 with respect of d_{50} , d_{90} , residue on 60 μm sieve. For those samples the values for filling ratio were 33.8 and 33.6%, for media ratio 23.6 and 23.7% and for suspension ratio 35% for both, coarser and finer alumina. Influence of filling ratio on d_{50} , d_{90} and loss of balls is presented on Fig. 2 and 3. The changes of filling ratio were realized without changing media and suspension ratio. As it can be seen from this Figs. the influence of filling ratio on these parameters is low. Therefore it can be expected to find a high influence of media and suspension ratios on d_{50} -values. In fact, looking on Figs. 4 and 5 it is possible to observe such relations when one of the ratios is approximately constant. The d_{50} is obviously much more influenced by media ratio than by suspension ratio. The suspension ratio can be a measure of the fluidity of suspension. If the suspension ratio is too high the suspension is like clay and pastes on balls and surfaces of chambers (samples 13, 14 when $s_r = 50\%$). If the ratio is too low, the amount of alumina in the suspension influences the transport of the feed in the process of mechanical grinding. The media ratio can describe the ratio between grinding area and amount of suspension and due to that the thickness of the layer of alumina on the surface of balls. The thickness of

the layers influences the propagation of energy and thus the result of every event of use.

Figs. 6 and 7 show, that the best grain size distribution was reached using 10 mm diameter balls and a frequency of 14 Hz. The best values at these adjustment was reached after 100 minutes of grinding. D_{50} of 1.6 μm was obtained for finer alumina A while d_{50} of 3.5 μm was obtained for coarser alumina B. Also using the bigger balls it was possible to reach comparable results for d_{50} . Using the lower frequency the yielded d_{50} were clear worse. The maximum d_{90} exists at approximately 9 μm for the coarser alumina and about 7 μm for finer one. The hierarchy of the different kinetics, looking on d_{50} , d_{90} values put in order of frequencies and ball diameter starting from the best to worse function is as follows: 1) 14 Hz and 10 mm, 2) 14 Hz and 20 mm, 3) 11 Hz and 10 mm, 4) 11 Hz and 20 mm.

Looking on the same Figs. 6 and 7 the kinetic of the loss of balls is drawn. The highest losses had got using the higher frequency of 14 Hz and smaller balls of 10 mm. Grinding longer than 60 minutes seems to be not profitable in respect of the loss of ball. The energy is spent rather to grind down the balls than grind alumina material. The loss is much less if we also use the higher frequency, but the bigger diameter of ball (20 mm). The results of loss of balls looking on d_{50} and d_{90} stay in opposite order. Loss of balls can be also used as a helpful factor for controlling the progress of alumina grinding in RVM. Thus, a practical conclusion can be drawn from the kinetics of alumina grinding that the optimal time is close to 60 minutes in respects of d_{50} and d_{90} values and loss of balls.

The analysis of results presented on Figs. 8 and 9 show that the green density of alumina A depending on the grinding time varies from 1.78 to 1.96 g/cm^3 while of alumina B from 1.99 to 2.16 g/cm^3 . The fire density obtained after sintering at 1650 °C during 1h, varies from 2.06 to 2.88 and from 2.31 to 2.93 g/cm^3 , respectively. The volume shrinkage is higher for alumina A than for alumina B and varies from about 15 to about 32 and from about 14 to 27%, respectively. Obtained values of these three parameters characterizing alumina powders are strictly combined with grain size distribution represented with d_{50} and d_{90} . The longer grinding time giving smaller values of d_{50} increased the green and fire densities and shrinkage of moulders for both tested alumina. Figs. show that range of changes of these parameters is higher for finer alumina A than for coarser one. Nevertheless, all considered parameters have higher values for coarser alumina B. Taking into the consideration the best d_{50} values for both alumina obtained as well as for the optimal grinding parameters as: filling ratio (fr), media ratio (mr) and suspension ratio (sr) and frequency (14 Hz) and balls (10 mm) it can be ascertained that obtained values for parameters characterizing moulders as green, fire density and shrinkage fit well each together.

CONCLUSIONS

Results of presented investigations allows to draw the following conclusion that the optimal parameters for alumina grinding in rotary-vibration mill is filling ratio 33.5%, media ratio 23.6%, suspension ratio 35%, frequency 14 Hz, balls diameter 10 mm. Using above parameters it is possible to produce alumina powders having d_{50} approximately 3 μm and d_{90} close to 10 μm during about 60 minutes of grinding in rotary-vibration mill. Longer grinding time increase green, fire density and shrinkage of moulders for both types of alumina.

REFERENCES

- BRUCH C.A., 1967, *Problems in die pressing submicron size alumina powder*, Ceramic Age., 83 (10) 44.
- FREY R.C. AND HALLORAN J.W., 1984, *Compaction behaviour of spray-dried alumina*, J.Amer.Ceram. Soc., 67, (3), 199–203.
- GUO A., BEDDOW J.K., VETTER A.F., 1985, *A simple relationship between particle shape effects and density, flow rate and Hausner ratio*, Powder Technology 43, 279–284.
- SIDOR J., 1978, *The optimization of the work of rotary-vibration mill*, *Optymalizacja pracy młyna obrotowo-wibracyjnego*, Ph.D. Thesis, Academy of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland.
- SIDOR J., WÓJCIK M.A., 1994, *Disintegration of fly ashes in the rotary-vibration mill*, WASCON Conference, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, J.J.J.M.Goumans (Publisher), H.A. van der Sloot and Th.G.Aalbers (eds.), Elsevier Science B.V. 1994.
- WÓJCIK M.A., SIDOR J., KABA³A J., PA³YZ J., PURSKA E., 1996, *Effect of morphology and grains size distribution of alumina ceramic mass on the green and fire density and shrinkage of moulders*, Light Metals, 49–54.

Wójcik M. A., Gajda T., Plewa J., Altenburg H., Luttermann A., Figusch V., Haviar M., Wpływ wybranych parametrów na proces mielenia tlenku glinu w młynie obrotowo-wibracyjnym. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 115–124 (w jęz. angielskim)

W artykule przedstawiono wpływ wybranych parametrów na proces mielenia dwóch typów tlenku glinu w młynie obrotowo-wibracyjnym. Badano zależności między ilością mielonego materiału, mielników, stopniem napełnienia komory młyna mediami oraz wpływ wielkości mielników i częstotliwości drgań komory młyna na rozdrobnienie tlenku glinu. Pokazano również kinetykę mielenia tych materiałów. Badania pokazały, iż jest możliwe otrzymanie drobnych proszków tlenku glinu charakteryzujących się wielkością ziaren d_{50} około 3 μm i d_{90} około 10 μm w ciągu około 60 minut. W artykule przedstawiono również wpływ powyższych parametrów mielenia na końcowe właściwości fizyczne wyprasek wykonanych ze zmielonych w różnych warunkach tlenków glinu. Badano zależności między czasem mielenia a gęstością objętościową przed i po spiekaniu wyprasek oraz skurczem. Stwierdzono, iż dłuższy czas mielenia powoduje zarówno wzrost gęstości objętościowej przed i po wypaleniu, jak i skurcz wyprasek.

Władysław JANUSZ*

WYZNACZANIE PARAMETRÓW PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ NA GRANICY FAZ ZrO_2 –WODNY ROZTWÓR NaCl METODĄ OPTYMALIZACJI NUMERYCZNEJ

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki wskazują, że adsorpcja jonów elektrolitu nośnego na komercyjnym ZrO_2 jest nie tylko związana z reakcjami powierzchniowych grup hydroksylowych, ale również z reakcjami wymiany jonowej. Ten drugi proces nie wpływa na reakcje tworzenia ładunku powierzchniowego. Obliczenia modelowe oparte na teorii *site binding* pozwalają jedynie na dobre odtworzenie zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH, natomiast gęstość adsorpcji jonów elektrolitu nośnego w funkcji pH nie pokrywa się z obliczeniami modelowymi. Dla uzyskania dobrej zgodności wyników adsorpcji jonów w obliczeniach modelowych uwzględniono procesy wymiany jonowej i izotopowej między zanieczyszczeniami tlenu a roztworem.

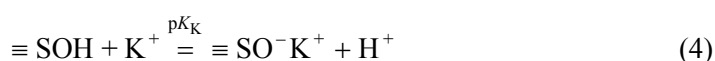
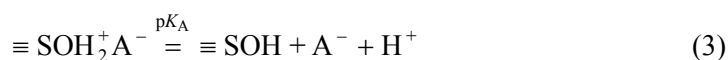
WSTĘP

Układ ZrO_2 –wodny roztwór elektrolitu jest coraz intensywniej badanym układem ze względu na praktyczne znaczenie dwutlenku cyrkonu. Badania nad podwójną warstwą elektryczną na granicy faz dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitu są ważne nie tylko z teoretycznego punktu widzenia, ale mają praktyczne zastosowanie w technologiach związanych z przeróbką tego związku, tj w ceramice, produkcji membran filtracyjnych i katalizatorów. Tlenek cyrkonu może ponadto występować w środowisku wodnych systemów nuklearnych jako produkt korozji. Z teoretycznego punktu widzenia układ dwutlenek cyrkonu–wodny roztwór elektrolitu jest interesujący ze względu na mechanizm procesu hydratacji powierzchni, gdyż w odróżnieniu od tlenków tytanu, żelaza czy krzemu, uwodniony tlenek cyrkonu ($ZrO_2 \cdot H_2O$ lub $ZrO_2 \cdot 2H_2O$) jest bardziej stabilny niż tlenek nieuwodniony (ZrO_2) [Pourbaix 1965]. Ważne jest zatem, jak dalece proces hydratacji może zmienić stopień rozwinięcia powierzchni, stopień dyspersji lub prowadzić do przemian fazowych.

Powszechnie uważa się, że ładunek na granicy faz nierozpuszczalny tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu powstaje na skutek reakcji powierzchniowych grup

* Zak³ad Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydzia³ Chemii, UMCS, Lublin.

hydroksylowych z jonami wodorowymi lub wodorotlenowymi oraz z jonami elektrolitu nośnego:



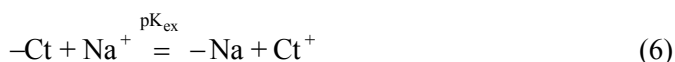
W wyniku tych reakcji na powierzchni tlenku gromadzony jest ładunek dodatni (reakcja (1) i (3)) lub ujemny (reakcja (2) i (4)). W wyniku reakcji (3) dodatni ładunek powierzchniowy pochodzący od grupy powierzchniowej $\equiv\text{SOH}_2^+$ umiejscowiony jest w płaszczyźnie powierzchniowej, natomiast zaadsorbowany anion w wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza (Inner Helmholtz Plane – IHP) podwójnej warstwy elektrycznej (pwe). Podobnie dla reakcji (4) ładunek ujemny grupy $\equiv\text{SO}^-$ jest zlokalizowany w płaszczyźnie powierzchniowej, natomiast zaadsorbowany kation w płaszczyźnie IHP. Reakcje te jednocześnie wyjaśniają rolę jonów wodorowych jako jonów potencjałotwórczych dla układów tlenek metalu–roztwór elektrolitu oraz wpływ elektrolitu na parametry podwójnej warstwy elektrycznej, tzn. obserwowany wzrost gęstości ładunku powierzchniowego i spadek potencjału ζ ze wzrostem siły jonowej.

Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu najczęściej wyznacza się metodą miareczkowania potencjometrycznego suspensji. Jeśli powierzchnia tlenku zanieczyszczona jest substancjami o właściwościach kwasowych lub zasadowych, to dla określenia właściwej wielkości ładunku konieczne jest wprowadzenie poprawek uwzględniających obecność tych zanieczyszczeń. Wśród proponowanych w literaturze przedmiotu metod pozwalających na określenie ładunku powierzchniowego w obecności zanieczyszczeń jedynie procedura zaproponowana przez Lyklebę pozwala na poprawne skorygowanie wyników miareczkowań ze względu na obecność zanieczyszczeń (Lyklema 1984).

Gęstości powierzchniowych grup kompleksujących anion lub kation elektrolitu nośnego można obliczyć z danych adsorpcji jonów. Najczęściej w tym celu stosuje się technikę wskaźników radioizotopowych. Jednakże zgodność między danymi z pomiarów adsorpcji a odpowiednimi wartościami uzyskanymi z obliczeń modelowych pwe uzyskuje się jedynie dla pewnych zakresów pH. Obliczone gęstości adsorpcji anionów dobrze pasują do eksperymentalnych danych dotyczących adsorpcji anionu

dla zakresu $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. Podobnie obliczone za pomocą modelu *site binding* stężenia grup kompleksujących kation zgadzają się z danymi adsorpcji w zakresie $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Rozbieżność między obliczonymi stężeniami a eksperymentalnie określonym stężeniem powierzchniowym poza wymienionymi zakresami jest trudna do wyjaśnienia. Przypuszczano, że przyczyną jest to, że pomiary adsorpcji jonów i miareczkowanie potencjometryczne prowadzi się dla różnych stosunków ilości ciała stałego do roztworu (Koopal 1987). Niemniej jednak pomiary adsorpcji jonów przeprowadzone podczas miareczkowania potencjometrycznego suspensji wykazały, że adsorpcja anionów powyżej pH_{pzc} i adsorpcja kationów poniżej pH_{pzc} jest znacząca. Tlenki metalu mogą zawierać w swoim składzie zanieczyszczenia, które mogą wpływać nie tylko na wyniki miareczkowania potencjometrycznego suspensji, ale również na pomiary adsorpcyjne. Metoda wskaźników radioizotopowych jest również czuła na ewentualne reakcje wymiany jonowej lub izotopowej przebiegające na granicy faz tlenek metalu

–wodny roztwór elektrolitu. Procesy te w radioizotopowej metodzie pomiaru adsorpcji polegającej na pomiarze ubytku aktywności z roztworu wywołują taki sam efekt jak adsorpcja jonu, obserwuje się je zatem jako łączny efekt ubytku aktywności (Janusz 1996). Obecność takich zanieczyszczeń spowoduje „podwyższenie adsorpcji” jonów w pomiarach adsorpcji jonów elektrolitu nośnego. Dla określenia rzeczywistego udziału wymiany jonowej lub izotopowej oraz adsorpcji jonów elektrolitu nośnego, np. NaCl, oprócz reakcji (1)–(4) w obliczeniach modelowych uwzględniono reakcje wymiany jonowej i izotopowej



gdzie:

An – anion obecny na powierzchni, Ct – kation obecny na powierzchni.

Dotychczasowe badania nad układem dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitu koncentrowały się na pomiarach potencjału dzeta i pomiarach ładunku powierzchniowego metodą miareczkowań potencjometrycznych (Mlonjić et al. 1983; Regazzoni et al. 1983; Blesa et al. 1984; Radon et al. 1991 i 1992; Ardizzone et al. 1992). Jedynie w jednej pracy oprócz zależności gęstości ładunku od pH przedstawiono dane dotyczące adsorpcji jonów elektrolitu nośnego (Janusz 1988), ale, jak wspomniano w tej pracy, wyniki adsorpcji mogą być obarczone błędem związanym z wymianą izotopową. W niniejszej części pracy zostaną omówione wyniki badań nad układem ZrO_2 –wodny roztwór NaCl uzyskane metodą miareczkowań potencjometrycznych i pomiarów adsorpcji jonów na tlenku, którego powierzchnię poddano procedurze oczyszczania. Na podstawie danych z miareczkowań potencjometrycznych obliczono stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych. Obliczono stężenia poszczególnych form

powierzchniowych tworzących ładunek na powierzchni tlenku numeryczną metodą optymalizacyjną MINUIT (James i Ross 1975).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

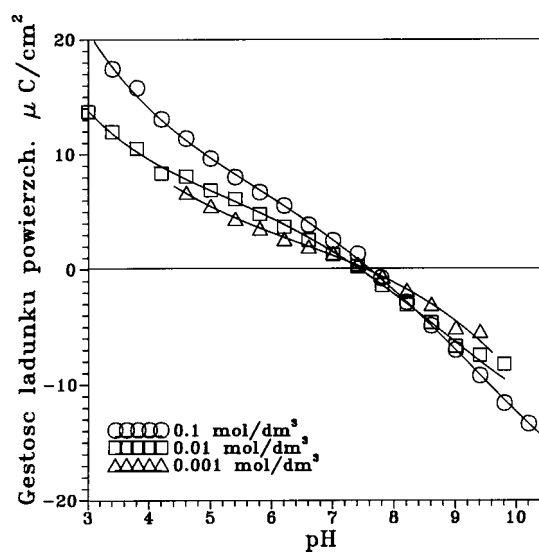
Do badania adsorpcji jonów elektrolitu nośnego (NaCl) i miareczkowania potencjometryczne używano dwutlenku cyrkonu firmy Ventron GmbH (Germany). Na podstawie analizy rentgenograficznej stwierdzono, że tlenek ten miał strukturę jednoskośną. Dla usunięcia zanieczyszczeń o charakterze jonowym, które mogłyby poważnie zniekształcić pomiary adsorpcji jonów, dwutlenek cyrkonu poddano ługowaniu w wodzie amoniakalnej. Następnie przemywano go wodą redestylowaną aż do uzyskania stałego przewodnictwa ($< 2 \mu\text{S}/\text{cm}^2$). Analizy metodą ASA i XRF próbki poddanej oczyszczaniu wykazały obecność: $30,8 \pm 7,9$ ppm Na, 210 ± 18 ppm Ca, 1150 ± 20 ppm Ti i $2,7 \pm 0,2\%$ Hf. Powierzchnia właściwa próbki dwutlenku cyrkonu, określona metodą desorpcji azotu, wynosiła $27,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pomiary adsorpcji jonów Na^+ lub Cl^- prowadzono metodą wskaźników izotopowych, stosując Na-22 lub Cl-36. Adsorpcję na powierzchni tlenku określano z ubytku aktywności roztworu po wprowadzeniu do niego ciała stałego. Dla zachowania tych samych warunków w doświadczeniach z adsorpcją i pomiarami ładunku (miareczkowaniem potencjometrycznym) pomiary prowadzono jednocześnie lub w suspensji o takiej samej zawartości ciała stałego. Pomiary adsorpcyjne i miareczkowania potencjometryczne prowadzono w naczynku teflonowym termostatowanym w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i w atmosferze azotu. Pomiary pH prowadzono za pomocą zestawu firmy Radiometer, w skład którego wchodziły: pehametr PHM-84 z elektrodą szklaną G202C i kalomelową K701 oraz rejestrator REC-61.

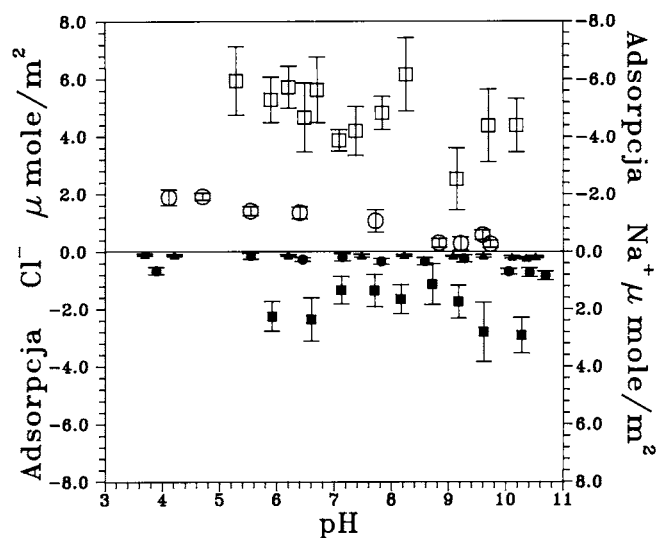
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W literaturze przedmiotu układ dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitów charakteryzuje się znacznym rozrzutem wartości pH_{pzc} – od 4 do 10 (Milonjić et al. 1983; Regazzoni et al. 1983). Obliczona przez Yoona et al. wartość pH_{pzc} wynosi 12,07 (Yoon et al. 1979). Położenie pH_{pzc} w przypadku układu ZrO_2 –wodny roztwór elektrolitu, podobnie jak dla innych układów, np. z TiO_2 , może natomiast zależeć od czystości powierzchniowej tlenku. Badany przez autora niniejszej pracy tlenek został poddany wstępnie procedurze ługowania wodą amoniakalną dla usunięcia zanieczyszczeń o charakterze anionowym. Następnie osad wielokrotnie przemywano wodą redestylowaną do stałej wartości przewodnictwa supernatantu ($2 \mu\text{S}$). Zależność ładunku powierzchniowego od pH dla układu ZrO_2 –wodny roztwór NaCl przedstawiono na rys. 1. Jak widać, pzc badanego układu występuje dla $\text{pH} = 7,6$. Obserwowana wartość pH_{pzc} dobrze się zgadza z wartością

pH_{pzc} , jaką przewiduje się dla tlenku o powierzchni wolnej od zanieczyszczeń kwaśnych lub zasadowych. Na podstawie danych z miareczkowań potencjometrycznych obliczono stałe jonizacji i kompleksowania, przyjmując za Regazzonim gęstość powierzchniowych grup hydroksylowych równą 12,5 grupy OH/nm^2 , (Regazzoni et al. 1983). Znajomość gęstości powierzchniowych grup hydroksylowych jest niezbędna do obliczenia stałych reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu. Gęstość tych grup może być określona na podstawie analizy stężenia jonów metalu na płaszczynach krystalicznych tworzących powierzchnię ciała stałego



Rys. 1. Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy faz ZrO_2 –wodny roztwór NaCl



Rys. 2. Gęstość adsorpcji jonów Cl^- i Na^+ na granicy faz ZrO_2 -wodny roztwór NaCl ;
 ▲ – 0,001 M Na^+ , ● – 0,01 M Na^+ , ■ – 0,1 M Na^+ , B – 0,01 M Cl^- , □ – 0,1 M Cl^-

(Drzymała 1979) lub metodami eksperymentalnymi (Bohem i Knözinger 1983). Podawane gęstości powierzchniowych grup hydroksylowych dla ZrO_2 wynoszą od 5 (Milonjic i wsp 1983) do 14 grup OH^-/nm^2 ($25 \mu\text{moli OH}^-/\text{m}^2$) (Nawrocki et al. 1993). Przypuszcza się jednak, że jest ona większa niż 12 grup OH^-/nm^2 (Randon et al. 1991). Wartości stałych jonizacji i kompleksowania zamieszczono w tabeli 1. Różnica między wartościami stałych obliczonymi zmodyfikowaną metodą Schwarzenbacha (Janusz 1991) i metodą Davisa et al., (Davis et al. 1978) wydaje się znacząca. Ponieważ stałe reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych wyznaczone metodą Davisa et al. mogą być obciążone błędami w obliczeniu współczynników pQ (*acidity quotients*) (Janusz 1991), zatem bardziej wiarygodne wydają się stałe obliczone zmodyfikowaną metodą Schwarzenbacha.

Tabela 1. Stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych układu ZrO_2 -wodny roztwór NaCl

Stała	Metoda obliczania stałych	
	Davis et al. 1978	Schwarzenbacha (Janusz 1991)
pK_{a1}	5,1	$5,6 \pm 0,4$
pK_{a2}	10,9	$10,9 \pm 0,1$
pK_{Cl}	6,3	$6,7 \pm 0,8$
pK_{Na}	10,5	$10,2 \pm 0,4$

Zależność gęstości adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego (NaCl) od pH przedstawiono na rys 2. Przebieg zależności adsorpcji jonów Cl^- od pH roztworu charakteryzuje się typowym dla tlenku spadkiem adsorpcji ze wzrostem pH. Wielkość adsorpcji jest nieco niższa niż w przypadku tlenku cyrkonu firmy Merck. W przypadku adsorpcji jonów Na^+ zależność adsorpcji od pH ma charakter skomplikowany. Początkowo adsorpcja ze wzrostem pH spada, minimum osiąga dla pH odpowiadającego w przybliżeniu pH_{pzc} , po czym rośnie. Ten początkowy spadek adsorpcji na ogół nie jest obserwowany w takich układach. Jedynie Smit i van Holten badając adsorpcję jonów Na^+ i Br^- na granicy faz tlenek glinu–wodny roztwór NaBr stwierdzili podobną zależność adsorpcji od pH (Smit i van Holten 1980). Istotną różnicą w porównaniu z adsorpcją jonów na innych tlenkach jest to, że zmiana adsorpcji kationu od najniższej wartości do najwyższej jest 3–5-krotna. Przedstawione na rys. 2 zależności charakteryzują się mniejszą zmiennością, adsorpcja jonów Na^+ rośnie od pH_{pzc} do $\text{pH}=10$ ok. 2 razy, w podobny sposób zmienia się adsorpcja jonów chlorkowych.

Dla określenia stężenia poszczególnych form powierzchniowych tworzących ładunek na powierzchni tlenku przeprowadzono optymalizację parametrów pwe opierając się na modelu *site binding* pwe, procedurą numeryczną MINUIT (James i Ross 1975). W wyniku optymalizacji wyznaczono również stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych i rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu. Podstawą optymalizacji była następująca funkcja :

$$F = \frac{\sum \left(\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_0} \right)^2 + \sum \left(\frac{A_{tA} - A_{eA}}{A_{eA}} \right)^2 + \sum \left(\frac{A_{tK} - A_{eK}}{A_{eK}} \right)^2}{N_p - N_u} \quad (7)$$

gdzie:

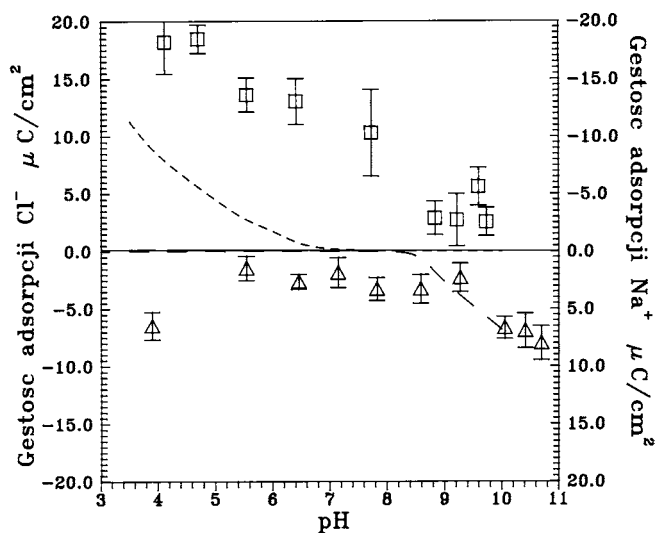
- σ_0 – gęstość ładunku powierzchniowego,
- σ_t – gęstość ładunku powierzchniowego obliczona z teorii *site binding*,
- $A_{e,A}$ – eksperymentalna adsorpcja anionu,
- $A_{e,K}$ – eksperymentalna adsorpcja kationu,
- $A_{t,A}$ – obliczona gęstość adsorpcji anionu,
- $A_{t,K}$ – obliczona gęstość adsorpcji kationu,
- N_p – liczba punktów eksperymentalnych,
- N_u – liczba parametrów dopasowywanych.

Optymalizację prowadzono dla różnych wariantów modelu *site binding*, tj. modelu stałopojemnościowego, opartego na zależności potencjał–pH zaproponowanej przez Jamesa i Parksa, (James i Parks 1982). Najlepsze dopasowanie uzyskano, gdy do optymalizacji zastosowano model stałopojemnościowy w zakresie pH ograniczonym do 0,5 jednostki $\text{pH}_{\text{pzc}} - 0,5 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} + 0,5$. Otrzymane w ten sposób wartości ładunku powierzchniowego były dobrze dopasowane do wartości eksperymentalnych

dla wartości pH bliskich pH_{pzc} , natomiast w miarę oddalania się od pzc obliczone stężenia poszczególnych jonowych form powierzchniowych w wartościach bezwzględnych wzrastały szybciej niż eksperymentalne. Następnie dla uzyskania dopasowania prowadzono korektę wartości potencjału powierzchniowego i potencjału w IHP, ψ_o i ψ_β .

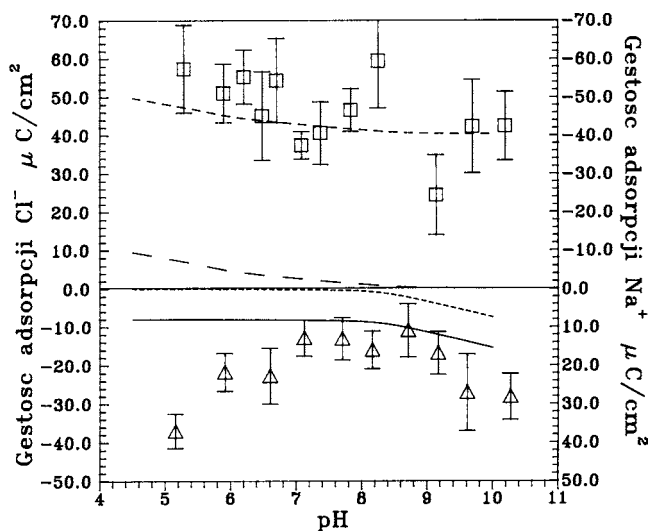
Obliczone z zastosowaniem prostego modelu pwe stężenia grup tworzących kompleks z anionem $\equiv SOH^+Cl^-$, były, dla wartości $pH > pH_{pzc}$, znacznie niższe niż adsorpcja jonów chlorkowych. Podobnie w przypadku jonów sodowych adsorpcja z roztworu o $pH < pH_{pzc}$ była znacznie wyższa niż obliczone stężenia grup $\equiv SO^-Na^+$. Podobne zależności przy użyciu prostego modelu pwe uzyskano dla innych tlenków.

Lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych i wartości otrzymanych z obliczeń modelowych uzyskano, gdy uwzględniono reakcje wymiany izotopowej i jonowej. Przeprowadzona optymalizacja numeryczna parametrów pwe prowadzi do lepszego dopasowania wartości obliczonych do danych eksperymentalnych. W wyniku optymalizacji uzyskano następujące wartości stałych $pK_{a1} = 5,5$; $pK_{a2} = 10,9$; $pK_{Cl} = 7$; $pK_{Na} = 9,45$; stałą wymiany jonów chlorkowych $pK_{exCl} = 2,48$; stężenie zanieczyszczeń o charakterze anionowym $= 0,22 \mu\text{moli/g}$; stałą wymiany jonów sodowych $pK_{exNa} = 0,003$; stężenie zanieczyszczeń kationowych $0,08 \mu\text{moli/g}$. Na rysunkach 3–5 porównano adsorpcję jonów sodu i chloru z stężeniem powierzchniowych form tworzących kompleksy z anionem lub kationem. Porównanie danych zawartych w tabeli 1 i wartości stałych otrzymanych w wyniku optymalizacji wskazuje, że stałe otrzymane metodą Schwarzenbacha są bardziej zbliżone do stałych otrzymanych przez numeryczną optymalizację.

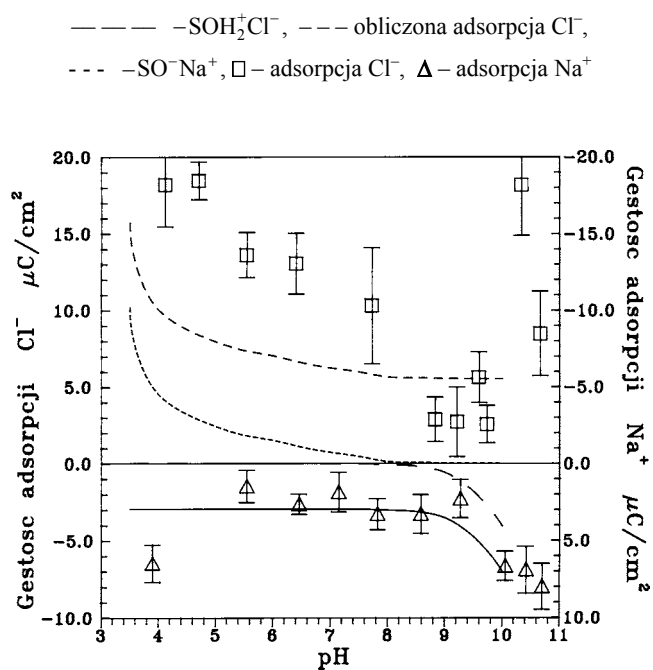


Rys. 3. Gęstość adsorpcji jonów Na^+ i Cl^- vs. pH dla układu ZrO_2 -0,01 M NaCl. Linie przerywane według modelu *site binding*:
 ---- $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$, — — — $-\text{SO}^-\text{Na}^+$, \square – adsorpcja Cl^- , Δ – adsorpcja Na^+

Na rysunku 4 przedstawiono dopasowanie danych otrzymanych w wyniku optymalizacji do wyników eksperymentalnych dla układu ZrO_2 -0,1 M roztwór NaCl. Adsorpcję jonów sodu lub chloru porównano z sumarycznym stężeniem powierzchniowym form tworzących kompleksy z anionem lub kationem oraz całkowitym efektem łączącym adsorpcję związaną z tworzeniem ładunku i wymianą jonową. Podobne zależności dla układów w 0,01 i 0,001 M roztworze NaCl przedstawiono na rys. 5 i 6. Dopasowanie danych adsorpcji po uwzględnieniu wymiany jonowej jest, jak widać, dobre. Teoretycznie obliczone wartości adsorpcji nie są zbieżne do wartości zerowej dla anionu po przekroczeniu pH_{pzc} , natomiast dla kationu dla wartości niższych od pH_{pzc} . Dla najwyższych sił jonowych adsorpcja znacznie przekracza wartość gęstości ładunku na powierzchni tlenku. Wskazuje to, że adsorpcja jonów sodu może być związana nie tylko z reakcją tworzenia ładunku, lecz także z reakcją wymiany jonowej. Taki mechanizm adsorpcji sugerowano w pracy, w której przedstawiono badania nad układem dwutlenek cyrkonu-wodny roztwór NaCl o $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,3$. Gdyby ZrO_2 tworzył na powierzchni warstwę żelową znaczna część adsorpcji mogłaby następować w takiej warstwie. Jednak, jak wykazały badania termogravimetryczne, dwutlenek cyrkonu w roztworze wodnym ulega jedynie hydroksylacji powierzchniowej (następuje pokrycie powierzchni tlenku formalną monowarstwą grup powierzchniowych),



Rys. 4. Gęstość adsorpcji Na^+ i Cl^- vs. pH dla układu ZrO_2 -0,1 M NaCl; linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,

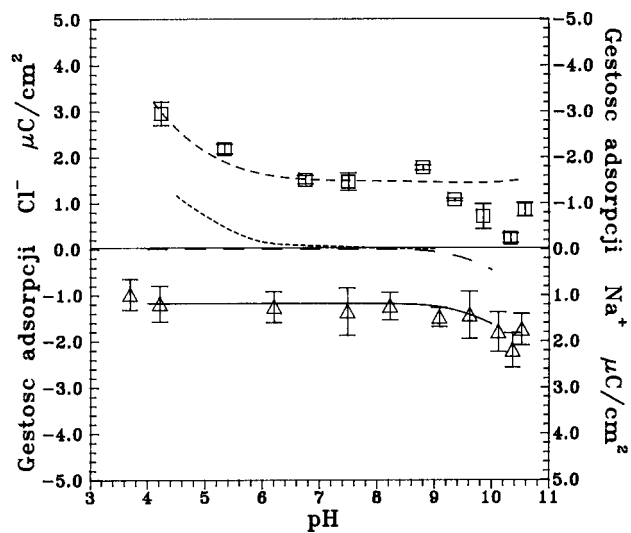


Rys. 5. Gęstość adsorpcji Na^+ i Cl^- vs. pH dla układu ZrO_2 -0,01 M NaCl;

linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,

- - - - - $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$, — — — — — obliczona adsorpcja Cl^- ,

— — — — — $-\text{SO}^-\text{Na}^+$, \square — adsorpcja Cl^- , Δ — adsorpcja Na^+



Rys. 6. Gęstość adsorpcji Na^+ i Cl^- vs. pH dla układu ZrO_2 -0,001 M NaCl;
 linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,
 - - - - - $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$, - - - obliczona adsorpcja Cl^- ,
 — — — $-\text{SO}^-\text{Na}^+$, \square – adsorpcja Cl^- , Δ – adsorpcja Na^+

mimo iż bardziej stabilną termodynamicznie formą jest $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Inną najbardziej prawdopodobną możliwością jest proces wymiany izotopowej między wskaźnikami izotopowymi a zanieczyszczeniami, które, mimo procedury oczyszczania, pozostały na powierzchni tlenku.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wskazują, że w przypadku komercyjnych tlenków adsorpcja jonów elektrolitu podstawowego jest związana nie tylko z reakcjami powierzchniowych grup hydroksylowych, ale także z reakcjami o charakterze jonowymiennym, które nie prowadzą do zmiany ładunku na powierzchni tlenku. Opis teoretyczny procesu adsorpcji jonów oparty na teorii *site binding*, uwzględniający procesy wymiany jonowej i izotopowej między powierzchnią tlenku metalu a roztworem, pozwala nie tylko na dobre odtworzenie zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH, ale także na uzyskanie zgodności z danymi na temat adsorpcji jonów elektrolitu nośnego.

LITERATURA

- ARDIZZONE S., CATTANIA M.G., SARTI M., 1992, *Colloids Surfaces*, 68, 25–35.
 BLESA M. A., MAROTO A. J. G., REGAZZONI A.E., 1984, *J. Colloid Interface Sci.*, 99 (1), 32–40.
 BOEHM H.P., KNÖZINGER H., 1983, [In:] *Catalysis Science and Technology* v. 4, Berlin, Springer-Verlag, 40–189.
 DAVIS J.A., JAMES R.O., LECKIE J.O., 1978, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480.
 DRZYMAŁA J., 1979, *Wiadomości Chemiczne*, 33, 101–121
 JAMES R.O., PARKS G.A., 1982, [In:] *Surface and Colloid Sci.*, Matijević E. (Ed.), New York, Wiley-Interscience, 12, 119.
 JAMES F, ROSS M., 1975, *Computer Phys. Comm.*, 10, 343–367.
 JANUSZ W., J. 1988, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry – Articles*, 125 (2), 393–401.
 JANUSZ W., 1991, *Polish J. Chem.*, 65, 799–807.
 JANUSZ W., 1996, [In:] *Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles*, E. Pelizzetti (ed.), NATO ASI Series 3/12 Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 161–171.
 KOOPAL L.K., RIEMSDIJK W.H., ROFFEY M.G., J. 1984, *Colloid Interface Sci.*, 1987, 118, 117.
 LYKLEMA J., 1984, *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 109–117.
 MILONJIĆ S.K., ILIĆ Z.E., KOPEČNI M.M., 1983, *Colloids and Surfaces*, 6, 167–174.
 NAWROCKI J., RIGNEY M.P., MCCORMIK A. CARR P.W., 1993, *J. Chromatography A*, 657, 229–282.
 POURBAIX M., 1965, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, CEBELCOR Brussels, 213–233.
 RANDON J., LARBOT A., JULBE A., GUIZARD C., COT L., 1991, *Key Engineering Materials*, Vols. 61, 62, 495–498.

- RANDON J., LARBOT A., GUIZARD C., COT L., LINDHEIMER M., PARTYKA S., 1991, *Colloids and Surfaces*, 52, 241–255.
- REGAZZONI A.E., BLES A. M. A., MAROTO A. J. G., 1983, *J. Colloid Interface Sci.*, 91 (2), 560–570.
- SMIT W., VAN HOLTEN L. M., 1980, *J. Colloid Interface Sci.*, 78 (1), 1–14.
- YOON, R. H., SALMAN, T., DONNAY, 1979, *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (3), 483–93.

Janusz W., Parameters of double electric layer at the interface ZrO_2 -aqueous solution of NaCl by the numerical optimization method., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 125–135 (in Polish)

The results presented show that for commercial ZrO_2 the adsorption of the electrolyte ions is connected not only with surface groups but also with ion exchange reactions. The latter do not change the surface charge. Theoretical description of ion adsorption processes, based on the site binding theory, renders well only the surface charge vs. pH. Contrary to the above, the adsorption of background electrolyte ions does not agree with theoretical calculations. To estimate participation of background electrolyte ions in the surface charge formation and correct adsorption measurements, the ion or isotope exchange processes between surface and solution must be considered. The ZrO_2 -aqueous solution system is very sensitive to the contamination originated from the preparation of the oxide.

Andrzej JAROSIŃSKI*, Czesław OSTROWSKI*

EFFECT OF PORTLAND CEMENT ON STRENGTH DEVELOPMENT OF PHOSPHOANHYDRITE-POZZOLANA CEMENT

The paper is a part of the research on a complex alternative technology of apatite phosphogypsum (PG) obtained during the production of phosphoric acid from Kola apatite, on rare earth concentrate and phosphoanhydrite cement with the recovery of phosphate compounds. The effect of Portland cement on mechanical properties of phosphoanhydrite-pozzolana cement has been determined. The samples of binder were prepared with phosphoanhydrite and a constant amount of fly ash while the content of Portland cement amounted from 5 to 20%. Maximum strength of the discussed cement was reached for Portland cement addition in the amount of 20 wt. %, after 90 days. The presence of ettringite in the tested samples was confirmed by means of chemical and X-ray analysis. The change of mechanical properties of the above cements is connected with the formation of ettringite and its decomposition during the hydration process of binder. It was found that the change of linear expansion is also connected with the content of the ettringite phase in binders.

INTRODUCTION

With regard to hydration, anhydrite differs from semihydrate, ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) essentially in the degree of supersaturation and the rate of hydration. The hydration activity of anhydrite can be increased by increasing its degree of fineness or by the addition of suitable accelerators, which influence the anhydrite solubility as well as supersaturation degree, which make easier the formation of nuclei of a new phase. The effect of various accelerators on the course of the hardening process was presented in many papers, e.g. (Skalmowski 1964, Riedel et al. 1989). Hitherto, the mechanism of the Portland cement as an accelerator in the hardening process of anhydrite paste has not been completely explained. Calcium hydroxide forming during the Portland cement hydration brings about the increase of solution supersaturation of Ca^{2+} towards dehydration, which allows achieving the desired properties of anhydrite cement. But increase of anhydrite activation by means of this substance can be only partially explained by a common ion effect, because the solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is lower than both sulphate phases.

* Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

Phosphogypsum (PG) can usually be used as a substitute for natural gypsum or anhydrite after suitable treatment. The choice of the employed treatment of PG influences the habit, size distribution and surface area, homogeneity of grains. The effect of various accelerators and specific surface area on the properties of PG anhydrite cement are presented for example in (Singh et al., 1989; Gustaw et al. 1991; Jarosiński 1994, 1994a).

On the other hand, research on the development of a new type binder based on industrial wastes containing reactive silica, alumina, for example fly ash has been carried out (Bereteka et al. 1991, Bereteka et al. 1994). These materials so-called pozzolanes and reactions between these compounds and water to form stable products which characterised hydraulic properties, are named pozzolana reactions. Crystalline components of fly ash are very suitable for pozzolana reactions, which are being activated by adding water and calcium compounds. Moreover, the addition of fly ash influences favourably the activation properties of phosphoanhydrite cement, at the same time brings about a colour change of the binder (Jarosiński 1994 b). Cementous mineral phases with undecomposed fly ash particles formed during the hardening process fill all the spaces between the different particles in the mortar of anhydrite, conferring suitable mechanical properties of the materials.

The aim of the present work is to determine the effect of Portland cement on mechanical properties of mortars containing fly ash and phosphoanhydrite obtained from apatite PG by recrystallization in aqueous sulphuric acid.

EXPERIMENTAL

Material

In order to obtain anhydrite, an apatite PG was treated twice with sulphuric acid solutions as it was described elsewhere (Jarosiński 1994). Instead of exactly rinsing phosphoanhydrite to eliminate the absorbed sulphuric acid on the surface, the material was neutralised with caustic soda. The amount of neutralising agent corresponded to a stoichiometric amount. The degree of reduction of rare earths amounted to 52% while fluorine as well as phosphorus compounds reached 100%.

X-ray analysis of this product showed only the anhydrite phase ($d - 0.389; 0.350; 0.312; 0.286; 0.280; 0.248; 0.233; 0.221; 0.218; 0.2101$ nm). The content of impurities in the tested anhydrite was lower than the standard limits.

Portland cement 35 and fly ash were used as accelerators of the hardening process. Chemical composition of these materials is given in Table 1.

Phase composition and moduli of the discussed cement are presented in Table 2. The results of the X-ray examination of fly ash indicated that the main phase of this material was mullite ($d - 0.540; 0.343; 0.338; 0.288; 0.269; 0.253; 0.245; 0.212;$

0.189; 0.182; 0.169 nm). Other phases were quartz, hematite, and magnetite. Because of the high temperature of the combustion process in which the ash formed, quartz partly transformed to pyrogenetic silica. For this reason pozzolana activity of fly ash was determined according to ASTM-C-379-65 T. This value amounted to 15,6%

Table 1. Chemical composition of materials used in the tests (% weight)

Component	Portland cement 35	Fly ash	Phosphoanhydrite
SiO ₂	22.6	50.9	0.80
Fe ₂ O ₃	2.8	4.9	0.00
Al ₂ O ₃	4.8	33.0	0.28
MgO	1.5	1.1	–
SO ₃	0.80	0.50	55.90
Na ₂ O	0.10	0.60	0.24
K ₂ O	0.95	1.91	–
CaO	65.7	1.12	0.10
CaO _F	1.0	–	37.60
F	–	–	0.01
Ln ₂ O ₃	–	–	0.39
P ₂ O ₅	–	–	0.00
Loss by roasting	0, 8	6,5	

CaO_F – free lime, Ln₂O₃ – rare earth oxides.

Table 2. Potential phase composition according to Bogue and modulus of Portland cement 35

Component	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
% weight MN = 0.88; MK = 2.97; MG = 1.71	53.0	24.8	8	8.5	1.36

Preparing of paste

The samples were prepared with a constant content of fly ash with 5–20% of Portland cement 35. The phosphoanhydrite with the above agents were ground in a laboratory mill. In all cases weight ratio of the fraction above 0.2 mm in the tested

materials amounted to 1% whereas the weight ratio of the fraction below 0.08 mm amounted to 2%.

The tests were carried out for water requirement $W/(A + F) = 0.28; 0.30; 0.32$. Beams of phosphoanhydrite pozzolana cement containing different accelerators were cured for different period in the moisturising chamber. Next, they were dried at 40 °C and tested for the mechanical strength according to Polish standard PN-73/B-04300. A Graf-Kaufman apparatus was used to determine the change of linear expansion of the tested cements after appropriate time of hardening.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the tests into the effect of Portland cement 35 on the strength development of the phosphoanhydrite-pozzolana cement are given in table 3 and 4. These results indicated that the discussed cement with 20 per cent Portland cement reached the highest strength value after 90 days for water requirement 0.28. Increase of the ratio of the make-up water to the binder brought about a decrease of the mortar strength of the tested material.

The effect of hardening time on the flexural strength development of the phosphoanhydrite pozzolana cement at $W/(A + F) = 0.28$ is shown in Table 5.

Table 3. Effect of various amounts of Portland cement on the compressive strength of phosphoanhydrite-pozzolana cement for water requirement 0.28

No. of sample	Amount of addition, %	Compressive strengths R_s				
		3	7	28	90	180
1	P – 5 F – 25	9.8	13.0	25.6	35.8	32.9
2	P – 8 F – 25	11.0	13.4	27.5	38.8	34.0
3	P – 10 F – 25	11.3	16.9	28	38.8	34.8
4	P – 12.5 F – 25	12.0	17.9	28.9	40.4	36.3
5	P – 15 F – 25	12.6	18.1	30.1	43.9	38.9
6	P – 20 F – 25	13.2	19.8	33.7	48.8	42.7

P – Portland cement, F – fly ash

Table 4. Effect of water requirement $W/(A + F)$ on the compressive strength of phosphoanhydrite-pozzolana cement

No. of sample	$W/(A+F)$	Compressive strength R_c , MPa after day		
		3	7	28
7*	0.3	10.6	15.7	28.8
	0.32	9.8	15.2	27.6
8*	0.3	12.0	18.0	32.1
	0.32	10.9	16.9	30.2

*Composition of samples 7 and 8 corresponded to the composition of samples 5 and 6 but the tests were carried out for different water requirement.

Table 5. Change of bending strength and of linear expansion, % as a function of hardening time (sample No. 6)

	Hardening time days			
	7	28	90	180
Bending strength, MPa	6.9	10.3	11.6	7.8
Linear change	0.11	0.3	0.4	0.45

The results indicate that up to 90 days of storage the flexural strength increased but after 180 days decreased and reached 7.8 MPa. For the tested material a change of linear expansion in dependence on hardening time was observed.

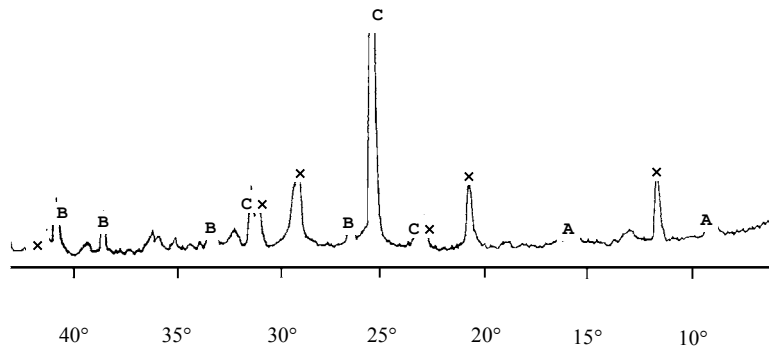


Fig.1. X-ray diffraction pattern for sample No. 6;
 B – mullite, c – anhydrite, x – gypsum, A – ettringite

An example of the results of X-ray analysis for the tested samples is presented in Fig. 1. All the samples after 28 days of the hardening process contained the same phases – anhydrite, gypsum and ettringite. In the case of sample storage for time shorter than 28 days in the tested samples by means of X-ray analysis the presence of ettringite was not detected. The presence of this phase was confirmed by means of chemical analysis according to data (Uchikawa et al.1974). The content of ettringite was also determined by the above method in sample 6, with phosphoanhydrite-pozzolana cement after 7, 28 and 90 days, and it was increased to 1.23; 3.35 and 3.94% $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, respectively. The content of ettringite in the samples after 7 days of hardening was small and this phase was not revealed by means of X-ray examination. The increase of ettringite phase in the tested materials brought about a rise in the linear expansion. After 180 days the content of ettringite was lower and amounted to 3, 5%. Probably, ettringite underwent carbonation due to the reaction with carbon dioxide from air which is caused by decreasing strength as well as by increasing porosity. The product of this reaction causes destructive expansion in cement.

4. CONCLUSION

- Addition of Portland cement to phosphoanhydrite-pozzolana cement brings about an increase of its mechanical properties. Maximum compressive strength of the tested materials was reached for Portland cement addition equal to 20% after 90 days.
- Hardening process of the discussed mortar is connected with the ettringite formation and its decompositions.
- After 6 months of storage the compressive strength for all the tested phosphoanhydrite-pozzolana cement decreased.
- Change of linear expansion depends on the hardening time as well as on the content of the ettringite phase.

REFERENCES

- GUSTAW K., BIENIAS Z., IWANCIW I., 1991, *Hydratacja i właściwości spoiw anhydrytowo-klinkierowo-popiołowych*, Cement Wapno Gips, 6, 160–162.
- JAROSIŃSKI A., 1994, *Properties of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum*, Cem. Concr. Rec., 22, 99–108.
- JAROSIŃSKI A., 1994, (a) *Correlation between specific surface area of anhydrite obtained from phosphogypsum and mechanical properties of anhydrite cement*, Fizykochem. Probl. Mineralogii, 28, 153–158.
- JAROSIŃSKI A., 1994, (b) *Effect of fly ash on the properties of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum*, International Conference Environment and Mineral Processing, Part II, Ostrava, 307–312.
- MAHADEW D., 1991, *Synthetic gravel derived from ash on the basis of pozzolana reactions*, Environment Technology, November 1991, 3–6.
- RIEDEL W., BLOMBERG R., GOHLING, 1989, *Baustoffindustrie, Einfluss von Anregen auf die Eigenschaften eines synthetischen Anhydritebinders aus Fluoranhhydrit*, 2, pp. 62–66.
- SKALMOWSKI W., 1964, *Teoria wiązania i tworzenia spoiw gipsowych i anhydrytowych wg opracowań polskich, materiały i studia*, Warszawa, PWN.
- SINGH M., REHSI S.S., TANEJA C.A., 1981, *Entwicklung eines Phosphatgips-Anhydrits*, Zement-Kalk-Gips, 11, 595–598.
- UCHIKAWA H., UCHIDA S., 1974, *The analysis of ettringite in hardened cement paste*, Cem. Concr. Res., 4, 821–826.

Jarosiński A., Ostrowski Cz., Wpływ cementu portlandzkiego na wytrzymałość cementu fosfoanhydrytowo-pucolanowego. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 137–143 (w jêz. angielskim)

Praca stanowi wycinek badań nad kompleksową przeróbką fosfogipsu poapatytowego, otrzymanego w procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na koncentrat ziem rzadkich, cement anhydrytowy z jednoczesnym odzyskiem związków fosforu. Określono wpływ cementu portlandzkiego na właściwości mechaniczne cementu fosfoanhydrytowo-pucolanowego. Próbkę spoiwa przygotowywano z fosfoanhydrytu i stałej zawartości popiołu lotnego, a zawartość cementu portlandzkiego wynosiła 5–20%. Maksymalną wytrzymałość omawianego cementu uzyskano po 90 dniach hydratacji przy zawartości cementu portlandzkiego 20% wag. Obecność etryngitu w badanych próbkach została potwierdzona na drodze analizy chemicznej i rentgenograficznej. Zmiana właściwości mechanicznych badanych cementów związana jest z tworzeniem się fazy etryngitowej oraz z jej rozkładem podczas procesu hydratacji spoiwa. Stwierdzono, że zmiany liniowe również są związane z zawartością fazy etryngitowej w spoiwie.

Barbara KOŁODZIEJ*, Zbigniew ADAMSKI*

ŁUGOWANIE METALI SZLACHETNYCH ZAWARTYCH W RUDACH Z ZASTOSOWANIEM TIOMOCZNIKA

Celem pracy było zbadanie podatności na ługowanie tiomocznikiem rudy węglanowej, w której stwierdzono zawartość złota w ilości 5 g/tonę, oraz koncentratu, w którym złoto w ilości około 100 g/tonę osadzone jest w matrycach siarczkowych i arsenopirytowych. Wykazano, że zastosowanie tiomocznika do ługowania rudy węglanowej jest bardzo skuteczne. Po 3 godzinach ługowania w temperaturze 18 °C uzyskano odpowiednio 92%, 92,5% i 92% wyługowania złota, platyny i palladu. W przypadku koncentratu złota pochodzącego z rud typu *refractory* zastosowano wstępne ługowanie redukcyjne. Dzięki temu w procesie właściwego ługowania tiomocznikiem wyługowanie złota wzrosło o 17% i wynosiło 68%, a wyługowanie platyny i palladu osiągnęło wartość 98–99%.

WPROWADZENIE

Intensywne badania tiomocznika jako alternatywnego do cyjanków czynnika ługującego rudy złota były prowadzone już w latach czterdziestych przez badaczy rosyjskich Plaskina i Koshukhową (Plaksin, Koshukhova 1941). Późniejsze ich prace (Plaksin, Koshukhova 1960), jak również badania Biangardiego i Berezowskiego (Biangardi 19, Berezowsky 1979), a także Kakovskiego i Tartaru (Kakovskii 1982, Tartaru 1968) wykazały, że związek ten jest bardzo obiecującym czynnikiem ługującym złoto, a w porównaniu do roztworów cyjanków ma poważne zalety. Tiomocznik charakteryzuje się nieznaczną reaktywnością z Pb, Cu, Zn, As, Sb – pierwiastkami obecnymi w minerałach, które często towarzyszą rudom złota. Roztworzenie w tiomoczniku koncentratów pirytowych i chalkopirytowych zawierających złoto pozwala na przeprowadzenie Au do roztworu w 98% (Van Lirde 1982, Bodson 1982, Moussoulos 1984, Wen 1982). Dotyczy to również odzysku złota z ubogich, trudno ługowalnych rud (tzw. rud *refractory*). Podstawową zaletą tiomocznika jest jego nietoksyczność.

Ługowanie złota tiomocznikiem przebiega w środowisku kwaśnym w obecności utleniacza, np. jonów Fe(III), wody utlenionej. Złoto przechodzi do roztworu

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

ługującego w postaci kationowego kompleksu z tiomocznikiem. Tartaru badał wpływ kwasu solnego, siarkowego i azotowego na roztwarzanie złota w roztworach tiomocznika (Tartaru 1968). Wykazał, że najlepsze rezultaty osiągnięte są w roztworach kwasu solnego. I tak, stosując do roztwarzania złota roztwór zawierający 20 g/dm³ HCl, 20 g/dm³ H₂O₂ i 100 g/dm³ tiomocznika uzyskał 98% wyługowanie Au.

W wielu pracach są prezentowane badania ługowania złota w tiomoczniku w środowisku kwasu siarkowego. Lodeischikov z Irkuckiego Instytutu Naukowego wykazał, że gdy ługuje się rudę złota w roztworze zawierającym 4 g/dm³ tiomocznika, 5 g/dm³ H₂SO₄ i 3 g/dm³ Fe₂(SO₄)₃, po 8 godzinach uzyskuje się 93–98% ekstrakcji Au do roztworu (Lodeischikov 1968).

Groenewald z Południowej Afryki (Groenewald 1977) i Gabra z CIMM w Quebec (Kanada) (Gabra 1984) badali wpływ różnych utleniaczy na rozpuszczalność złota i mechanizm tej reakcji. Wykazali, że jony Fe(III) zwiększają szybkość rozpuszczania złota, a reakcja kontrolowana jest dyfuzyjnie. Badania Gabry (Gabra 1983) i Chtyana (Chtyan 1976) wykazały, że zastosowanie ozonu jako utleniacza pozwala znacznie przyspieszyć szybkość ługowania. Przyspieszenie reakcji rozpuszczania złota powoduje też nadtlenek wodoru.

Wysoki stopień wyługowania złota, aż 99%, osiągnięto ługując tiomocznikiem piryt i arsenopiryt, który uprzednio poddawano spiekaniu. W tym przypadku stężenie tiomocznika wynosiło 2–4%, a czas ługowania był krótki i nie przekraczał 30 min (Van Lirde 1982, Bodson 1982, Moussoulos 1984, Wen 1982).

W Nowej Południowej Walii ługowanie tiomocznikiem zastosowano na skalę przemysłową. Ługowaniu poddawano koncentrat antymonowy. Czas ługowania był krótszy niż 15 min, a złoto wydzielano na węglu aktywnym. Zużycie tiomocznika było stosunkowo niskie, wynosiło 2 kg/t koncentratu przy odzysku złota około 85% (Hisshion 1984).

Bilston, LaBrooy i Woodcock (Bilston, LaBrooy, Woodcock 1984) badając proces ługowania tiomocznikiem ubogiej, utlenionej rudy złota zawierającej 6.1 g/t Au kontrolowali wpływ pH, potencjału ox-red i stężenia tiomocznika na stopień wyługowania złota. Wykazali, że zarówno wzrost stężenia tiomocznika, jak i wzrost potencjału ox-red powoduje wzrost szybkości wyługowania złota. Niestety, w tych warunkach na skutek utleniania tiomocznika wzrasta jego zużycie. Dużym sukcesem w ograniczeniu zużycia tiomocznika w procesie ługowania było wprowadzenie SO₂ do roztworu ługującego. Dwutlenek siarki jako łagodny reduktor zapobiega procesowi utleniania tiomocznika (Schulze 1984).

CHEMICZNE PODSTAWY PROCESU ŁUGOWANIA TIOMOCZNIKIEM

W kwaśnych roztworach tiomocznika rozpuszczanie złota przebiega z utworzeniem prostego kationu kompleksowego:



Jest to reakcja, dla której potencjał elektrodowy na świeżej powierzchni złota wynosi $-0,352$ V w temperaturze 25 °C, a $-0,410$ V na powierzchni spasywowanej.

Ze względów kinetycznych ługowanie złota tiomocznikiem wymaga obecności utleniacza w roztworze ługującym. Najczęściej stosowanym utleniaczem są jony Fe(III). Szybkość ługowania złota jest funkcją stężenia zarówno tiomocznika jak i utleniacza. Przy anodowym potencjale wyższym od $0,30$ V, tiomocznik utlenia się do dwusiarczku formamidu zgodnie z reakcją (Groenewald 1977):



Dwusiarczek formamidu jest bardzo aktywnym utleniaczem, dzięki czemu ułatwia roztwarzanie złota. Kombinacja równań (1) i (2) pozwala podać następujące równanie reakcji roztwarzania złota:



Łatwość, z jaką przebiega reakcja (2) utleniania tiomocznika powoduje, że jego zużycie w procesie roztwarzania złota jest stosunkowo duże. Zużycie tiomocznika można określić jedynie doświadczalnie, bowiem ługowanie ze względów kinetycznych prowadzi się w obecności jonów Fe(III). Wówczas reakcję roztwarzania złota przedstawia równanie:



Jony Fe(III) wprawdzie spowalniają proces utleniania tiomocznika, lecz na skutek tworzenia trwałych połączeń kompleksowych żelazo–tiomocznik powodują spadek jego stężenia w roztworze ługującym. Szybkość reakcji ługowania złota zależy od stężenia tiomocznika, stężenia utleniacza (Fe(III)) oraz bardzo silnie od pH. Wartość pH w procesie ługowania nie powinna przekroczyć $1,2$. Z procesem utleniania tiomocznika, a ściślej rozkładu dwusiarczku formamidu, związane jest jeszcze jedno niekorzystne zjawisko, polegające na tworzeniu się siarki elementarnej. Siarka w postaci ultradrobnej adhezyjnej, zawiesiny może powodować pasywację powierzchni ziaren złota, zmniejszając w ten sposób jego ługowalność. Rozkładowi dwusiarczku formamidu zapobiega się stosując barbotaż SO_2 poprzez ługujący roztwór tiomocznika (Schulze 1984).

BADANIA WŁASNE

Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie podatności na ługowanie tiomocznikiem:

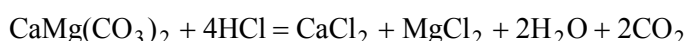
- rudy ze złóż LGOM zawierającej między innymi hematyt, piryt, chalkopiryt, w których stwierdzono zawartość złota w ilości $4\text{--}5$ g/tonę, platyny $1,1$ g/tonę i palladu $0,6$ g/tonę;

- koncentratu, w którym złoto (około 100 g/tonę), platyna (2,8 g/tonę) i pallad (3,4 g/tonę) osadzone są w matrycach pirytowych i arsenopirytowych.

Charakterystyka surowca

Ruda węglanowa. Rudę łupkową pochodzącą ze złóż LGOM poddawano mieleniu i analizie sitowej. Do ługowania używano frakcji o uziarnieniu mniejszym od 300 μm . Przed poddaniem rudy ługowaniu tiomocznikiem traktowano ją roztworem kwasu solnego. W wyniku kontaktu rudy z kwasem solnym następuje:

- rozkład dolomitów zgodnie z reakcją



- uwolnienie drobnych ziaren minerałów metalonośnych ze zrostów z minerałami płonnymi

- redukcja masy rudy.

Stwierdzono, że na zobojętnienie 1kg rudy zużywa się 61,3 g HCl w przeliczeniu na kwas 100%. W trakcie zobojętniania następuje redukcja masy rudy o 12,8%. Zobojętnioną rudę oddzielano od roztworu na nuczyci filtracyjnej i oznaczano wilgotność uzyskanego placka filtracyjnego. Tak przygotowany surowiec poddawano ługowaniu tiomocznikiem. Półilościową analizę spektralną oraz zawartość metali szlachetnych (ppm) w zobojętnionej rudzie przedstawiono w tabeli 1. Analiza rentgenowska potwierdza nieobecność minerałów węglanowych w zobojętnionej rudzie.

Tabela 1. Półmikroanaliza spektralna rudy węglanowej oraz zawartość metali szlachetnych (ppm)

Pierwiastek	Zawartość	Pierwiastek	Zawartość
B	10^{-2}	Ti	10^{-2-1}
Si	10^1	Na	10^0
Al	10^1	Cu	10^{-2}
Mg	10^{-2}	Cr	10^{-2}
Mn	10^{-2}	Ni	10^{-2}
Pb	10^{-3}	Ag	10^{-3}
Fe	10^1	Mo	10^{-4}
Ca	10^{-2}	V	10^{-2}
Co	10^{-3}	K	10^0
Au	6,705	Pd	1,032
Pt	1,481		

Koncentrat złota. Zawartość procentową głównych składników koncentratu złota oraz metali szlachetnych przedstawiono w tabeli 2.

Ługowaniu w tiomoczniku poddawano zarówno pierwotny koncentrat złota, jak i koncentrat po wstępnym ługowaniu w warunkach redukcyjnych. Celem wstępnego ługowania w warunkach redukcyjnych jest rozłożenie matryc siarczkowych i maksymalne odsłonięcie ziaren zawierających złoto i platynowce.

Tabela 2. Zawartość głównych składników koncentratu (%) oraz zawartość metali szlachetnych (ppm)

Składnik	Zawartość
FeS ₂	34,7
FeAsS	13,3
FeS	5,1
C _(org)	0,3
Krzemiany	do 100%
Au	102,7
Pt	2,792
Pd	3,350

Ługowanie tiomocznikiem rudy węglanowej zobojętnionej kwasem solnym

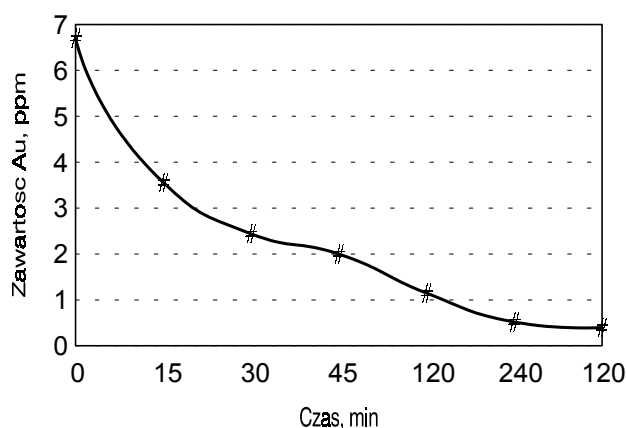
Zobojętnioną kwasem solnym rudę węglanową poddawano ługowaniu roztworem zawierającym: 10 g/dm³ tiomocznika, 14,4 g/dm³ chlorku żelaza(III) i tyle kwasu solnego, by pH roztworu było w granicach 1–1,1. Stosunek faz (faza stała/faza ciekła) wynosił 1:10. Ługowanie prowadzono w temperaturze 18 °C. W próbach testowych czas ługowania wynosił 20 godzin. Powyższe parametry ustalono na podstawie danych literaturowych na temat ługowania surowców o właściwościach zbliżonych do właściwości rudy węglanowej. Rezultaty badań przedstawiono w tabeli 3. W tabeli podano masy rudy pierwotnej, rudy po zobojętnieniu kwasem solnym oraz rudy po ługowaniu tiomocznikiem, jak również masę określonego metalu w rudzie pierwotnej i w rudzie po ługowaniu oraz stopień wyługowania złota i sumy platynowców.

Tabela 3. Bilans złota i platynowców w ługowanej tiomocznikiem rudy węglanowej zobojętnionej kwasem solnym

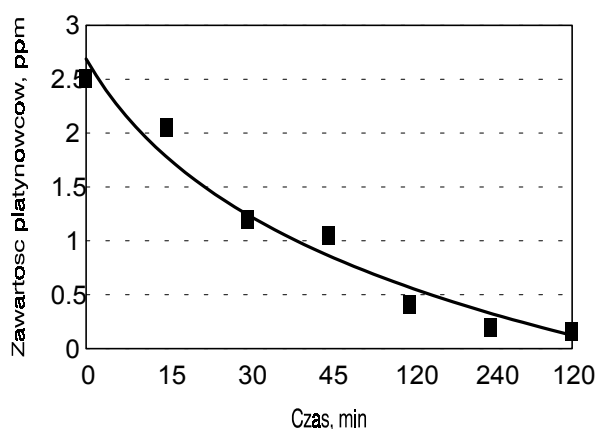
Nr	Masa rudy surowej [g]	Masa rudy zobojętnionej [g]	Masa rudy po ługowaniu [g]	Masa metalu w rudzie przed ługowaniem [mg]	Masa metalu w rudzie po ługowaniu [mg]	Stopień wyługowania metali szlachetnych [%]
Złoto						
1	30,14	26,28	25,03	0,140	0,0158	88,7
2	26,79	23,36	23,11	0,124	0,0163	88,8
3	41,3	30,6	28,66	0,191	0,0116	93,9
4	28,67	25,00	22,51	0,133	0,0088	93,3

Złoto						
1	30,14	26,28	25,03	0,0815	0,0065	92,0
2	26,79	23,36	23,11	0,0724	0,0066	90,1
3	41,3	30,6	28,66	0,112	0,00475	95,8
4	28,67	25,0	22,51	0,0775	0,00339	95,6

Uzyskane wysokie stopnie wyługowania zarówno złota, jak i platynowców dowodzą, że zastosowanie tiomocznika do rudy węglanowej zawierającej metale szlachetne jest bardzo skuteczne. Dlatego też w następnym etapie badań sprawdzono, jak stopień wyługowania złota i platynowców zależy od czasu ługowania. Wyniki badań przedstawiono na rys. 1 i 2. Po trzech godzinach ługowania uzyskano 92, 92,5, 92 % wyługowania złota, platyny i palladu. Przedłużenie ługowania do 20 godzin poprawiło wyługowanie złota o 2%, platyny o 1%, a palladu jedynie o 0,5%. W roztworach po ługowaniu stężenie tiomocznika oznaczano metodą jodanometryczną. Z różnicy zawartości tiomocznika w roztworze przed i po ługowaniu wyznaczono, jakie jest zużycie tiomocznika na 1 kg ługowanej rudy. Wynosi ono średnio 30 g na tonę rudy.



Rys. 1. Wpływ czasu ługowania na zawartość złota w pozostałości po ługowaniu tiomocznikiem zobojętnionej rudy węglanowej



Rys. 2. Wpływ czasu ługowania na zawartość platynowców w pozostałości po ługowaniu tiomocznikiem zobojętnionej rudy węglanowej

Ługowanie tiomocznikiem koncentratu złota

Koncentrat złota o składzie podanym w tabeli 2 poddawano ługowaniu roztworem tiomocznika o takim samym składzie jak w przypadku rudy węglanowej, w temperaturze 18 °C. Czas ługowania wynosił 20 godzin.

W koncentracie poddawanym ługowaniu, jak zaznaczono wcześniej, złoto i platynowce osadzone są w matrycy pirytovej i arsenopirytovej. Takie surowce metali szlachetnych przed typową przeróbką hyrometalurgiczną poddaje wstępnej obróbce mającej na celu rozkład matrycy siarczkowej.

W przedstawionej pracy do rozkładu pirytu i arsenopirytu zawartego w koncentracie zastosowano nową, zaproponowaną przez autorów metodę ługowania koncentratu w warunkach redukcyjnych. Metoda ługowania redukcyjnego dokładnie opisana w pracach Kołodziej i Adamskiego (1988, 1990), polega na poddawaniu koncentratu złota działaniu roztworu kwasu solnego w obecności substancji powodujących obniżenie potencjału utleniająco-redukcyjnego roztworu do wartości około -600 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej. W tych warunkach piryt i arsenopiryt ulegają rozтворzeniu, a złoto i inne metale szlachetne pozostają w fazie stałej. Faza stała stanowi wzbogacony metodą chemiczną koncentrat metali szlachetnych.

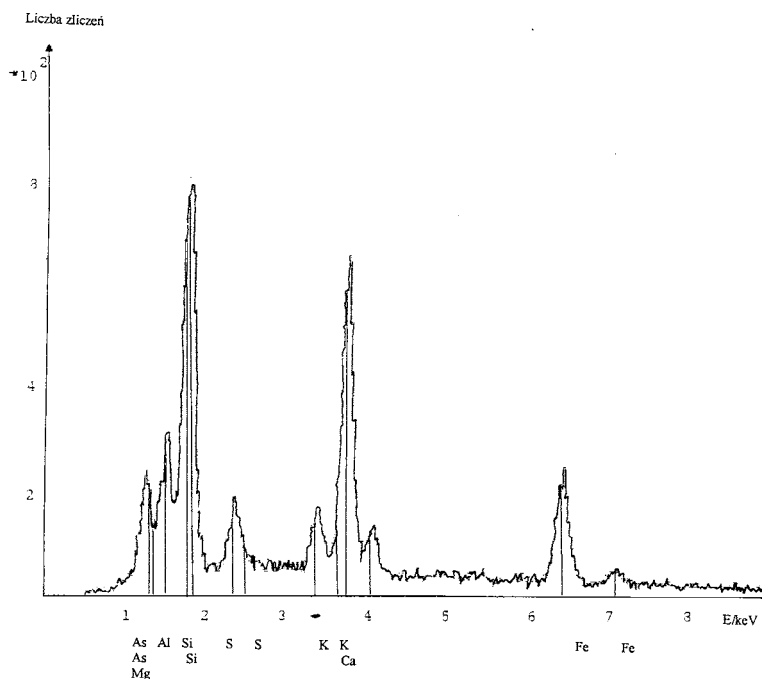
Wynik analizy rentgenowskiej koncentratu metali szlachetnych potwierdza przewidywany efekt ługowania redukcyjnego. Na zarejestrowanym widmie rentgenowskim koncentratu złota przed ługowaniem redukcyjnym (rys. 3) występują wyraźne maksima wskazujące na obecność związków żelaza, siarki i arsenu. Na widmie rentgenowskim fazy stałej uzyskanej po ługowaniu redukcyjnym (rys. 4), maksima świadczące o obecności związków żelaza, siarki i arsenu zanikają. Pojawiają się natomiast inne, odpowiadające metalom szlachetnym, takim jak złoto i platyna.

Świadczy to o tym, że cel ługowania redukcyjnego osiągnięto, ziarna metali szlachetnych zostały uwolnione z matrycy siarczkowej. Zawartość złota i platynowców w fazie stałej uzyskanej po ługowaniu redukcyjnym koncentratu złota podano w tabeli 4. Tę fazę stałą nazywa się dalej wzbogaconym koncentratem metali szlachetnych.

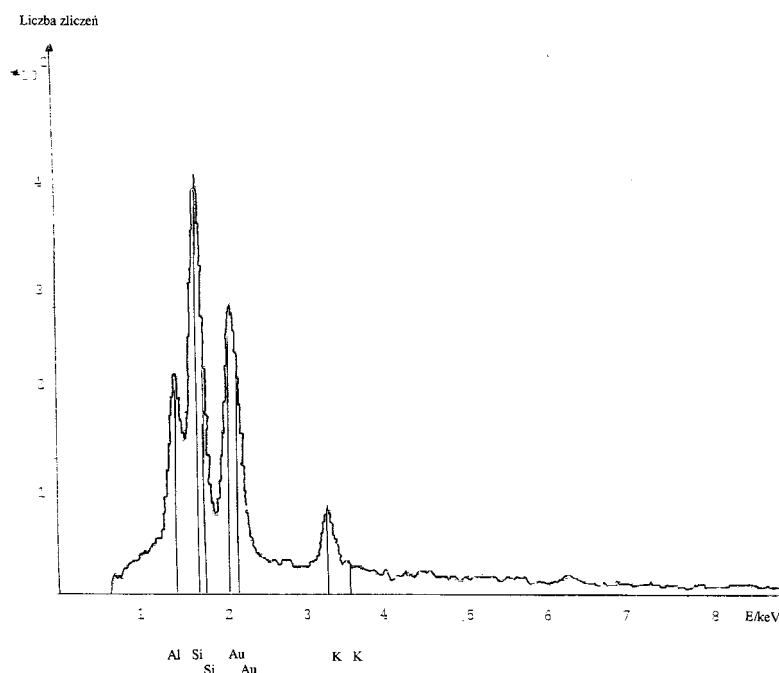
Tabela 4. Zawartość (w ppm) złota, platyny i palladu w fazie stałej po ługowaniu redukcyjnym koncentratu złota

Pierwiastek	Zawartość
Au	205,0
Pt	5,60
Pd	6,72

W następnym etapie badań wzbogacony koncentrat metali szlachetnych został poddany ługowaniu roztworem tiomocznika. Skład roztworu ługującego był następujący: 10 g/dm³ tiomocznika, 5 g/dm³ Fe(III), pH roztworu zaś regulowano kwasem solnym, tak by pH = 1. Czas ługowania przebiegającego w temperaturze 18 °C wynosił 20 godzin (skład roztworu i parametry ługowania były takie same jak w przypadku ługowania koncentratu złota). Po ługowaniu fazę stałą oddzielono od roztworu, do-



Rys. 3. Widmo rentgenowskie koncentratu złota przed ługowaniem redukcyjnym



Rys. 4. Widmo rentgenowskie koncentratu złota po ługowaniu redukcyjnym

kładnie przemyto, wysuszono i poddano analizie, oznaczając zawartość złota i platyny. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zawartość (w ppm) złota, platyny i palladu w fazie stałej po ługowaniu wzbogaconego koncentratu złota roztworem tiomocznika

Pierwiastek	Zawartość
Au	67,65
Pt	0,11
Pd	0,10

Uzyskano 67% wyługowanie złota w porównaniu do 50%, jakie osiągnięto w procesie ługowania tiomocznikiem pierwotnego koncentratu złota (nie poddawanego ługowaniu redukcyjnemu). Dzięki ługowaniu redukcyjnemu wyługowanie złota wzrosło o 17%. Prawdopodobnie pozostałe 33% Au pozostaje w fazie stałej w postaci bardzo trudno ługowalnych związków złota, np. tellurku złota. Nadzwyczaj zadowalające rezultaty osiągnięto dla procesu ługowania platyny. Analiza zawartości platyny i palladu w fazie stałej po ługowaniu tiomocznikiem wzbogaconego koncentratu metali szlachetnych wskazuje, że osiągnięto wyługowanie tych metali w ilości 98–99%.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań nad ługowaniem różnych surowców metali szlachetnych tiomocznikiem wykazano, że:

- Zastosowanie tiomocznika do ługowania rudy węglanowej zawierającej metale szlachetne jest bardzo skuteczne. Po 3 godzinach ługowania prowadzonego w temperaturze 18 °C uzyskano odpowiednio 92, 92,5 i 92 % wyługowania złota, platyny i palladu. Przedłużenie czasu ługowania do 20 godzin poprawia wyługowanie złota o 2%, platyny o 1% a palladu o 0,5%.

- Zastosowanie ługowania tiomocznikiem do typowych koncentratów złota pochodzących z rud *refractory*, w których metale szlachetne są zamknięte w matrycach siarczkowych pirytów, arsenopirytów i innych minerałów wymaga wstępnej przeróbki koncentratu. W tym celu zaproponowano metodę ługowania redukcyjnego.

- Wstępne ługowanie koncentratu metali szlachetnych w warunkach redukcyjnych pozwala na rozłożenie matryc siarczkowych i uwolnienie metali szlachetnych – złota i platynowców. Dzięki wstępnemu ługowaniu redukcyjnemu koncentratu ekstrakcja złota do roztworu w procesie właściwego ługowania tiomocznikiem wzrasta o 17% w porównaniu z wydajnością ekstrakcji Au z pierwotnego koncentratu złota, nie poddawanego obróbce wstępnej. Wyługowanie platyny i palladu osiąga wartość 98–99% w porównaniu do 26% Pt i 57% Pd, jakie uzyskiwano w wyniku ługowania koncentratu złota nie poddawanego wstępnemu ługowaniu redukcyjnemu.

Autorzy pracy dziękują Panu Profesorowi doktorowi habilitowanemu Wiesławowi Żyrnickiemu, kierownikowi Zakładu Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, za bezinteresowne wykonanie trudnych analiz zawartości złota w koncentracie siarczkowym i roztworach po ługowaniach.

LITERATURA

- BEREZOWSKY R.M.G.S., SEFTON V.B., 1979, *Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching*, 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, February 18–22.
- BIANGARDI K.A., *The treatment of sulphide copper ores by the LM process*, Company pamphlet, Germany.
- BILSTON D.W., LABROOY S.R., WOODCOCK, J.T., 1984, *Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea controlled conditions*, Extr. Metall. Symp., Melbourne, November 1984, 12–14.
- BODSON F.J.J., 1982, *Traitement de matiers sulfureuses en vue de recuperer les metaux contenus*, French Patent No. 2476137.
- CHTYAN G.S., 1976, *Possibility of extracting gold using an acid solution of thiourea in the presence of ozone*, Arm. Khim. Sh., 29(3) 225–229.

- GABRA G., 1983, *Etude de la cinetique de dissolution de l'or du concentrate de pyrite par une dissolution acide de thiouree*, Report of the Centre de Recherches Minerales, Quebec, July.
- GABRA G., 1984, *Leaching of gold from pyrite and chalcopyrite concentrate using acidified thiourea*, 23rd Annual Conference Meeting, CIMM, Quebec, Canada, August.
- GROENWALD T., 1977, *Potential application of thiourea in the processing of gold*, J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 217–224.
- HISSEON R.J., WALLER C.G., 1984, *Recovery of gold and thiourea*, Mining Mag., September 237–242.
- KAKOVSKII I.A., KHMIELNITSKAYA O.D., PANCHENKO A.F. AND LODISHEKIKOV V.V., 1982, *Thiocarbamide – solvent for gold and silver*, Fiziko Khimich. Osnovy Pererabot. Miner. Syr'ya, 148–155.
- KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z., 1988, *Roztworzenie pirytu w roztworach kwasu solnego w obecności tytanu*, Fizykochem. Probl. Miner., 20, 239–250.
- KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z., 1990, *Wzbogacanie polimetalicznych surowców siarczkowych metodą lugowania w warunkach redukcyjnych*, Fizykochem. Probl. Miner., 22, 161–171.
- LODEISCHIKOV V., PALCHENKO A., BRYANTSEVA H., 1968, *Use of thiourea as a solvent for gold*, Nach. Tr. Irk. Go. N.I.I.R.M., 72–84.
- MOUSSOULOS L., POTAMIANOS N., KONTOPOULOS A., 1984, *Recovery of gold and silver from arseniferous pyrite cinders by acidic thiourea leaching*, Proc. TMS–AIME Int. Symp. Los Angeles, Ca., February 1984, 27–29.
- PLAKSIN N., KOSHUKHOVA M.A., 1960, *Dissolution of gold and silver in solutions of thiourea*, Sb. Naucz. Trud. Inst. Isvet. Metal., 33, 107–109.
- PLAKSIN N., KOSHUKHOVA M.A., 1941, *The solubility of gold and silver in thiourea*, Dok. Akad. Nauk SSSR, 31, 671–674.
- SCHULZE R.G., 1984, *New aspect in thiourea leaching of precious metals*, J. Met., 62–65.
- TARTARU S., 1968, *Dissolution of gold in thiourea solution*, Rev. Roum. Chim., 13 (7), 891–897.
- VAN LIRDE A., OLLIVER P., LESOILLE M., *Development du nouveau procede de traitement pour le mineral de Salsigne*, 1982, Ind. Min. Les Tech., 10, 399–410.
- WEN C.D., 1982, *Studies and prospects of gold extraction from carbon bearing clay gold ore by the thiourea process*, Paper No. II-8, Proc. XIV Int. Min. Process. Congr., Toronto, Oct. 1982, 17–23, CIMM, Canada.

Kołodziej B., Adamski Z., Leaching of noble metals from ores by thiourea., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 145–155 (in Polish)

The aim of the present work was to investigate the properties of leaching by means of thiourea for:

- the carbonate ore, in which the concentration of gold of 5g/ton was found,
- the gold concentrate, which contains 100 g of gold per ton, encapsulated in pyrites and arsenopyrites matrix.

It was found that the application of thiourea to the leaching of carbonate ore is very efficient. After 3 hours of leaching at 18 °C the 92.5% and 92% of gold, platinum and palladium, respectively, was extracted. In the case of gold concentrate originating from refractory ores the preliminary reductive leaching was used. In the essential leaching by thiourea the 47% increase of leaching of gold was observed. After 20 hours of leaching at 18 °C the 68%, 98% and 99% gold, platinum and palladium was leached.

Zygmunt KOWALSKI *

METHODS OF UTILISATION OF WASTE CALCIUM FLUORIDE SLURRY

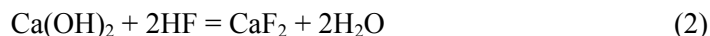
Utilisation methods of waste calcium fluoride slurry into pulver calcium fluoride and synthetic fluorspar are presented. Synthetic fluorspar could change the way the natural raw material are used in metallurgical industry. To obtain grained synthetic fluorspar calcium fluoride, slurry is calcinated in a rotary kiln at temperature 900–1100K. Grain size and compression strength is strongly depended from calcination time and temperature. Another alternative is using of the briquetting in this process. All utilisation methods were compared.

INTRODUCTION

Wasted calcium fluoride slurry was produced during 20 years of manufacture of calcium feed phosphate by the thermal method in 'Bonarka' Inorganic Works in Cracow. The applied technology consisted in the decomposition of apatite and expelling of fluorine compounds apatite with the addition of phosphoric acid and sodium carbonate by heating at the temperature of about 1723 K. The final reaction follows the equation:



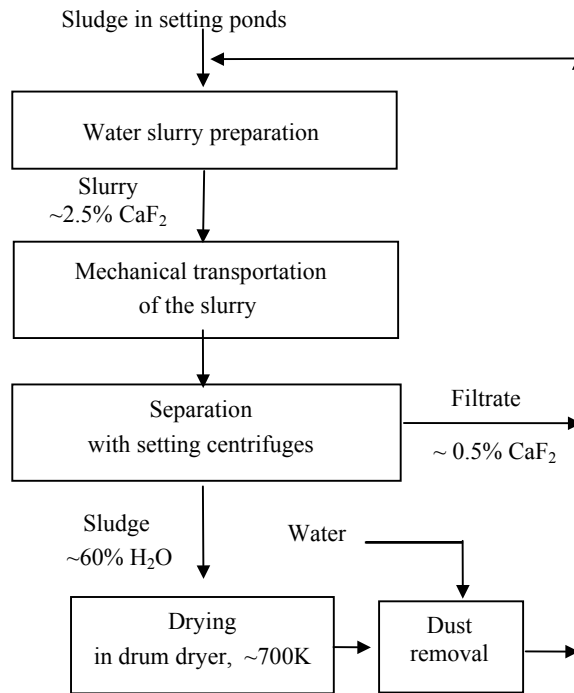
The emerging hydrogen fluoride together with other waste gases was absorbed in lime milk and formed a suspension of calcium fluoride, which was dumped into settling ponds (Schroeder et al. 1972).



The thermal method was replaced in 1993 with low-temperature wasteless process (Kowalski and Wzorek 1995, 1996), but 200 thousand tons of wasted piled near the centre of Cracow poses a serious environmental problem which urgently needs resolving.

Since 1988 the waste calcium fluoride slurry was exploited from the ponds with hydraulic method and sludge after separation on setting ponds was dried to moisture

* Cracow University of Technology, Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Warszawska St. 24, 31-155 Cracow.



Product flux for cement industry (~70 % CaF₂ , 15% H₂O)

Fig. 1. Flowsheet of calcium fluoride production process

content 13–18%. Produced with this method calcium fluoride is used as an additive in cement production (Fudali and Kurnik 1988). A flowsheet of this method is presented in Fig.1. Calcium fluoride may be used in manufacture of building materials (Gollinger et al. 1993). Utilisation method for building materials with high mechanical strength and freeze resistance (to 40% addition of calcium fluoride) were worked out too (Skrzypek et al. 1994).

MODERNIZATION OF CALCIUM FLUORIDE PRODUCTION PROCESS

Our first efforts were connected with technological and equipment changes in calcium fluoride flux production process (Kowalski et al. 1991). At first centrifugal setting was analysed. This process was not effective (too high content of solid phase in recirculated water) and had rather high electricity consumption figure. Some operating problems with centrifuges and hydraulic exploitation of the sludge were very serious. These resulted in high production costs. In 1991 production unit was modified. A new process is presented in Fig. 2.

Implementation of the open-cut mining of the calcium fluoride sludge with an excavator and then its transportation with trucks and screw conveyors allow to eliminate centrifugal unit. These solutions allow to decrease production costs at about

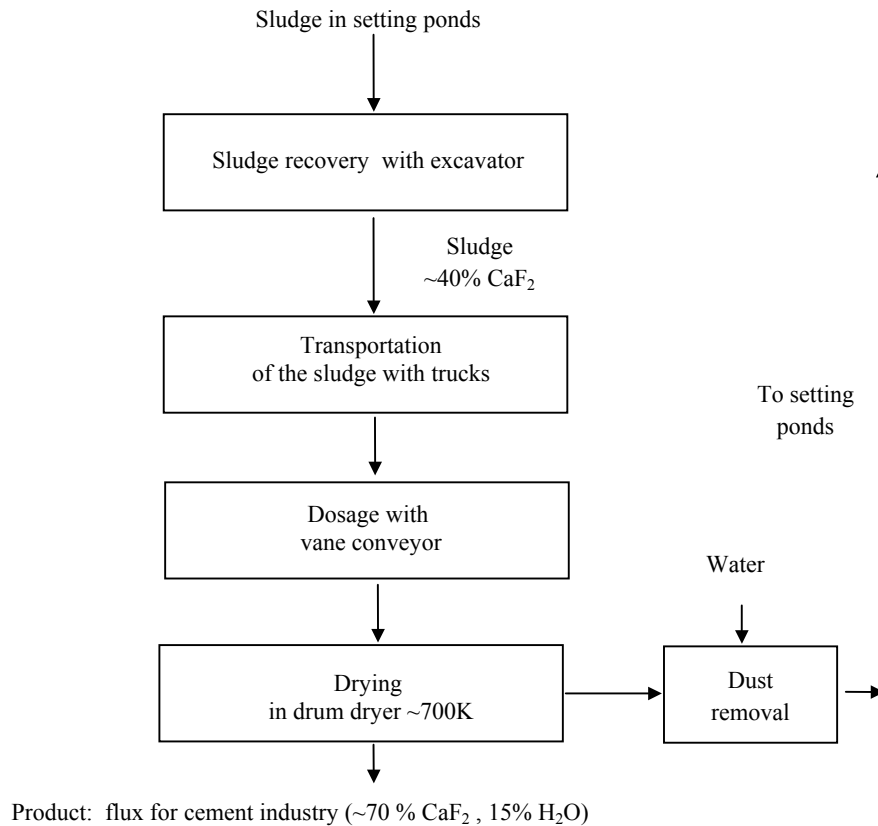


Fig.2. Flowsheet of the modified calcium fluoride production process

45%. The above solutions are not sufficient for the target utilisation of all the waste. Only 1000 t/y of pulver calcium fluoride flux is sold in Polish market. A new utilisation method is needed.

SYNTHETIC FLUORSPAR PRODUCTION FROM CALCIUM FLUORIDE

Slurry

An idea has emerged to use calcium fluoride for the manufacture of synthetic fluorspar as substitute for natural fluorspar imported by Polish metallurgy from China. In Poland 4000–5000 tons of fluorspar are consumed each year (Kowalski and Paszek 1995, Kowalski et al. 1995). Literature provides little information on the use of waste calcium fluoride. The paper mentions the possibility of metallurgical use of briquetted CaF₂ derived from waste (Drzymała and Hryniewicz 1992). Russian plants producing phosphate fodder additives by thermal defluorination of apatite also use lime milk for absorption of waste gases. Product of absorption, which contains 75% CaF₂, 22%

CaCO_3 , 1% SiO_2 , 1% $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ and 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is used in manufacture of buildings materials (Morgunowa 1978). Fluorine compounds are recovered in the form of CaF_2 from wastewater in the fertiliser plant. The precipitate, washed and briquetted, contains 70–80% CaF_2 , 4% P_2O_5 and 6% SO_4^{2-} . It is used as a fluxing agent in a pilot steelmaking plant (Paszek 1995).

Requirements imposed on natural fluorspar used as a slug fluxing agent for steelmaking are specified by Polish standard PN-61/H-11105. The standard specifies mainly the grain size and chemical composition (see Table 1).

Table 1. Grain size and chemical composition of natural fluorspar according to PN-61/H-11105

Designation of grade	Fluoride form	Grain size [mm]	Content of constituents [wt. %]		
			CaF_2 min	SiO_2 max	BaSO_4 max
FK 1	lumps	30–250	85	10	2
FK 2			76	15	5
FK 3			66	20	6
FZ 1	granular	3–30	85	10	2
FZ 2		1–30	76	15	3

Synthetic fluorspar would have to meet the requirements of this standard and some additional requirements. Fluorspar grains must have diameters at least 15 mm, mechanical strength similar to that of natural raw material (over 225 kN) and moisture content under 1%.

The method that proved to be capable of proving a product that would satisfy consumers requirements was the roasting of waste calcium fluoride in a rotary kiln at temperature the above 900 K (Jarosiński and Natanek 1996).

Introductory studies have been carried out on the thermal processing of waste calcium fluoride in order to confirm the correctness of assumptions made pertaining to the process. Waste calcium fluoride was roasted in various temperatures and under various conditions (stationary conditions – chamber kiln, dynamic conditions – laboratory rotary kiln). The products obtained were analysed with regard to their applicability to steelmaking. The following properties were taken into consideration:

- chemical composition of samples
- mechanical strength of grains and grain size distribution.

Concentration ranges of individual constituents of wastes from the settling ponds are rather wide. 20 samples analysed had the following mean concentration in dry residue: 37–52% Ca, 29–42% F, 1.3–3.1% P, 1.5–1.8% Na, < 0.5% Fe, < 0.5% Si, < 0.5% SO_4 , < 1.15% CO_2 . The residue after drying of the waste at 383 K was 41.0–45.1%. The mechanical strength of grains has been assumed at this stage of

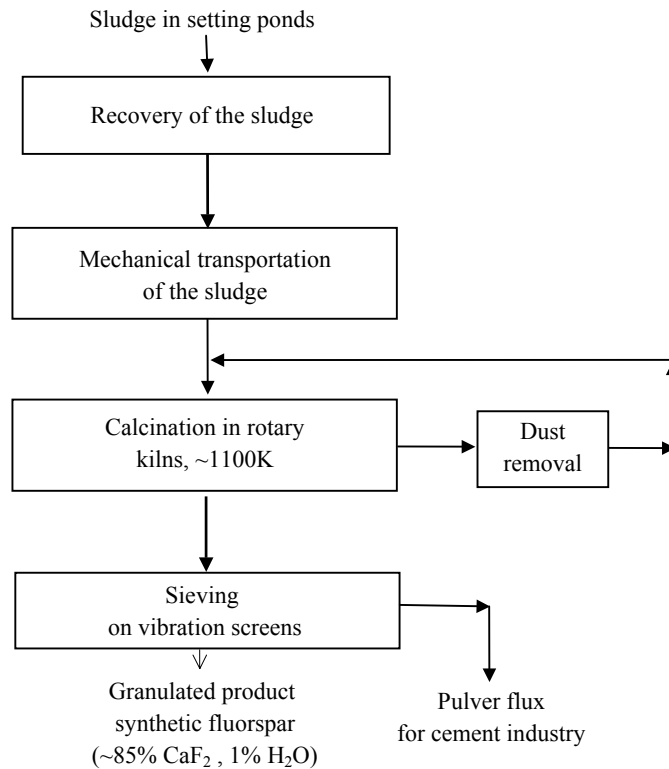


Fig. 3. Flowsheet of the synthetic fluorspar production process

examination to be the basic indicator of physicochemical transformation taking place in the material examined. In order to evaluate this quantity, the so-called mean compressive strength of grains was determined. The determination was made according to the method described in the Polish standard BN-80/0604-07. The samples of waste calcium were roasted for 3 hours at temperatures ranging from 293K to t_{\max} and then further roasted for 2 hours at t_{\max} . 100 non-fractured grains were picked from this material at random (dimensions 4–5 mm), which was then subjected to compression tests on a testing machine until they were completely crushed. The value of the mean compressive strength was calculated for the whole sample lot. The tests confirmed a significant increase of grain durability and enabled the production of synthetic fluorspar with compressive strength comparable to that of natural fluorspar, the mean compressive strength coefficient was 228 kN. Significant grain strength increase (500–700 kN) is obtained for samples roasted in 1000–1150 K (Paszek 1995, Jarosiński and Natanek 1996). After roasting the product should be sieved on vibrating screens. Oversize (normally > 50% of product) is equivalent, in terms of grain size distribution, to granular steelmaking fluorspar. Undersize could be recirculated or used as a pulver fluxing agent.

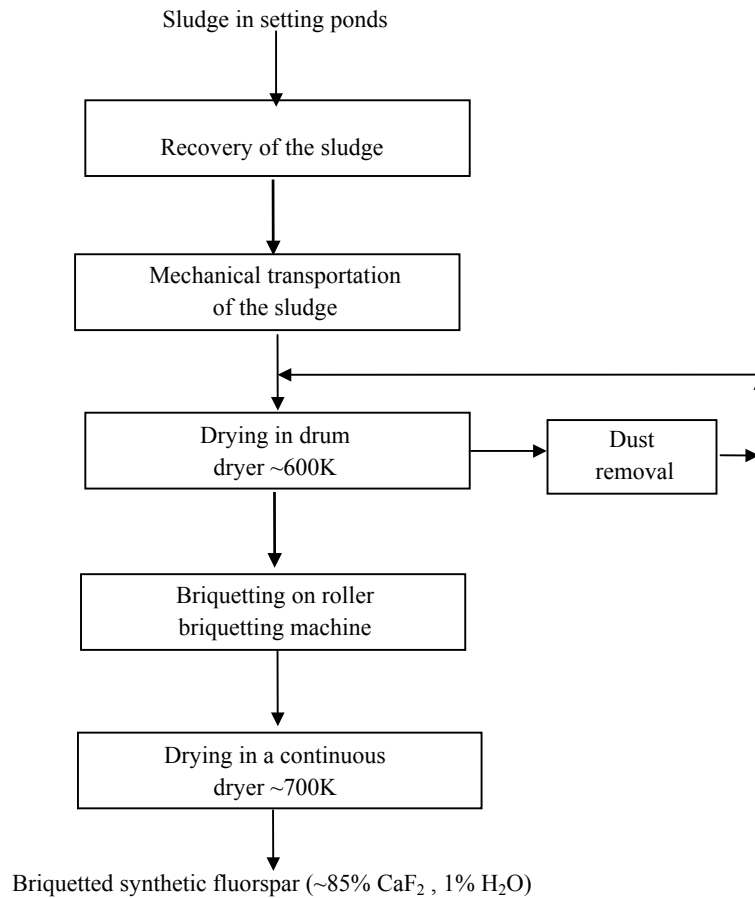


Fig. 4. Flowsheet of the synthetic briquetting fluorspar production process

The results of tests and examinations of waste calcium fluoride roasted at high temperatures enabled one to devise the manufacturing technology of synthetic metallurgical grade fluorspar from waste calcium fluoride sludge. Waste calcium fluoride processing flow-sheet is presented in Fig. 3. The optimum conditions for the processing of the waste is roasting in a rotary kiln at temperatures within range of 1023

–1123 K. This technology would provide synthetic fluorspar at costs lower than the price of natural fluorspar imported from abroad (Kowalski, Paszek 1997).

BRIQUETTED SYNTHETIC FLUORSPAR PRODUCTION METHOD

Our further research on synthetic fluorspar production process concentrated on the application of the briquetting process. This method was first tested on the calcium

fluoride powder produced by the method presented in Fig. 2, but mechanical strength of produced briquettes was too low. Research on this technology (Drzymała et al. 1997) allow to find detailed briquetting parameters but the briquetted product had too low mechanical strength.

Our final solution was the combination of briquetting and roasting methods. Flowsheet of briquetting fluorspar technology is presented in Fig. 4.

Briquetted synthetic fluorspar produced in this alternative of the process has mechanical strength over 500 kN after drying at 700 K. Quantity of the granulated material in the product increased to 97%. These allow to decrease energy consumption figure and finally synthetic fluorspar production costs at 25% comparing to the method presented in Fig. 3. Research conducted now on detailed identification of physicochemical transformations will further optimise the process.

REFERENCES

- DRZYMAŁA Z., HRYNIEWICZ M., 1992, *Sprawozdanie z prac badawczych nad brykietowaniem odpadowego fluorku wapnia*, KZPN „Bonarka” Kraków, unpublished data.
- DRZYMAŁA Z., KOWALSKI Z., HRYNIEWICZ M., PASZEK A., 1997, *Sposób otrzymywania fluorytu syntetycznego*, Polish patent application 322453.
- FUDALI D., KURNIK A., 1988, *Opis procesu technologicznego utylizacji szlamów poabsorpcyjnych do CaF₂*, Opracowanie KZPN „Bonarka” Kraków, unpublished data.
- GOLLINGER M., KOWALSKI Z., WZOREK Z., 1993, *Wykorzystanie odpadowego fluorku wapniowego do produkcji materiałów budowlanych*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 3–4, 279–286.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W., 1996, *Wpływ temperatury i czasu spiekania na właściwości mechaniczne produktów otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia*, *Fizykochem. Probl. Mineralurg.* 30, 2–30.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W., 1996, *Ocena właściwości fizykochemicznych odpadowego fluorku wapnia w aspekcie jego zastosowania*. Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej *Zagospodarowanie odpadów z rejonu Krakowa*, AGH, Kraków, 135–140.
- KOWALSKI Z., DRZYMAŁA Z., PASZEK A., 1995, *Sposób przerobu odpadów zawierających fluorek wapniowy*, Polish patent application 309933.
- KOWALSKI Z., PALIK J., MAZUR S., 1991, *Projekt modernizacji produkcji fluorku wapnia*, Opracowanie KZPN „Bonarka” Kraków, unpublished data.
- KOWALSKI Z., PASZEK A., 1995, *Wytwarzanie fluorku syntetycznego ze szlamów fluorku wapniowego*, *Chemik* 7–8, 215–219.
- KOWALSKI Z., PASZEK A., 1997, *Production of synthetic fluorspar from waste calcium fluoride slurry*, submitted for publication in: *Waste Management & Research*.
- KOWALSKI Z., WZOREK Z., 1995, *Metoda termiczna produkcji fosforanu paszowego z zastosowaniem soli fosforowych*, *Przemysł Chemiczny* 75/12, 463–466.
- KOWALSKI Z., WZOREK Z., 1996, *Environmentally safe phosphate feed production process*, *Chemistry for the protection of the environment*. 2. *Environmental Science Research*, Vol.51, 233–238, Plenum Press, New York and London.
- MORGUNOWA J.A., 1978, *Production of calcium fluoride from calcium fluorosilicate*, *Trudy Unichima* 48, 17 (in Russian).
- PASZEK A., 1995, *Badania fizykochemiczne odpadowego fluorku wapnia i otrzymanego z niego fluorytu syntetycznego*, *Sprawozdanie Instytutu Chemii Nieorganicznej*, Gliwice, No. 3982, unpublished data.

SCHROEDER J., GRYGLIK E., PLETI Z., 1972, *Sposób wytwarzania fosforanu paszowego*, Polish patent 65 558.

SKRZYPEK J., KÓSKO A., KOWALSKI Z., 1994, *Lekki materia³ budowlany*, Polish patent 164171.

Kowalski Z., Metody utylizacji odpadowej zawiesiny fluorku wapnia. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. 31, 157–164 (w jęz. angielskim)

Odpadowy fluorek wapniowy powstawał jako produkt uboczny podczas produkcji paszowego fosforanu wapnia metodą termicznego odfluorowania apatyty. Metoda termiczna została w roku 1993 zastąpiona bezodpadową metodą niskotemperaturową, ale pozostało po niej 200 000 ton odpadów na składowiskach położonych w centrum Krakowa. Próby utylizacji rozpoczęto w roku 1988, uruchamiając produkcję pylistego fluorku wapniowego, stosowanego jako topnik w przemyśle cementowym. Proces ten został zmodernizowany technologicznie i aparaturowo w 1992 roku, co pozwoliło na jego uproszczenie i obniżkę kosztów przerobu odpadów. Wspomniana metoda pozwalała na sprzedaż około 1000 Mg/rok pylistego CaF_2 .

Dalsze prace badawcze pozwoliły na opracowanie metody otrzymywania ze szlamów fluorkowych fluorytu syntetycznego, zamiennika fluorytu naturalnego stosowanego jako topnik w przemyśle metalurgicznym. Proces polega na spiekaniu odpadu w temperaturze ponad 1023 K i oddzieleniu otrzymanych granulek na sitach wibracyjnych. Kolejna wersja nowej technologii otrzymywania fluorytu syntetycznego polega na brykietowaniu suszonego wstępnie odpadu i następnie suszeniu wyprodukowanych brykietów w znacznie niższej temperaturze, wynoszącej tylko 700 K. Pozwala to obniżyć znacznie koszty procesu. Przewidywana ilość wyprodukowanego fluorytu syntetycznego wyniesie 10 000 Mg/rok.

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Teofil JESIONOWSKI*

OTRZYMYWANIE BARWNYCH KRZEMIANÓW – PIGMENTÓW O DUŻYM STOPNIU ROZDROBNIENIA

Przedstawiono sposób otrzymywania pigmentów czerwonych i zielonych w reakcji strącania z roztworu metakrzemianu sodu i soli żelaza (III) lub chromu (III).

Otrzymywano pigmenty o składzie: $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ i $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Zbadano ponadto podstawowe parametry fizykochemiczne strącanych pigmentów, takie jak ich gęstość nasypowa i usadowa, chłonność wody i oleju parafinowego, a także oceniono wielkość i morfologię cząstek pigmentów techniką mikroskopowo-elektronową. Przeprowadzone badania fizykochemiczne miały również na celu ocenę przydatności pigmentów jako wypełniaczy i nośników w farbach olejnych.

WSTĘP

Barwiące substancje nieorganiczne w stanie nierozpuszczonym nazywa się farbami mineralnymi – pigmentami nieorganicznymi. Pigmentom tym przypada ważna rola w wielu gałęziach przemysłu światowego. Cenione są dla swych licznych zalet, jak: trwałość, duża siła krycia, dobre rozdrobnienie, jednorodność, odporność na korozję, wydajność, stosunkowo niska cena i inne.

Dotychczas nie znaleziono uniwersalnego kryterium, które można byłoby stosować do klasyfikacji pigmentów nieorganicznych. W systemie zaproponowanym przez Wagnera za podstawę przyjęto miejsce w układzie okresowym metalu, który wchodzi w skład pigmentu. Klasyfikacja ta okazała się niedoskonała, podobnie jak podział pigmentów na grupy według ich budowy chemicznej; w jednej grupie znajdują się wtedy np. błękit żelazowy i zieleń kobaltowa – pigmenty nie tylko różnej barwy, ale posiadające różne zastosowanie techniczne i chemiczne.

W innej klasyfikacji przyjęto barwę pigmentu jako jego podstawową cechę fizykochemiczną. W konsekwencji tego pigmenty podzielono na białe, czarne, niebieskie, żółtienie, zielone i czerwone. Wówczas w jednej grupie znajdują się pigmenty mające różne właściwości, np. błękit żelazowy, ultramaryna i błękit kobaltowy. Najbardziej trafne (ale również niedoskonałe) wydaje się usystematyzowanie pigmentów w grupy, w których za podstawę przyjęto właściwości

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań.

chemiczne i barwę jednocześnie. Przy takiej klasyfikacji pigmenty można podzielić na dwie główne grupy: achromatyczne i chromatyczne. W grupie pigmentów achromatycznych znajdują się pigmenty białe i szare o różnych odcieniach, w grupie chromatycznych – wszystkie kolorowe.

We wcześniej opublikowanych pracach (Krysztafkiewicz 1984; 1986; 1987; 1988) zwrócono szczególną uwagę na białe pigmenty krzemianowe – głównie krzemiany wapnia i krzemiany cynku. W innych pracach (Jesionowski 1996) omówiono metody otrzymywania, właściwości oraz kierunki zastosowania białego krzemianu sodowo-glinowego bądź kompozycje kolorowe pigmentów na podstawie tlenków cynku, kobaltu i krzemionki (Błaszczak 1992).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

Badania ukierunkowano na otrzymywanie pigmentów o składzie: $x\text{Fe}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$ (pigment czerwony) oraz $x\text{Cr}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$ (pigment zielony). Surowcem wyjściowym do strącania pigmentów był roztwór wodny metakrzemianu sodu, który zawierał 10,08% Na_2O i 27,18% SiO_2 . Jego moduł krzemianowy (M_K) wynosił 2,7, gęstość – 1,43 g/cm^3 , zawartość Fe_2O_3 – 0,08%, zawartość CaO – 0,10%.

Czynnikami strącającymi były czyste sole: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Ogromne znaczenie ma stężenie wyjściowych roztworów soli. Ustalono, że wielkość stężenia, dla którego uzyskuje się pigmenty o największym rozdrobnieniu wynosi 5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i 5% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w wyjściowych roztworach.

Metodyka badań

Proces strącania wysoko zdyspergowanych pigmentów jest związany z wieloma czynnikami mającymi wpływ na ich końcowe właściwości. Do nich należą przede wszystkim: temperatura, moduł krzemianowy stosowanego roztworu metakrzemianu sodu, stężenie soli żelaza lub chromu w roztworze, intensywność mieszania, zawartość czynnika koagulującego w roztworze, końcowe pH mieszaniny i inne.

Podwyższona temperatura sprzyja wytwarzaniu krzemianów o charakterze wysoko zdyspergowanym, w niskich temperaturach zaś tworzą się żele i osady gruboziarniste. Za optymalną temperaturę przyjęto 80 °C. Ustalono, że zbliżony do optymalnego zakres stężenia SiO_2 w wyjściowym roztworze metakrzemianu sodu, dla którego uzyskuje się najlepsze właściwości produktu, wynosi 5–10% SiO_2 .

W procesie strącania krzemianów żelaza (III) lub chromu (III) bardzo ważny jest sposób strącania, to znaczy kolejność dozowania składników. Z przeprowadzonych serii prób wynika, że dozowanie roztworów soli żelaza lub chromu do roztworu metakrzemianu powoduje szybkie wiązanie wody przez dyspergujący układ i otrzymywanie galaretowatej i porowatej substancji. W związku z tym ustalono, że

właściwy sposób strącania pigmentów (krzemianów żelaza i chromu) jest następujący: do roztworu soli żelaza lub chromu dozuje się roztwór metakrzemianu sodu. Zapewnia to otrzymanie wysoko zdyspergowanego osadu.

Proces strącania krzemianów prowadzono wstępnie w warunkach laboratoryjnych w reaktorze o pojemności 500 cm³. Otrzymane pigmenty poddawano dalszej obróbce (suszeniu, rozdrabnianiu i segregacji). Po ustaleniu optymalnych parametrów w skali laboratoryjnej, strącano również pigmenty w skali wielkolaboratoryjnej w reaktorze o pojemności 100 dm³. Osady pigmentów dekantowano i odsączano w komorze filtracyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Po filtracji pigmenty suszono w temperaturze 105 °C w suszarce elektrycznej z nawiewem ciepłego powietrza. Podczas suszenia produkt ręcznie spulchniano. Wyszuszony pigment rozdrabniano w młynku elektrycznym typu 02 firmy Fritsch (Niemcy) i przesiewano przez sito (10000 oczek/cm²), aby produkty uzyskały właściwą egalizację.

Na podstawie przeprowadzonych prób strącania krzemianów żelaza i chromu za pomocą roztworu metakrzemianu sodu ustalono optymalne parametry technologiczne procesu strącania:

- temperatura – 80 °C,
- moduł krzemianowy roztworu metakrzemianu sodu – 2,7,
- stężenie SiO₂ w wyjściowym roztworze metakrzemianu sodu – 5%,
- szybkość dozowania roztworu metakrzemianu sodu – 50 cm³/min,
- stężenie roztworów siarczanów Fe (III) i chromu (III) – 5%,
- końcowe pH mieszaniny 7–8.

Rozdrobnione i wysuszone pigmenty poddawano procesowi prażenia w zakresie temperatur 400–900 °C w piecu muflowym typu KM 512–11 (Niemcy). Następnie poddawano je badaniom fizykochemicznym, w których wyznaczano gęstość nasypową i usadową, powierzchnię właściwą, wielkość uziarnienia, ciężar właściwy, chłonność wody lub oleju parafinowego oraz poddawano je sedymentacji w oleju lnianym i w wodzie.

Powierzchnię właściwą pigmentów oznaczono metodą chromatograficzną. Zaadsorbowaną ilość azotu obliczono z piku desorpcyjnego ze względu na jego symetryczność (Paryczak 1975).

Badania metodą mikroskopii elektronowej prześwietleniowej prowadzono w celu uzyskania informacji o dyspersji, morfologii ziaren, budowie poszczególnych cząstek i charakterze aglomeracji krzemianów. Obserwacji dokonano za pomocą prześwietleniowego mikroskopu elektronowego JEM-7A produkcji japońskiej.

Omówienie wyników

Wstępne badania nad reakcją wytrącania wysoko zdyspergowanych kolorowych krzemianów z roztworu metakrzemianu sodu za pomocą soli żelaza i chromu pozwoliły ustalić warunki tego procesu.

Ważnym czynnikiem okazał się sposób strącania oraz dodatek lub brak koagulantów w procesie. Jak wynika ze wstępnych danych (tabela 1), kierunek reakcji

strącania jest następujący: roztwór soli żelaza (III) lub soli chromu (III) zadaje się roztworem metakrzemianu sodu. Badania dowiodły, że proces strącania krzemianów żelaza (III) i chromu (III) o wysokich stopniach dyspersji jest możliwy bez dodatku jakichkolwiek koagulantów.

Tabela 1. Próbki pigmentów strączanych w trakcie badań w skali laboratoryjnej*

Nr próbki	Nazwa krzemianu	Warunki otrzymywania produktów (stosunek molowy składników)	Temperatura prażenia, °C	Barwa
Roztwór soli dodawany do roztworu metakrzemianu sodu				
1	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:1$ pH > 10	400	jasnopopielata
2	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:2$ pH = 10	900	czerwonobrunatna
3	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:3$ pH = 7	900	czerwonocielista
4	krzemian chromu (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:1$ pH = 11	300	jasnozielona
5	krzemian chromu (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:2$ pH > 10	600	żółta
6	krzemian chromu (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:3$ pH = 7 – 8	600	jasnozielona
Metakrzemian sodu dodawany do roztworu soli				
7	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:3$ pH = 7	900	brudnoczerwona
8	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:3$ + 0,5 cz. wag. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH = 7	900	czerwonobrunatna
9	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: \text{ZnSO}_4 = 1:3:1$ pH = 7, układ żeluje	–	–
10	krzemian żelaza (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: \text{NaOH} = 1:5:1,5$ pH = 7	900	czerwona
11	krzemian chromu (III)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3: \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3: \text{NaOH} = 1:5:1,5$ pH = 7	900	zielona

*Bez dodatku koagulantów, $M_K - 2,7$, $c_{SiO_2} - 5\%$ w roztworze wyjściowym metakrzemianu sodu, stężenie soli używanych do wytrącania pigmentu – 5%.

Przeprowadzone badania dowiodły, że użycie 5% roztworu metakrzemianu sodu gwarantuje otrzymanie próbek o najmniejszym upakowaniu cząstek oraz charakteryzuje się stosunkowo wysokimi chłonnościami oleju parafinowego.

Udowodniono, że istotną rolę w procesie strącania wysoko zdyspergowanych pigmentów odgrywa temperatura. W zakresie temperatury od 20 °C do 80 °C podwyższona temperatura sprzyja tworzeniu się krzemianów (pigmentów) lekkich, o stosunkowo niskich gęstościach nasypowych (ok. 250 g/dm³) dla krzemianów chromu (III) i znacznie wyższych dla krzemianów żelaza (III) (ok. 470 g/dm³).

Strącono wiele kolorowych krzemianów – pigmentów za pomocą soli żelaza i chromu. Mają one różne barwy oraz różnią się między sobą ciężarem nasypowym. Ponieważ podczas prażenia niektóre krzemiany tworzyły trudne do rozdrobnienia spieki, w skali technicznej zdecydowano się strącać jedynie krzemiany żelaza (III) za pomocą $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ i krzemiany chromu (III) za pomocą $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$.

W tabelach 2–6 zestawiono właściwości fizykochemiczne pigmentów czerwonych i zielonych otrzymanych w skali technicznej.

Tabela 2. Warunki strącania pigmentów
– krzemianu żelaza (III) i krzemianu chromu (III) w skali technicznej

Symbol próbki	Nazwa krzemianu	Warunki otrzymywania krzemianu żelaza i chromu*	Temperatura prażenia, °C	Barwa
A	krzemian żelaza (III)	$Na_2SiO_3; Fe_2(SO_4)_3; NaOH = 1:5:1,5$ pH = 7	900	intensywnie czerwona
B	krzemian chromu (III)	$Na_2SiO_3; Cr_2(SO_4)_3; NaOH = 1:5:1,5$ pH = 7	900	intensywnie zielona

*Metakrzemian sodu dodawano do roztworu soli żelaza (III) lub chromu (III) w temperaturze 80 °C.

Tabela 3. Gęstości nasypowe i usadowe strąconych pigmentów w skali technicznej

Symbol próbki	Gęstość nasypowa D_n , g/dm ³	Gęstość usadowa D_{us} , g/dm ³	Współczynnik utrzęsienia, K_u
A (pigment czerwony)	488	836	1,72
	465	798	
	475	825	
	średnio: 476	średnio: 820	
B (pigment zielony)	247	445	1,79

(pigment zielony)	255	456	
	245	446	
	średnio: 250	średnio: 447	

Tabela 4. Chłonność wody i oleju parafinowego strąconych krzemianów żelaza i chromu w skali technicznej

Symbol próbki	Chłonność wody H_w , g/100g	Chłonność oleju, H_o , g/100g
A	350	350
(pigment czerwony)	300	400
	330	425
	średnio: 327	średnio: 392
B	300	500
(pigment zielony)	280	500
	250	550
	średnio: 267	średnio: 517

Tabela 5. Podstawowe właściwości fizykochemiczne pigmentów czerwonych i zielonych strąconych w skali technicznej

Właściwości	Pigment czerwony A	Pigment zielony B
Gęstość nasypowa, g/dm ³	476	250
Gęstość usadowa, g/dm ³	820	447
Chłonność wody, g/100g	327	276
Chłonność oleju parafinowego, g/100g	392	517
Współczynnik utrzęsienia	1,72	1,79
pH zawiesiny wodnej pigmentu	7	7,5
Wilgotność, %	4,2	3,8
Powierzchnia właściwa, m ² /g	94,0	80,0
Wielkość cząstek, nm	90–100	60

Tabela 6. Badanie sedymentacji pigmentów krzemianowych w wodzie i oleju lnianym bielonym*

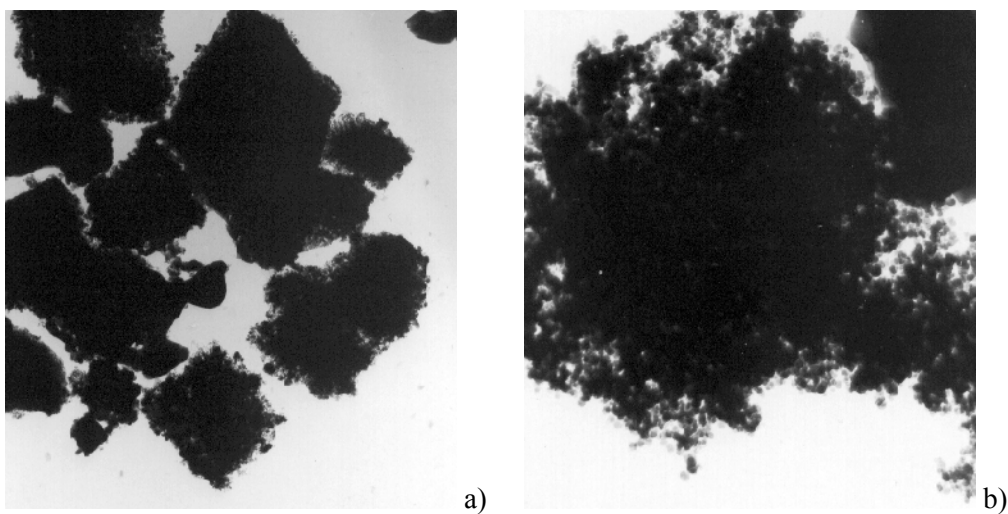
Czas, doba	Objętość pigmentu (A) w H ₂ O, cm ³	Objętość pigmentu (B) w H ₂ O, cm ³	Objętość pigmentu (A) w oleju, cm ³	Objętość pigmentu (B) w oleju, cm ³
1	5	8	8	10

2	4,5	7	7	10
3	4,5	6	6	10

*Objętość sedymentującego pigmentu podano w odniesieniu do pojemności cylindra miarowego, która wynosiła 10 cm³.

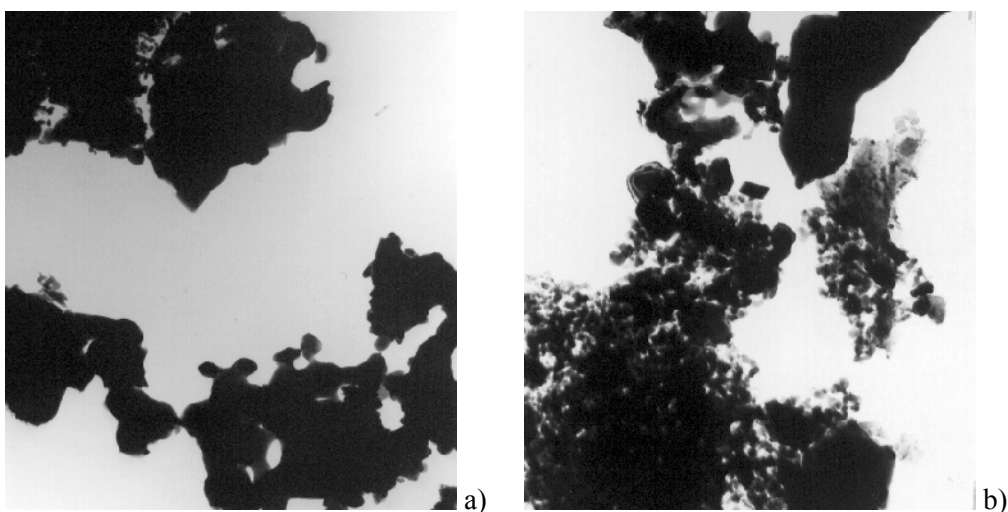
Strącony krzemian żelaza (III) odznacza się wyraźnie większą chłonnością wody (około 320 g/100 g) aniżeli krzemian chromu (III) (około 270 g/100 g). Jest to związane zapewne z większą porowatością krzemianu żelaza, o czym może świadczyć większa powierzchnia właściwa tego krzemianu (ok. 94 m²/g). Z tego powodu krzemian żelaza charakteryzuje się większą hydrofilowością powierzchni, co nie jest korzystne, gdy stosuje się go jako dodatek do farb i olejów. Wzrost chłonności oleju parafinowego świadczy natomiast o możliwości utworzenia usieciowanego układu ośrodek dyspergujący–pigment nieorganiczny. W przypadku strąconych krzemianów chłonność oleju parafinowego jest wyższa od chłonności wody. Tak jest w przypadku zielonego krzemianu chromu (III), dla którego chłonność oleju parafinowego wynosi około 520 g/100 g, a wody tylko 270 g/100. Natomiast dla krzemianu żelaza (III) różnice między chłonnościami są małe (chłonność wody około 330 g/100 g, oleju 390 g/100 g). Dalsze wyniki badań potwierdzają szczególne powinowactwo chemiczne strąconego krzemianu chromu (III) do oleju lnianego (składnika farb i lakierów).

Otrzymane wyniki skonfrontowano z obrazem mikroskopowo-elektronowym próbek badanych krzemianów żelaza i chromu. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowo-elektronowe krzemianu żelaza (III) w różnych powiększeniach i dla różnych fragmentów preparatu. Krzemian ten charakteryzuje się stosunkowo dużymi cząsteczkami pierwotnymi (ok. 100nm), przy czym posiada wyraźną tendencję do tworzenia aglomeratów. Zwłaszcza dla dużych powiększeń (20 i 30 tys. razy) można wyraźnie zauważyć drobne cząstki (ziarna krzemionki) obok dużych ziaren tlenku żelaza (III). Cząstki krzemionki otaczają ziarna tlenku żelaza, co może świadczyć o homogeniczności pigmentu.



Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowo-elektronowe krzemianu żelaza (III);
a) powiększenie 10 tys. razy ($1\mu\text{m} = 10\text{ mm}$)
b) powiększenie 20 tys. razy ($1\mu\text{m} = 20\text{ mm}$)

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie mikroskopowo-elektronowe krzemianu chromu (III), również o różnych powiększeniach. Pigment ten charakteryzuje się stosunkowo drobnymi ziarnami, ok. 60 nm. Obserwuje się korzystną dyspersję, a ziarna charakteryzują się dobrym rozwinięciem powierzchni zewnętrznej. Drobne cząstki krzemionki tworzą charakterystyczne łańcuchowe aglomeraty, które otaczają grubsze ziarna Cr_2O_3 . Zdjęcia świadczą o wysokiej homogeniczności zielonego pigmentu – krzemianu chromu (III).



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowo-elektronowe krzemianu chromu (III);

a) powiększenie 10 tys. razy ($1\mu\text{m} = 10\text{ mm}$)

b) powiększenie 20 tys. razy ($1\mu\text{m} = 20\text{ mm}$)

Jak wynika z badań sedymentacyjnych obu pigmentów, w wodzie i w bielonym oleju lnianym występują zasadnicze różnice. Zdecydowanie lepsze właściwości ma zielony krzemian chromu (III), który tylko w minimalnym stopniu ulega sedymentacji w oleju lnianym (tabela 6). Praktycznie sedymentacja tego pigmentu w oleju lnianym nie zwiększa się nawet po 3 dobach. Nieco większa jest sedymentacja tego pigmentu w wodzie. Natomiast krzemian żelaza (III) znacznie łatwiej ulega sedymentacji zarówno w wodzie, jak i w oleju lnianym.

Podsumowanie

- W skali technicznej krzemiany żelaza (III) i chromu (III) o najkorzystniejszych parametrach uzyskano w następujących warunkach: temperatura – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie roztworów metakrzemianu sodu i soli żelaza lub chromu – 5%, sposób strącania: do roztworu soli żelaza (III) lub chromu (III) wprowadzono rozcieńczony roztwór metakrzemianu sodu, dodatek koagulantów – zbędny, szybkość mieszania ok. 1000 obr/min, końcowe pH mieszaniny – ok. 7.

- Otrzymany zielony pigment (krzemian chromu) odznacza się szczególnie dobrymi właściwościami: gęstość nasypowa wynosi 250 g/dm^3 , chłonność oleju parafinowego – 520 g/100 g , krzemian jest stosunkowo mało hydrofilowy, wielkość cząstek około 60 nm.

- Krzemian chromu (III) strącony w toku prowadzonych badań okazał się dobrym pigmentem o zadawalającej sedymentacji.

LITERATURA

- BŁASZCZAK J., KRYSZTAFKIEWICZ A., 1992, *Otrzymywanie pigmentów cynkowo-kobaltowych o dużym stopniu rozdrobnienia na nośniku krzemianowym*, Przemysł Chemiczny, 71, 145.
- JESIONOWSKI T., KRYSZTAFKIEWICZ A., 1996, *Production of a highly dispersed sodium-aluminium silicate to be used as a white pigment or as a polymer filler*, Pigment and Resin Technology, 25, 4.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1984, *Krzemiany wapniowe o dużym stopniu dyspersji jako napelniacze elastomerów*, Przemysł Chemiczny, 63, 312.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986, *Krzemian cynkowy efektywny napelniacz kauczuków*, Przemysł Chemiczny, 65, 677.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., *Modified calcium silicates as active rubber fillers*, J. Mater. Sci., 1987, 22, 478.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., *Modified zinc silicate – an active rubber filler*, J. Mater. Sci., 1988, 23, 2407.
- PARYJCZAK T., *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, 1975, Warszawa, PWN.

Krysztafkiewicz A., Rager B., Jesionowski T., Production of silicate pigments exhibiting high grades of dispersion., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 165–173 (in Polish)

Procedures for production of red and green pigments were presented, based on precipitation reactions in sodium metasilicate solutions supplemented with iron (III) or chromium (III) salts.

The studies aimed at obtaining pigments of formulae $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ and $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, respectively. Moreover, principal physicochemical parameters of the precipitated pigments were established, including bulk and packing densities, capacities to absorb water and paraffin oil, size and morphology of pigment particles. The latter variables were examined using electron microscopy. The studies aimed also at defining if the pigments can be used as fillers and carriers in oil paints.

Janusz J. LEKKI *

FLOTOMETRYCZNA OCENA FLOTOWALNOŚCI NATURALNEJ, BEZKOLEKTOROWEJ ORAZ KSANTOGENIANOWEJ MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH

Opierając się na diagramach równowag metastabilnych minerałów siarczkowych zdefiniowano hydrofobowość i flotowalność: naturalną, bezkolektorową i ksantogenianową. Przyjmując, że przyczyną hydrofobowości bezkolektorowej są produkty utleniania, tj. siarka lub kowelin zajmujące powierzchnię zgodną z ich stechiometrycznym udziałem w reakcjach anodowych, obliczono maksymalne średnice ziaren, które jeszcze mogą flotować. Przyjmując za Warkiem, że w roztworach ksantogenianu osiągnęte są kąty zwilżania 60° , we flotacji dwuksantogenem zaś 70° obliczono średnice ziaren flotujących. Pokazano, że między obliczonymi średnicami ziarna D_1^0 a wyznaczonymi w dotychczasowych badaniach flotometrycznych, określających hydrofobowość (flotacja ziaren pojedynczych) istnieje zależność liniowa o współczynniku korelacji równym 0,99, zaś określającymi bezkolektorową flotowalność (flotacja zbioru ziaren) (D_z , cm) istnieje zależność, którą można opisać równaniem paraboli:

$$\left(D_1^0 - 0,01\right)^2 = 0,415D_z (\pm 0,003)$$

flotowalność ksantogenianową i dwuksantogenową natomiast równaniem:

$$\left(D_1^0 - 0,03\right)^2 = 0,144D_z (\pm 0,003) (D_1, D_z \text{ w cm})$$

Zależności te eliminują wpływ agregacji ziaren na flotację, pozwalając z oszacowanych lub obliczonych średnic ziaren D_1 obliczyć wskaźnik flotometryczny $L_{50} = D_z \rho'$, gdzie ρ' jest gęstością ziarna w wodzie w $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Flotowalność zbioru ziaren w rurce Hallimonda oceniana flotometrycznym wskaźnikiem $L_{50\text{max}}$ wynika z termodynamiki układu oraz energii międzyfazowej na trzech granicach faz.

HYDROFOBOWOŚĆ A FLOTOWALNOŚĆ

Hydrofobowość charakteryzuje się kątem zwilżania. Jest to kąt jaki tworzy kropla wody na powierzchni mineralnej lub pęcherzyk powietrza kontaktujący się z minerałem zanurzonym w wodzie. Graniczny kąt zwilżania będący funkcją

* Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów, Politechnika CEI'ska, ul Akademicka 2, 44-101 Gliwice.

termodynamiczną procesu przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka decyduje o flotacji. Mogą flotować jedynie substancje hydrofobowe na których tworzy się określony kąt zwilżania. Parametr ten nie opisuje jednak procesu przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka, tj. podstawowego aktu flotacji, ponieważ nie uwzględnia oporów jakie zachodzą podczas zbliżania się tych obiektów. Opory te powstają wskutek pojawienia się warstw hydratacyjnych na powierzchni mineralnej (Laskowski 1969).

Hydrofobowość powierzchni minerałów można też charakteryzować kątem, dla którego zachodzi podczas flotacji odrywanie pęcherzyka od ziarna o maksymalnej średnicy, stosując uproszczone równanie Scheludki i wsp. (Scheludko i in. 1976). Równanie to opisuje równowagę pomiędzy kapilarną siłą przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka a grawitacyjnymi siłami odrywającymi. Stanowi ono dobre przybliżenie dla kątów mniejszych od 40°. Równanie uwzględniające pozostałe składowe sił odrywających podał Drzymała (Drzymała 1994b):

$$0,5\pi D_{\max} \delta (1 - \cos \beta_d) - \left(\frac{1}{6} \pi D_{\max}^3 \rho_p g - \frac{1}{8} \pi D_{\max}^3 \rho_w g \right) \left\{ \frac{2}{3} + \cos \frac{\beta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\beta_d}{2} \right\} - 0,25\pi D_{\max}^2 (1 - \cos \beta_d) \left(\frac{\rho}{R} - R \rho_w g \right) = 0 \quad (1)$$

gdzie:

- D_{\max} – średnica ziarna,
- β_d – kąt odrywu,
- R – promień pęcherzyka,
- g – przyspieszenie ziemskie,
- ρ_p – gęstość ziarna,
- ρ_w – gęstość wody,
- δ – napięcie powierzchniowe na granicy faz woda/pęcherzyk.

Opisanie zjawiska przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka za pomocą kąta odrywu staje się możliwe, ponieważ obliczone za pomocą równania (1) kąty odrywu uwzględniają opory kinetyczne. Wyznacza się je bowiem flotując pojedyncze ziarna danego minerału. Stąd wydaje się celowe wprowadzenie terminu hydrofobowość flotacyjna dla podkreślenia, że wyznaczony kąt odrywu uwzględnia opory kinetyczne wynikające z istnienia na powierzchni warstw hydratacyjnych.

Hydrofobowość flotacyjna nie pozwala jeszcze określić flotowalności rozumianej jako flotacja zbioru ziaren, bo, jak pokazano w pracy Lekkiego i Drzymały (1990), średnica maksymalnych ziaren flotowanych pojedynczo jest zawsze większa niż flotowanych ze zbioru ziaren utworzonego wskutek ich agregacji D_z . Pokazano, że dla wielu zbiorów ziaren minerałów spełniona jest zależność liniowa:

$$L_{\max} = D_z \rho' \quad (2)$$

flotacja ziaren pojedynczych zaś spełnia zależność:

$$D_z^2 \rho' = \text{const} \quad (3)$$

gdzie L_{\max} jest wskaźnikiem flotometrycznym, ρ' zaś gęstością ziarna w wodzie.

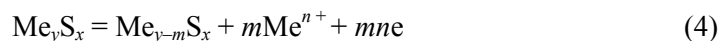
Zależność między średnicami flotowanych pojedynczych ziaren a ziaren flotowanych ze zbioru pozwala dopiero na opis flotowalności za pomocą hydrofobowości flotacyjnej.

Dotychczasowe dane flotometryczne dotyczące flotacji minerałów siarczkowych są fragmentaryczne. Brak jest systematycznych pomiarów flotowalności ziaren pojedynczych oraz flotacji zbioru ziaren wykonanych na minerałach tego samego pochodzenia. Stwierdzono (Lekki, Drzymała 1990), że flotacja bezkolektorowa zbioru ziaren zachodzi od wyniesienia mechanicznego $L_{50} = 0,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $L_{50\max} = 0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. We flotacji ksantogenianowej (Lekki, Drzymała 1991) maksymalne wskaźniki flotometryczne wynoszą odpowiednio $L_{50\max} = 0,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $L_{50\max} = 0,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wyznaczono też maksymalne średnice flotowanych pojedynczo ziaren: siarki (Lekki, Drzymała 1990), pirytu (Drzymała 1994), chalkozynu i bornitu (Galda 1997) oraz galeny pokrytej parafiną (Drzymała 1997) lub dwuksantogenem (Lekki, Drzymała 1990). Celem pracy jest wykazanie, że flotowalność ziaren pojedynczych wynika z pojawienia się na powierzchni minerałów siarczkowych hydrofobowych faz (zgodnych z termodynamiką układu równowag metastabilnych), powodujących zmianę energii międzyfazowej na trzech granicach fazowych. Flotowalność zbioru ziaren w rurce Hallimonda natomiast, oceniana flotometrycznym wskaźnikiem $L_{50\max}$, dodatkowo uwzględnia jeszcze agregację ziaren.

ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW Eh–pH DO INTERPRETACJI HYDROFOBOWOŚCI I FLOTOWALNOŚCI NATURALNEJ, BEZKOLEKTOROWEJ I KSANTOGENOWEJ

Hydrofobowość i flotowalność naturalna oraz bezkolektorowa

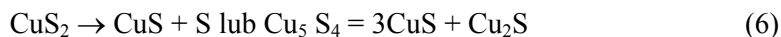
Pierwszym etapem utleniania minerałów siarczkowych jest utworzenie powierzchni wzbogaconej w siarkę zgodnie z reakcją (Buckley i in. 1984, 1985), (Buckley, Woods 1984):



Powierzchnie takie są hydrofobowe i minerały mogą flotować bezkolektorowo. Dopiero następne etapy prowadzą do wydzielenia siarki:



zaś dla minerałów miedzionośnych do wydzielenia nietrwałych w tym układzie produktów, tj. CuS_2 i Cu_5S_4 , rozkładających się do kowelinu i siarki lub kowelinu i chalkozynu:



Zgodnie z propozycją stosowania diagramów równowag reakcji metastabilnych dla interpretacji flotowalności (Lekki 1993) dla tych układów są rozważane sumaryczne reakcje metastabilne które zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Metastabilne reakcje utleniania minerałów siarczkowych w środowisku kwaśnym

$\alpha \text{ZnS} - 2e = \text{Zn}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,265$
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - 2e = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuS}$	$E^\circ = 0,070$
$\text{CuFeS}_2 - 2e = \text{Fe}^{2+} + \text{CuS} + \text{S}$	$E^\circ = 0,228$
$\text{FeS}_2 - 2e = \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	$E^\circ = 0,367$
$\text{PbS} - 2e = \text{Pb}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,354$
$\text{Cu}_2\text{S} - 0,08e = 0,04\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{1,96}\text{S}$	$E^\circ = 0,458$
$\text{Cu}_2\text{S} - 2e = \text{Cu}^{2+} + \text{CuS}$	$E^\circ = 0,502$
$\text{CuS} - 2e = \text{Cu}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,618$

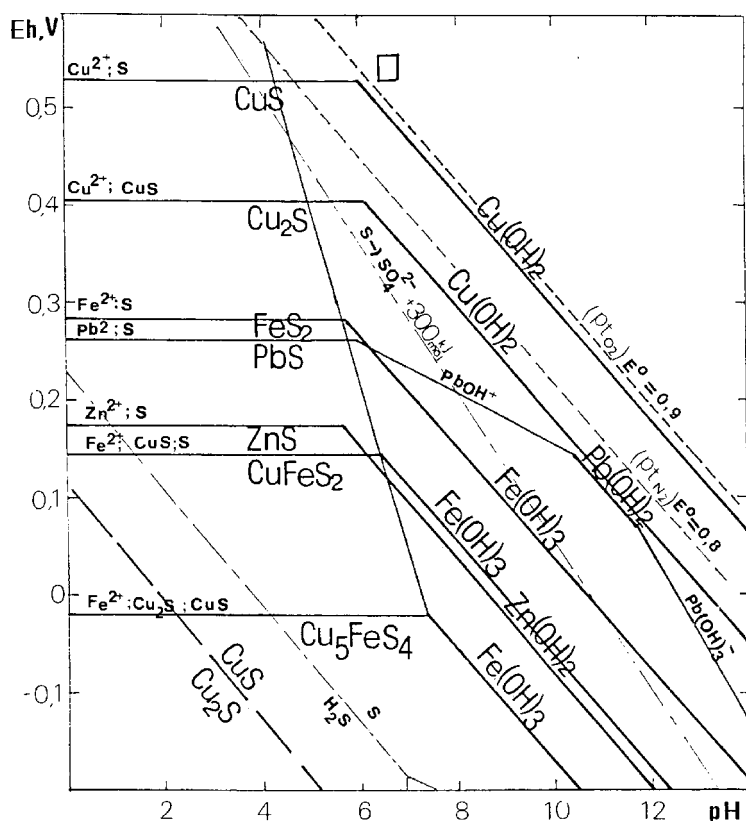
Dla zilustrowania termodynamicznych zależności na rys.1 pokazano linie równowag metastabilnych reakcji anodowego utleniania minerałów siarczkowych dla stężenia form jonowych $0,001 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ w roztworach pozbawionych CO_2 . Dla uproszczenia rysunku pominięto reakcje w środowisku silnie kwaśnym oraz silnie alkalicznym. Poniżej linii równowagowych podano wzór chemiczny danego minerału siarczkowego, powyżej zaś – wszystkie produkty reakcji w środowisku kwaśnym. W środowisku alkalicznym jony metali przechodzą w wodorotlenki metali stąd na rysunku nie zaznaczono już pozostałych produktów, ograniczając się jedynie do wzoru chemicznego danego wodorotlenku. Cienkimi liniami przerywanymi pokazano też równowagi reakcji między siarką a siarkowodorem oraz jonami HS^- . Reakcje te należy uwzględnić nawet wtedy, gdy siarczek sodu nie jest wprowadzany do roztworu, ponieważ siarka może pojawić się na powierzchni jako produkt utleniania. Wtedy w reakcji katodowej może dochodzić do wydzielania H_2S lub HS^- .



lub w przypadku niestechiometrycznych siarczków do reakcji:



Pojawienie się siarkowodoru w układzie $\text{Cu}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ prowadzi do kowelinizacji chalkozynu. Równowagę takiej reakcji ilustruje gruba prosta przerywana na dole wykresu.



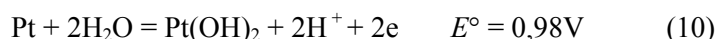
Rys.1. Linie równowagi metastabilnych reakcji anodowego utleniania minerałów siarczkowych w roztworach bez CO₂ dla stężenia form jonowych równego 0,001 kmol·m⁻³

Dowodem na istnienie równowagi metastabilnych ustalających się z wydzieleniem siarki jest to, że do utlenienia siarki do jonów siarczaniowych potrzeba znacznych nadpotencjałów. Według Petersa (1986) nad napięcie to odpowiada energii swobodnej reakcji, równej 300 kJ·mol⁻¹. Linie równowagi reakcji utlenienia siarki do jonów siarczaniowych z uwzględnieniem nadpotencjału pokazano na rysunku jako prostą przerywaną.

Odwracalny potencjał normalny elektrody tlenowej na platynie, odpowiadający reakcji:



którego wartość obliczona wynosi 1,23V, trudno jest zrealizować doświadczalnie. Ustalenie się potencjału odwracalnego jest utrudnione wskutek pokrywania się platyny tlenkiem lub wodorotlenkiem:



W wyniku tego na platynie powstają potencjały mieszane. Według Natarajana i Iwasakiego (1973, 1974) w roztworach napowietrzonych otrzymuje się eksperymentalną wartość potencjału:

$$E_{Pt} = (\text{od } 0,9 \text{ do } 0,95) - 0,059 \text{ pH} \quad (11)$$

zaś w odpowietrzonych:

$$E_{Pt} = 0,8 - 0,059 \text{ pH} \quad (12)$$

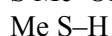
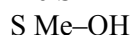
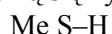
Obie proste eksperymentalne w postaci linii przerywanych pokazano w górnej części rys. 1. Elektroda platynowa mierzy potencjał redoks-Eh jedynie w roztworze odpowietrzonym, kiedy w roztworze jest zdefiniowana para redoks.

Rysunek 1 może być pomocny do interpretacji hydrofobowości oraz flotowalności naturalnej i bezkolektorowej. Jeżeli przyjmiemy, że w roztworze o określonym Eh oraz pH odsłaniana jest powierzchnia minerału (jak podczas mielenia), oznacza to, że w roztworze nie ma jonów siarczkowych lub siarkowodoru. Dla takiego układu minerał może posiadać hydrofobowość i flotowalność naturalną jedynie w obszarze swej odporności elektrochemicznej, tj. w warunkach stabilności fazy danego siarczku. Warunki takie odpowiadają jedynie wartościom Eh-pH poniżej linii równowagowych dla danego minerału siarczkowego. Powyżej linii równowagowych może zachodzić utlenianie minerału z wydzieleniem hydrofilnych jonów metalu lub hydrofilnej fazy wodorotlenku metalu wraz z fazami stałymi, tj. siarką lub kowelinem względnie chalkozynem. Właśnie hydrofobowość tych faz stałych może być przyczyną flotowalności bezkolektorowej, jeżeli fazy te gromadzą się na powierzchni minerałów siarczkowych. Hydrofobowość wywołana obecnością siarki na powierzchni minerału siarczkowego jest możliwa jedynie w zakresie potencjałów od potencjału równowagowego danej reakcji anodowego utleniania do nadpotencjału, przy którym zachodzi utlenienie siarki do hydrofilnych jonów siarczanowych.

Dla bornitu, chalkopiryty i piryty zaproponowano wprowadzenie reakcji inicjujących utlenianie (Lekki 1993), (Lekki, Chmielewski 1990), (Chmielewski, Lekki 1990). Obszar stabilności tych minerałów jest poszerzony do potencjałów równowagowych odpowiednich reakcji inicjujących utlenianie. W tym obszarze Eh-pH posiadają one hydrofobowość naturalną. Kiedy powierzchnia minerału siarczkowego jest odsłaniana w natlenionych roztworach wodnych ($E_{Pt}^0 = \text{od } 0,9 \text{ do } 0,95 \text{ V}$) wszystkie minerały siarczkowe będą hydrofilne, ponieważ w tych warunkach może utleniać się kowelin oraz siarka (nadpotencjał reakcji utleniania siarki do hydrofilnych jonów siarczanowych zostaje przekroczony). Interpretację taką potwierdzają wyniki bezkolektorowej flotacji rudy miedzi z Polkowic (Lekki 1996) mielonej w otwartym ucieraku agatowym. W takich warunkach Eh-pH otrzymane uzyski są zbliżone do wychodów. Kiedy rudę mielono w młynie stalowym ($Eh = 0,2 \text{ V}$) otrzymano uzyski 60% dla 30% wychodów. Podobnie można wyjaśnić pomiary hydrofobowości minerałów siarczkowych z LGOM (Drzymała i in. 1993), (Drzymała, Bigosiński 1995). Na rysunku prostokątem oznaczono zakresy Eh-pH odpowiadające

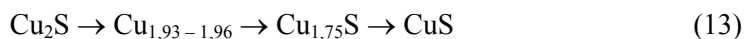
danym pomiarowym. Jest widoczne, że obszar pomiarowy odpowiada warunkom utleniania siarki do jonów siarczanowych i, jak pokazują dane Drzymały i wsp. (1993), wszystkie minerały są hydrofobowe w niewielkim stopniu.

Znane z literatury testy flotowalności minerałów w funkcji potencjału, porównane z wynikami dotyczącymi obszarów dominacji faz na diagramach równowag metastabilnych (Lekki 1993) wykazują, że w obszarach stabilności: PbS, FeS₂, Cu₂S, Cu₅FeS₄ czy CuFeS₂ flotuje jedynie galena, a pozostałe minerały są hydrofilne i nie flotują. Jest to dowodem, że powierzchnia minerałów siarczkowych reaguje z wodą i tworzą się hydrofilne związki powierzchniowe o budowie:



zgodnie z propozycją przedstawioną w pracy Suna i Forslinga (1992) dla galeny oraz dla sfalerytu (Ronngren i in. 1991).

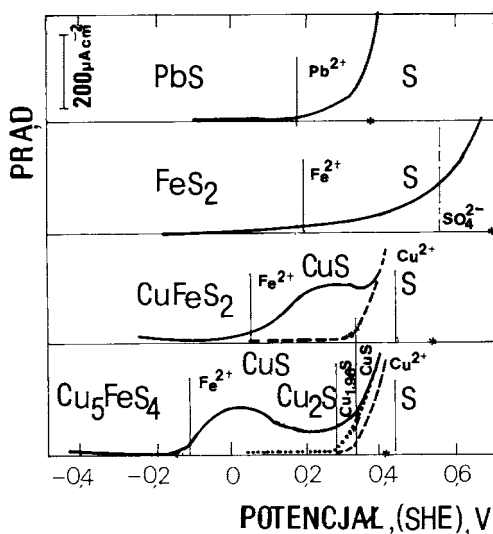
Analiza literaturowych wyników flotacji w funkcji potencjału wskazuje, że w grupie minerałów siarczkowych zawierających miedź chalkozyn flotuje jedynie w obszarze dominacji CuS, chalkopiryt zaś w obszarze dominacji CuS, S wraz z Fe(OH)₃. Pomiary kąta zwilżania w funkcji potencjału na chalkozynie wykazały jego całkowitą hydrofilność (0°), nawet w przypadku, kiedy zachodzi na nim proces utleniania jonów siarczkowych do siarki (Walker i in. 1984). Dane eksperymentalne Walkera i wsp. (1984) wskazują, że proces hydrofobizacji powierzchni chalkozynu rozpoczyna się, kiedy osiągnane są potencjały redoks odpowiadające równowagowym, dla reakcji elektrochemicznych tworzenia faz coraz bogatszych w miedź:



prowadzących do powstania djurleitu, a w końcu kowelinu. W zakresie Eh – gdzie dominuje kowelin – flotowalność rośnie. Po osiągnięciu potencjału równowagowego utleniania kowelinu do wodorotlenku i siarki flotowalność gwałtownie maleje.

Z danych Woodsa (1984) wynika, że produktami utleniania minerałów siarczkowych nie zawierających miedzi (w środowisku alkalicznym) są wodorotlenki metali oraz siarka, dla takich minerałów miedzionośnych zaś jak chalkozyn, chalkopiryt oraz bornit oprócz wodorotlenku tworzą się siarczki uboższe w miedź: Cu_{2-λ}S, CuS₂ oraz Cu₅S₄. Powstające na chalkopirycie i bornicie fazy CuS₂ oraz Cu₅S₄ są nietrwałe, rozkładają się do kowelinu i siarki lub kowelinu i chalkozynu. Takie założenie przyjęto przy konstrukcji diagramów równowag metastabilnych (Lekki 1993). Porównanie danych literaturowych – flotowalności w funkcji potencjału z diagramami równowag reakcji metastabilnych – wskazuje, że flotowalność naturalną posiada jedynie galena i kowelin, bo flotują w zakresie Eh, w którym są odporne. Kowelin oraz siarka mogą być przyczyną flotowalności innych minerałów siarczkowych, kiedy są produktami ich utleniania. Jest to flotowalność bezkolektorowa.

Wykresy równowag elektrochemicznych wskazują, czy określona reakcja może zachodzić. Stwierdzenie, że dana reakcja jest możliwa nie jest równoznaczne ze stwierdzeniem, że reakcja ta rzeczywiście zachodzi. Aby stwierdzić, czy reakcje podane w tabeli zachodzą, należy znać ich szybkość (umownie w pracach Pourbaix jako zauważalną szybkość reakcji przyjmuje się $10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$). Na rysunku 2 porównano potencjały równowagowe metastabilnych reakcji anodowych minerałów siarczkowych (z tablicy 1 dla stężenia jonów metali $10^{-6} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$) z krzywymi anodowymi wziętymi z pracy Woodsa i Richardsona (1986).



Rys. 2. Porównanie potencjałów równowagowych metastabilnych reakcji anodowych minerałów siarczkowych dla stężenia jonów metali $10^{-6} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ z krzywymi anodowymi otrzymanymi przez Woodsa i Richardsona (1986) dla tych minerałów. (— PbS, FeS₂, CuFeS₂, Cu₅FeS₄; - - CuS; ···· Cu₂S) (Punkty oznaczają potencjały stacjonarne z pracy Majimy (1969)) (roztwory o pH = 4)

Rysunek 2 pokazuje, że w szerokim zakresie potencjałów minerały siarczkowe są odporne, procesy ich utleniania rozpoczynają się dopiero po osiągnięciu potencjałów równowagowych metastabilnych reakcji anodowych. W przypadku chalkopiryty i bornitu jest możliwe dalsze utlenianie do kowelinu lub chalkozynu po osiągnięciu potencjałów równowagowych utleniania.

PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE DECYDUJĄCE O HYDROFOBOWOŚCI I FLOTOWALNOŚCI

Potencjały równowagowe zależą tylko od parametrów termodynamicznych. W przypadku reakcji odwracalnych potencjał równowagi reakcji jest równy potencjałowi redoks. Kiedy potencjał elektrody jest większy (bardziej dodatni) od potencjału równowagowego reakcji, może ona zachodzić wyłącznie w kierunku utleniania. W roztworach napowietrzonych w obwodach otwartych, tak jak to ma miejsce w czasie flotacji minerału w rurce Hallimonda, każda z reakcji anodowych podanych w tab. 1 jest kompensowana reakcją katodową redukcji tlenu. Krzywe polaryzacji nieodwracalnej

reakcji redukcji tlenu mają odmienny przebieg na powierzchni każdego z minerałów siarczkowych (Rand 1997). Z tego powodu potencjały stacjonarne tych minerałów w obwodach otwartych są różne. Porównanie potencjałów stacjonarnych w roztworach o $\text{pH} = 4$ (Majima 1969) z krzywymi polaryzacji dla redukcji tlenu na tych elektrodach wskazuje, że minerały siarczkowe szeregują się w kolejności odpowiadającej coraz mniejszej nieodwracalności (coraz mniejszego napięcia) reakcji redukcji tlenu na ich powierzchni, czyli coraz większemu działaniu katalitycznemu na szybkość redukcji tlenu. Na rysunku 2 punktami zaznaczono potencjały stacjonarne z pracy Majimy (1969). Z rysunku tego wynika, że dla tych potencjałów zachodzi wydzielenie substancji hydrofobowych, tj. siarki lub kowelinu, powodujących flotowalność bezkolektorową. W obecności ksantogenianu potencjały te znajdują się w obszarach dominacji faz ksantogenianów metali lub dwuksantogenu, przy niższych potencjałach zaś mogą powstawać związki powierzchniowe ksantogenianu (Woods 1971), (Kowal, Pomianowski 1973).

Dlatego obecnie uznano, że potencjał redoks jest parametrem procesu flotacji (Ralston 1991). Warunek, aby potencjał elektrody lub potencjał redoks był większy od potencjału równowagowego, jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym. Stwierdzono, że flotowalność zależy od pochodzenia minerału, jego struktury krystalicznej oraz historii. Istotnym czynnikiem flotowalności naturalnej i bezkolektorowej jest pochodzenie minerału. Stwierdzono różną flotowalność galen (Lekki, Chmielewski 1987) i pirytów (Lekki, Chmielewski 1990) pochodzących z różnych złóż. Galena ze złoża „Bytom” nie wykazuje naturalnej flotowalności; flotuje ona bezkolektorowo dopiero po 6-ciogodzinnym przetrzymywaniu w napowietrzonych roztworach wodnych. Galena „Bułgaria” posiada natomiast flotowalność naturalną i flotuje bezkolektorowo (Lekki, Chmielewski 1987). Czynniki takie jak pochodzenie minerału, struktura krystaliczna czy historia decydują o jakości powierzchni, od jakości powierzchni zaś zależy prąd wymiany. Stwierdzono (Nowak 1993), że gęstość prądu wymiany decyduje o podatności minerałów siarczkowych na utlenianie, natomiast kinetyka reakcji przeniesienia jonu metalu przez granicę faz minerał/roztwór kontroluje podatność zarówno galen, jak pirytów różnego pochodzenia na flotację bezkolektorową (Nowak, Chmielewski 1994), (Chmielewski, Nowak 1992). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem prądu wymiany dla obu grup minerałów następuje zmniejszanie się flotowalności bezkolektorowej – od całkowitego wyniesienia aż do braku wyniesienia. Tym samym obserwowany we flotometrii wzrost wskaźnika L od charakterystycznego dla wyniesienia mechanicznego aż do maksymalnego, znajduje wyjaśnienie zmniejszeniem prądu wymiany. Pomiar prądu wymiany również dla tych samych minerałów, których flotowalność bezkolektorową oceniono flotometrycznie, pozwolił wykazać, że gęstość prądu wymiany jest drugim ważnym parametrem flotacji po potencjale redoks.

OKREŚLENIE ODDZIAŁYWAŃ POWIERZCHNI
MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH Z ROZTWOREM WODNYM
ZA POMOCĄ FLOTOMETRII ZIAREN POJEDYNCZYCH

Hydrofobowość określana za pomocą kąta zwilżania wynika z energetyki granic fazowych, hydrofobowość flotacyjna zaś – czyli kąt obliczony z równania (1) (przez wyznaczenie średnicy flotujących ziaren) – uwzględnia dodatkowo opory warstw hydratacyjnych.

Tym samym stwierdzenie, że kąty te są identyczne, świadczy o tym, że brak jest oporu tych warstw. Należy jednak mieć na względzie sposób przygotowania powierzchni do pomiaru. Pomiar kąta zwilżania na minerałach siarczkowych wymaga sporządzenia zglądu i polerowania powierzchni. Sposób postępowania omówiony jest w monografii Sutherlanda i Warka (1958). Otrzymuje się w takich warunkach powierzchnie hydrofilne. Rozłupanie zaś minerału i pomiar metodą leżącej kropli daje kąty skrajne rzędu 60–80° (Płaksin 1950). Jakość powierzchni odgrywa więc decydującą rolę. Istnieje jednak możliwość obliczenia kąta zwilżania inną drogą. Kiedy znane są stałe Hamakera minerałów lub substancji, którymi minerały te pokryto, to, jak pokazano w pracy Drzymały (1994), można obliczyć składową dyspersyjną energii powierzchniowej. Wartości γ_s^d obliczone z równania podanego przez Israelachvili (1985)

$$\gamma_s^d = \frac{A_{11} \cdot 10^{13}}{0,20527} \quad (14)$$

są bowiem zgodne z wynikami pomiarów Fowkesa (1964). Znajomość γ_s^d z kolei pozwala na podstawie równania Fowkesa (15) obliczyć kąt zwilżania β dla $N = 0$ oraz $\Pi e = 0$:

$$\gamma_w \cos \beta = -\gamma_w + 2(\gamma_s^d \gamma_w^d)^{1/2} + N - \Pi e \quad (15)$$

gdzie:

$$\gamma_{sw} = \gamma_s - \Pi e,$$

γ_{sw} – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego z filmem wody,

Πe – obniżka swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego γ_s spowodowana filmem wody,

γ_{sw} – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe–woda,

γ_w – napięcie powierzchniowe wody,

β – kąt zwilżania.

Ten hipotetyczny kąt dla przypadku, gdy rozpatrywana substancja oddziałuje z wodą tylko siłami dyspersyjnymi, można porównać z wyznaczoną eksperymentalnie hydrofobowością flotacyjną i określić, czy istnieje jeszcze inny rodzaj oddziaływań.

Wygodniej jest jednak z równania (1) obliczyć maksymalną średnicę flotującego ziarna. Kiedy obliczona tym sposobem średnica ziarna będzie równa lub zbliżona do wyznaczonej eksperymentalnie, istnieją podstawy aby sądzić, że substancje, którymi pokryto minerał lub sam minerał oddziałują z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi.

Znane są stałe Hamakera parafiny, siarki oraz minerałów siarczkowych, w tym chalkozynu i kowelinu (Lins i in. 1995). Przeliczenie tych wartości na γ^d pozwala przy założeniu, że istnieją jedynie oddziaływania dyspersyjne, obliczyć teoretyczny kąt zwilżania oraz – stosując równanie (1) – średnicę ziaren mineralnych, które mogą jeszcze flotować. Rezultaty obliczeń podano w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie średnic ziaren D_1^0 obliczonych z równania (1) z wyznaczonymi eksperymentalnie (D_1^0)

Stałe Hamakera parafiny (Greenhill, McDonald 1953), siarki i siarczkowych minerałów (Lins i in. 1995).
Obliczone wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz kąty zwilżania

Substancja lub minerał	Stała Hamakera A_{11} [10^{-13} erg]	Skład dyspersyjny γ^d [erg·cm ⁻²]	Kąt zwilżania β [stopnie]	D_1^0 [cm]	D_1 [cm]
Parafina PbS(P)	6,3–7,3	33,1	105	0,164	0,160 ^a
Dwuksantogen			70	0,126	0,120 ^b
PbS(X ₂)	23,0	112,0	60	0,244	0,241 ^b
MeS(X ⁻)					
S			69	0,213	
CuS			122	0,101	
PbS			51	0,198	
ZnS			87	0,150	> 0,112 ^c
Cu ₂ S			73	0,182	> 0,120 ^a
FeS ₂			91	0,228	> 0,115 ^c
CuFeS ₂			118	0,195	
Cu ₅ FeS ₄			103		

PbS(P.) – parafinowane ziarna galeny, PbS(X₂) – ziarna galeny pokryte dwuksantogenem.
Dane zaczerpnięto z: a – (Drzymała 1997), b – (Lekki, Drzymała 1990), c – (Galda 1996).

Dla ksantogenu oraz dwuksantogenu etylowego pokrywającego powierzchnie minerałów siarczkowych brak jest zarówno stałych Hamakera, jak i składowej energii oddziaływań siłami dyspersyjnymi, natomiast dla układu: minerały siarczkowe – roztwór ksantogenu etylowego we wszystkich podręcznikach i monografiach podawane są wyniki pomiarów kąta zwilżania Warka i Coxa (1934). Otrzymali oni maksymalny kąt zwilżania równy $60 \pm 2^\circ$ niezależnie od minerału siarczkowego, jego pochodzenia czy przygotowania powierzchni do pomiaru. Otrzymane przez nich

wartości kąta zwilżania dla rozważanych w niniejszej pracy minerałów wynoszą: 59, 60, 60, 60° dla PbS, CuFeS₂, Cu₅FeS₄, FeS₂. Taką samą wartość kąta zwilżania, tj. 60°, otrzymano też dla chalkozynu.

W pracach, w których obserwowano wydzielanie się dwuksantogenu na elektrodach mineralnych, notuje się wartości około 70° (Woods 1976). Podobną wartość (69°) podaje Drzymała (1997b) jako średnią kąta postępującego $\beta_A = 104^\circ$ i cofającego $\beta_R = 34^\circ$. Dla tego układu można z równania (1) obliczyć maksymalną średnicę flotujących ziaren i porównać z wyznaczoną eksperymentalnie. Wyniki takich obliczeń podano w tabeli 2.

Jak wynika z tabeli 2, maksymalne średnice ziaren galeny pokrytych parafiną PbS (P), dwuksantogenem PbS (X₂), jak i ziarna siarki flotowane pojedynczo są praktycznie identyczne ze średnicami ziaren ze wyznaczonymi stałych Hamakera. Można więc przyjąć, że oddziałują one z wodą jedynie siłami dyspersyjnymi. Natomiast maksymalna średnica ziaren flotowanych minerałów siarczkowych jest mniejsza od obliczonej ze stałych Hamakera, co oznacza, że minerały te oddziałują z wodą również siłami niedyspersyjnymi. Wszystkie minerały siarczkowe byłyby hydrofobowe (w obszarze Eh–pH ich stabilności), jeśli oddziaływałyby jedynie siłami dyspersyjnymi. Zatem przyczyną flotowalności minerałów siarczkowych nie jest ich naturalna hydrofobowość, wynikająca z oddziaływań dyspersyjnych, ale hydrofobowość pojawiająca się wskutek gromadzenia na powierzchni produktów utleniania minerałów siarczkowych i wzajemnych relacji pomiędzy hydrofilnymi i hydrofobowymi produktami.

Dla wytypowania tych produktów hydrofobowych i hydrofilnych przydatne są wykresy równowag metastabilnych pokazane w pracy Lekkiego (1993). W tabeli 1 zebrano reakcje anodowe. Górny zakres obszarów stabilności minerałów siarczkowych jest wyznaczony przez te reakcje. W warunkach równowagowych stosunek ilości produktów do substratów wynika ze stechiometrii równań reakcji anodowych. Przyjęto, że równowagowa ilość produktu zajmuje powierzchnię proporcjonalną do kwadratu promienia cząsteczkowego substancji i może być obliczona z jej gęstości. Obliczenia takie pokazuje tabela 3.

Tabela 3. Obliczone promienie cząsteczkowe siarki i minerałów siarczkowych

Minerał	Gęstość	Objętość molowa	Promień
S	2,1	15,27	1,54
PbS	7,6	31,48	1,96
ZnS	4,0	24,36	1,80
Cu ₂ S	5,7	27,92	1,88
FeS ₂	5,0	23,99	1,79
CuFeS ₂	4,2	43,69	2,18

Cu ₅ FeS ₄	5,0	100,37	2,88
CuS	4,8	19,90	1,68

Przyjmując, że w warunkach równowagi hydrofobowość powierzchni minerałów siarczkowych jest proporcjonalna do powierzchni zajętej przez produkty hydrofobowe i hydrofilowe, szacowano udział miejsc hydrofobowych powierzchni, przyjmując, że całkowita powierzchnia jest sumą kwadratów promieni molowych substratów i produktów reakcji anodowych i wynosi 1, natomiast udziały faz stałych są proporcjonalne do kwadratów ich promieni molowych. Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Udział faz stałych w stopniu pokrycia powierzchni Θ utlenionych minerałów siarczkowych

Minerał siarczkowy	Udział produktów utlenienia w pokryciu powierzchni
Galena	0,62 (PbS) 0,38 (S)
Sfaleryt	0,58 (ZnS) 0,42 (S)
Piryt	0,4 (FeS ₂) 0,6 (S)
Chalkozyn	0,56 (Cu ₂ S) 0,44 (CuS)
Chalkopiryt	0,48 (CuFeS ₂) 0,28 (CuS)
Bornit	0,24 (S)
	0,41 (Cu ₅ FeS ₄) 0,59 (CuS)

Dla powierzchni złożonych z miejsc o różnej hydrofobowości lub miejsc hydrofobowych i hydrofilnych między stopniem pokrycia powierzchni substancją hydrofobową a kosinusem kąta zwilżania istnieje zależność liniowa. Przyjmując za pracą Philippoffa et al. (1952), że adhezja cieczy do powierzchni ciała stałego w roztworze wodnym zależy od stopnia pokrycia powierzchni substancją hydrofobową:

$$W_m = \Theta W_1 + (1 - \Theta) W_2 \quad (16)$$

Podstawiając równania na pracę adhezji

$$W_m = \gamma_c(1 + \cos\beta_m), \quad W_1 = \gamma_c(1 + \cos\beta_1)$$

oraz

$$W_2 = \gamma_c(1 + \cos\beta_2)$$

otrzymamy:

$$1 + \cos\beta_m = \Theta(1 + \cos\beta_1) + (1 - \Theta)(1 + \cos\beta_2) \quad (17)$$

Dla czystej hydrofilnej powierzchni minerału $\cos\beta_2 = 1$ i wtedy równanie przyjmie postać:

$$1 - \cos\beta_m = \Theta(1 - \cos\beta_1) \quad (18)$$

Dla minerałów siarczkowych utleniających się z wydzieleniem siarki należy przyjąć dla siarki $\beta_2 = 69^\circ$ (ponieważ istnieje dobra zgodność pomiędzy obliczoną i wyznaczoną flotometrycznie średnicą ziarna).

W tej grupie minerałów naturalną hydrofobowość wykazuje galena o kącie zwilżania $\beta_1 = 52^\circ$ (obliczony ze stałej Hamakera, tab.1). Podstawiając oszacowany stopień pokrycia powierzchni (tabela 4) oraz te dane do równania otrzymamy:

$$1 + \cos\beta_m = 0,62(1 + \cos 52) + 0,38(1 + \cos 69)$$

stąd

$$\beta_m = 58,8^\circ$$

lub dla galeny nie wykazującej flotowalności naturalnej a jedynie flotowalność bezkolektorową:

$$1 + \cos\beta_m = 0,62(1 + \cos 0) + 0,38(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 40,8^\circ$

Dla sfalerytu i pirytu otrzymuje się odpowiednio:

$$1 + \cos\beta_m = 0,58(1 + \cos 0) + 0,42(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 43,0^\circ$

$$1 + \cos\beta_m = 0,40(1 + \cos 0) + 0,60(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 52,0^\circ$

Minerały siarczkowe zawierające miedź rozpoczynają flotować bezkolektorowo po wzbogaceniu powierzchni w siarkę. Końcowym produktem wzbogacania jest kowelin. W celu oszacowania hydrofobowości tych minerałów skorzystano z wyników pomiarów kąta zwilżania metodą leżącej kropli, wykonanych w naszym laboratorium. Wielkości te zmieniały się od 76° do 80° , do obliczeń wzięto wartość 78° . Tym samym przyjęto, że powierzchnia kowelinu składa się z miejsc hydrofobowych

– o kącie zwilżania 122° (tab. 2) oraz miejsc hydrofilnych o kącie zwilżania 0° . Opierając się na równaniu (17) można obliczyć udział hydrofilnych miejsc powierzchni:

$$1 + \cos 78 = 2\Theta + (1 - \Theta)(1 + \cos 122)$$

stąd $\Theta = 0,48$. Hydrofilne związki powierzchniowe zajmują więc 48% hydrofobowej powierzchni kowelinu. Przy takim założeniu oszacowano hydrofobowość minerałów siarczkowych zawierających miedź otrzymując:

chalkozyn:

$$1 + \cos\beta_m = 0,56 \cdot 2 + 0,44(1 + \cos 78)\beta = 49,5^\circ$$

chalkopiryt:

$$1 + \cos\beta_m = 0,28(1 + \cos 78) + 0,24(1 + \cos 69) + 0,48 \cdot 2\beta_m = 51,4^\circ$$

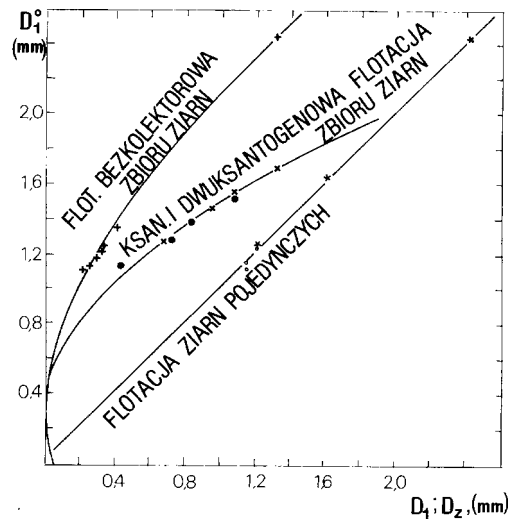
bornit:

$$1 + \cos\beta_m = 0,41 \cdot 2 + 0,59(1 + \cos 78) \beta_m = 48,1^\circ$$

Z tablicy 5 wynika, że obliczone średnice ziaren odpowiadają dobrze średnicom ziaren flotowanych pojedynczo. Można więc przyjąć założenie, że o hydrofobowości flotacyjnej minerałów siarczkowych decydują produkty utleniania, tj. siarka lub kowelin obecne na powierzchni. Można ponadto zauważyć widoczną korelację między obliczonymi średnicami ziaren a średnicami wyznaczonymi flotometrycznie. Analiza tych danych pokazuje na istnienie zależności, którą można opisać funkcją:

$$(D_1^0 - 0,01)^2 = 0,415 D_z (\pm 0,003)$$

gdzie: D_1^0 , D_z jest wyrażone w cm. Zależność tę pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Zależność obliczonych lub oszacowanych średnic ziaren (D_1^0) od średnic ziaren wyznaczonych eksperymentalnie w flotacji ziaren pojedynczych (D_1) oraz flotacji bezkolektorowej i ksantogenianowej zbioru ziaren (D_z)

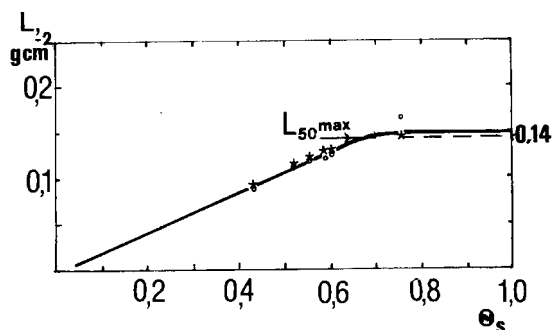
Wartości oszacowanych wielkości kąta zwilżania posłużyły do obliczenia średnic ziaren z równania (1) i porównania ich z danymi pomiarowymi, co pokazuje tabela 5.

Tabela 5. Porównanie oszacowanych wielkości kątów zwilżania i odpowiadających im średnic ziaren minerałów siarczkowych z pomiarowymi wynikami flotacji bezkolektorowej ziaren pojedynczych (D_1) oraz flotacji bezkolektorowej zbioru ziaren minerałów siarczkowych (D_2)

Minerał	Oszacowany kąt β_m [°]	Obliczone D_1^0 [cm]	Wyznaczone flotometrycznie			
			D_1 [cm]	D_z [cm]	$L_{50 \max}$	Θ
PbS	58,8	0,111		0,0215 ^d	0,140	0,74
ZnS	43,0	0,121		0,031 ^e	0,093	0,42
FeS ₂	52,0	0,124	0,120 ^a	0,032 ^d	0,128	0,60
Cu ₂ S	49,5	0,112	0,108 ^c	0,025 ^d	0,118	0,55
CuFeS ₂	51,4	0,135		0,041 ^d	0,131	0,59
Cu ₅ FeS ₄	48,1	0,117	0,108 ^c	0,028 ^d	0,112	0,52
S	69	0,224	0,241 ^b	0,13 ^d	0,143	1,0

a – Drzymała 1997, b – Lekki, Drzymała 1990, c – Galda 1996, d – Lekki, Drzymała 1990,
e – Lekki 1997.

Aby pokazać wpływ stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych siarką, w ostatnim wierszu tabeli podano oszacowane wartości Θ dla sfalerytu i pirytu, dla galeny, chalkozynu, chalkopirytu i bornitu oszacowane kąty β_m przeliczono (korzystając z równania (18)) na hipotetyczny stopień pokrycia powierzchni siarką, który, jak pokazuje rys. 4, dobrze wyjaśnia obserwowaną w pracy Lekkiego i Drzymały (1990) maksymalną wartość wskaźnika flotometrycznego $L_{50\max} = 0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Rys. 4. Zmiana flotometrycznego wskaźnika L_{50} w funkcji stopnia pokrycia oraz hipotetycznego stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych siarką

FLOTOMETRIA FLOTACJI KSANTOGENIANOWEJ I DWUKSANTOGENOWEJ

Przyjmując, że dla wszystkich minerałów siarczkowych w roztworze ksantogenianu etylowego otrzymuje się kąty zwilżania równe 60° , natomiast w roztworze dwuksantogenu 70° – wyniki obliczeń średnic ziaren porównano z rezultatami flotometrycznych badań zbioru ziaren. Rezultaty pokazano w tab. 6.

Tabela 6. Porównanie obliczonych wartości średnic ziaren ze średnicami wyznaczonymi flotometrycznie dla zbioru ziaren flotowanych ksantogenianem lub dwuksantogenem

Minerał	Gęstość	D_1^0 (60°) [cm]	D_z [cm]	D_1^0 70° [cm]	D_z [cm]
PbS	7,6	0,113	0,043 ^a	0,126	0,067 ^b
Cu ₂ S	5,7	0,130	0,072 ^a	0,146	0,095 ^b
FeS ₂	5,0	0,139	0,083 ^a	0,156	0,108 ^b
CuFeS ₂	4,2	0,152	0,108 ^a	0,170	0,132 ^b

a – Lekki 1994, b – Lekki, Drzymała 1990b.

Między tymi parametrami istnieje zależność:

$$(D_1^0 - 0,03)^2 = 0,144D_z(\pm 0,004) \quad (20)$$

którą pokazano na rys. 3. Otrzymane zależności (19) oraz (20) świadczą o tym, że flotacja zbioru ziaren w rurce Hallimonda zarówno bezkolektorowa, jak i ksantogenianowa oraz dwuksantogenowa jest funkcją hydrofobowości flotacyjnej oraz agregacji ziaren, którą uwzględniają stałe w równaniach (19) oraz (20). Jeżeli przyjmiemy za Lekkim i Drzymałą (1990b), że stopień agregacji ziaren n jest stosunkiem średnic

$$n = \frac{D_1}{D_z} \quad (21)$$

to z rys. 3 wynika, że agregacja ziaren zmniejsza się wraz ze wzrostem hydrofobowości flotacyjnej oraz że jest ona większa we flotacji bezkolektorowej niż ksantogenianowej. Jest to sprzeczne z wynikami pracy Rebindera (1950).

Podstawiając do tych równań flotometryczny wskaźnik $L_{50} = D_z \rho'$, otrzymuje się:

$$L_{50\max} = 2,410 \rho' (D_1^0 - 0,01)^2 \quad (22)$$

$$L_{50\max} = 6,944 \rho' (D_1^0 - 0,03)^2 \quad (23)$$

Równania (22) oraz (23) nadają sens fizyczny flotometrycznemu wskaźnikowi $L_{50\max}$ stosowanemu do oceny flotowalności. Wskaźnik ten jest funkcją: hydrofobowości flotacyjnej, gęstości ziaren w wodzie oraz agregacji flotowanych ziaren.

PODSUMOWANIE

- Przyjmując jak w pracach Poubaix (1978) stężenie jonów metalu równe 10^{-6} kmol·m⁻³ dla korozji metali i konstruując diagramy równowag metastabilnych minerałów siarczkowych, przy założeniu stabilności siarki, otrzymuje się na diagramie Eh–pH obszary: odporności, korozji oraz pasywacji. Obszar odporności jest obszarem dominacji minerału siarczkowego. Obszar korozji to obszar dominacji jonów metalu oraz siarki. Dla chalkozynu jest to obszar dominacji jonów miedzi oraz siarczków miedzi coraz uboższych w miedź, aż do osiągnięcia składu kowelinu Cu₂S > CuS. Minerale miedzionośne, zawierające żelazo, jak chalkopiryt i bornit, w obszarze korozji tworzą jony żelaza oraz nietrwale fazy stałe CuS₂ oraz Cu₅S₄, rozkładające się do CuS i S lub CuS i Cu₂S. Obszar pasywacji odpowiada dominacji wodorotlenku metalu.

- W obszarze odporności reakcja korozji minerałów siarczkowych jest energetycznie niemożliwa. Reakcje hydratacji powierzchni prowadzą do jej hydrofilizacji pomimo tego, że oddziaływania dyspersyjne minerałów siarczkowych są zbliżone do oddziaływań dla substancji hydrofobowych. W tych obszarach hydrofobowość posiadają tylko galena oraz kowelin.

- W obszarach korozji oraz pasywacji powierzchnię minerałów siarczkowych mogą hydrofobizować produkty reakcji korozji – siarka oraz kowelin, jeżeli się na niej gromadzą. W obszarach tych formą dominującą metalu są jony metali lub ich wodorotlenki. Substancje te hydrofilizują powierzchnię. Od ilości wydzielonych substancji oraz ich stosunku na powierzchni zależy hydrofobowość utlenianego minerału siarczkowego. Ilość wydzielonych substancji zależy od kinetyki korozji. Kinetyka procesu jest funkcją jakości powierzchni minerału siarczkowego. Parametrem określającym tę jakość jest prąd korozji (wymiany). Hydrofobowość minerałów siarczkowych jest funkcją trzech parametrów: Eh, pH oraz prądu korozji (wymiany). Jeżeli wartość Eh oraz pH jest zawarta w obszarze odporności, czyli dominacji minerału siarczkowego, to jest to hydrofobowość oraz flotowalność naturalna. Jeżeli w obszarach korozji – jest to hydrofobowość oraz flotowalność bezkolektorowa.

- Wartości Eh i pH dotyczą powierzchni granicznej minerał siarczkowy–roztwór. Pomiar potencjału stacjonarnej elektrody mineralnej określa Eh. Stosowanie roztworu buforowego pozwala przyjąć, że pH roztworu jest równe wartości pH na powierzchni mineralnej. W doświadczeniach flotometrycznych warunki te nie są spełnione. Tym niemniej pomiar pH oraz Eh pozwala wytypować na diagramach równowag metastabilnych dominujące substancje hydrofobowe i hydrofilne. We flotacji ziaren pojedynczych, flotowanych w redestylowanej wodzie pomiary potencjału stacjonarnej elektrody mineralnych przy pH naturalnym wskazują, że dla PbS, ZnS oraz FeS₂ substancją hydrofobową jest siarka. Wniosek ten wydaje się

sprzeczny z wynikami badań wskazującymi na tworzenie się powierzchni wzbogaconej w siarkę, zgodnie z elektrochemiczną reakcją (4). Ponieważ reakcja (5) zachodzi już bez przeniesienia ładunku, jest kwestią formalną, czy siarkę wydzieloną w reakcji sumarycznej ((4) + (5)) traktować jako fazę na powierzchni minerału siarczkowego czy miejsce powierzchni tego minerału z niedoborem metalu. Tak samo należy uzasadnić przyjęcie CuS oraz Cu₂S jako końcowych produktów utleniania zamiast identyfikowanych na powierzchni substancji pośrednich, tj. CuS₂ na chalkopirycie oraz Cu₅S₄ na bornicie.

- Hydrofobowość charakteryzowana zmierzonym kątem zwilżania lub średnicą ziarna, które może jeszcze flotować (obliczoną z równania (1) dla mierzonego kąta), nie opisuje podstawowego aktu flotacji. Nie uwzględnia ona bowiem oporów warstw hydratacyjnych. Hydrofobowość flotacyjna, charakteryzowana wyznaczoną eksperymentalnie (we flotacji ziaren pojedynczych) średnicą ziarna lub obliczonym kątem odrywu (równanie (1)), uwzględnia opory warstw hydratacyjnych. Porównanie tych kątów lub średnic ziaren stanowi kryterium, które rozstrzyga, z jakim układem ma się do czynienia. Kiedy wartości kątów lub średnic ziaren są zbliżone, opory warstw hydratacyjnych można pominąć. Oznacza to, że powierzchnia minerału oddziaływa z wodą siłami dyspersyjnymi. (W równaniu Fowkesa (15) $N = 0$ oraz $\Pi = 0$). Układ taki to: siarka oraz parafinowane lub pokryte dwuksantogenem ziarna galeny (tab. 2). Maksymalne średnice ziaren flotowanych bezkolektorowo minerałów siarczkowych są mniejsze od wyznaczonych teoretyczne. Oznacza to, że ich powierzchnia oddziaływa z wodą jeszcze innym rodzajem sił niż siły dyspersyjne.

- Równanie Philippoffa (16) pozwala obliczyć kąt zwilżania powierzchni złożonych. Uwzględnia ono opory warstw hydratacyjnych przez uwzględnienie udziału miejsc hydrofilnych w budowie powierzchni. Obliczone tym sposobem kąty zwilżania lub średnice ziaren dla powierzchni złożonych odpowiadają wtedy hydrofobowości flotacyjnej. Dla bezkolektorowej flotacji minerałów siarczkowych oszacowanie powierzchni zajętej przez produkty tworzące dominujące fazy na diagramach równowag metastabilnych i obliczenie kątów zwilżania z równania Philippoffa (16), a następnie przeliczenie ich stosując równanie (1) na średnice ziaren daje w rezultacie ich bardzo dobrą zgodność z wartościami pomiarowymi (tab. 5).

- Wszystkie obliczone średnice ziaren D_1^0 są korelacyjnie związane ze średnicami ziaren flotowanych ze zbioru. Zależności te można przybliżyć równaniami parabol. Dla flotacji bezkolektorowej minerałów siarczkowych i siarki – równaniem (19), dla flotacji ksantogenianowej i dwuksantogenowej zaś równaniem (20). Otrzymane zależności pozwalają wnioskować, że we flotacji bezkolektorowej nie tylko piryt, chalkozyn i bornit, których flotacje ziaren pojedynczych testowano, ale również pozostałe minerały siarczkowe, tj. galena, sfaleryt i chalkopiryt posiadają powierzchnie złożone z miejsc hydrofobowych i hydrofilnych. Powierzchnia ich

oddziaływa z wodą nie tylko siłami dyspersyjnymi, ale istnieje też inny rodzaj oddziaływań. Otrzymana zależność (20) dla flotacji ksantogenianowej i dwuksantogenowej galeny, chalkozynu, pirytu i chalkopirytu pozwala sądzić, że gdy powierzchnia tych minerałów pokryta jest całkowicie kolektorem, oddziałują one z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi.

- Wskaźnik flotometryczny $L_{50\max}$ stosowany do oceny flotowalności w rurce Hallimonda jest funkcją: hydrofobowości flotacyjnej, gęstości ziaren w wodzie oraz agregacji flotowanych ziaren.

Pracę sfinansował KBN, Grant Nr 9 T 12A 031 09.

LITERATURA

- BUCKLEY A. N., HAMILTON I. C., WOODS R., 1984, *Investigation of the surface oxidation of bornite by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Electrochem., 14, 63–74.
- BUCKLEY A. N., HAMILTON I. C., WOODS R., 1985, *Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, [w:] *Flotation of sulphide minerals*, K. S. E. Forssberg (ed.), Developments in Mineral Processing, Vol.6, Elsevier.
- BUCKLEY A. N., WOODS R., 1984, *An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena*, Appl. Surface Sci., 17, 401–44.
- CHMIELEWSKI T., NOWAK P., 1992, *Impedance characteristics of pyrites in relation to their collectorless flotation*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25, 59–67.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J., 1993, *Mechanizm elektrosorpcji K₂S na utleniającej się powierzchni chalkopirytu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 45–54.
- DRZYMA³A J., 1997, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 4. Maximum size of floating and interacting particles*, (przygotowane do druku, Intern. J. Mineral Process)
- DRZYMA³A J., 1997b, (dane nie publikowane)
- DRZYMA³A J., BIGOSIŃSKI J., 1995, *Collectorless flotation of sulfides occurring in the fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26, No 1, 63–78.
- DRZYMA³A J., 1994a, *Hydrofobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Science, 50, 143–185.
- DRZYMA³A J., 1994b, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2. Maximum size floating particles and contact angle*, Intern. J. Mineral Process, 42, 153–167.
- DRZYMA³A J., SZULMANOWICZ A., ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 1993, *Bezkolektorowa flotowalność siarczków z Lubińskiego-Głogowskiego Zagłębia Miedziowego*, XXV Krakowska Konferencja Przeróbki Kopalni, nr 8, 133–142.
- FOWKES F. M., 1964, *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 56 (12), 40–52.
- GALDA Z., 1997, *Porównanie hydrofobowości siarczków z LGOM z hydrofobowości¹ siarczków innego pochodzenia* (przygotowane do druku).
- HEYES R. A., RALSTON J., 1988, *Collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control*, Inst. J. Min. Process., 23 (1–2), 55–84.
- ISRAELACHVILI J., 1985, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London.
- KOWAL A., POMIANOWSKI A., 1973, *Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 71, 285–296

- LASKOWSKI J., 1969, *Chemia fizyczna w mechanicznej przeróbce kopalin*, ĆEI'sk, Katowice.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1987, *Wpływ mikrostruktury na flotowalność galeny w obecności etylowego ksantogenu potasowego*, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna, Koninki 19–21 X, 1987, Akademia Górniczo-Hutnicza, 125–124.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1987, *Wpływ mikrostruktury na flotowalność bezkolektorów galeny*, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna, Koninki 19–21.X.1987, Akademia Górniczo-Hutnicza, 125–142.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites* [In:] 3rd Conf. Processing and Utilisation of High-Sulfur Coals R. Markuszewski, T. D. Wheelock, (Eds.), 145–158.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1990b, *Flotometryczna analiza procesu agregacji w układach flotacyjnych*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Nr 63, Konferencje Nr 15, 38–44.
- LEKKI J., 1994, *Ilościowa ocena flotowalności węgla energetycznych i minerałów siarczkowych*, Sprawozdanie Instytutu Przeróbki Kopalin i Utylizacji Odpadów Mineralnych Politechniki ĆEI'skiej (1991–1993), Grant nr 9 0451 91 01.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1990, *Flotometric analysis of the collectorless flotation of sulphide materials*, Colloids and Surfaces, 44, 179–190.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1991, *Flotometric investigation of hydrophobic sulphide-diethyl dixanthogen systems*, Colloids and Surfaces, 55, 271–278.
- LEKKI J., 1993, *Zastosowanie diagramów równowag metastabilnych minerałów siarczkowych w procesach mineralurgii*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 13–36
- LEKKI J., 1996, *Termodynamiczna interpretacja bezkolektorowej oraz ksantogenuowej flotacji rudy miedzi w kontrolowanych warunkach potencjału redoks*, Zeszyty Naukowe Politechniki ĆEI'skiej, Seria GÓRNICtwo z. 231, 315–331.
- LINS F.F., MIDDEA A., ADAMIAN R., 1995, *Hamaker constants of hydrophobic minerals* [w:] *Processing of hydrophobic minerals and fine coal*, Proceedings of the 1st UBC-McGill Bi-annual In. Symp., Ed J.S. Laskowski, G.W. Poling, 61–77.
- NATARAJAN K.A., IWASAKI I., 1974, *Significance of mixed potentials in Eh measurements with platinum electrodes*, Trans. SME/AIME, 255, 82–86.
- NATARAJAN K.A., IWASAKI I., 1973, *Practical implications of Eh measurements in sulfide flotation circuits*, Trans. SME/AIME, vol. 254, 323–328.
- NOWAK P., 1993, *Exchange current density for the reaction of exchange of metal ions between metal sulfides and solution as the measure of susceptibility of sulfide minerals to oxidation*, Fizykochem. Problemy Mineralurgii 27, 37–43.
- NOWAK P., CHMIELEWSKI T., 1994, *Surface reactivity and collectorless flotation of galena*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 28, 21–28.
- PETERS E., 1986, *Leaching of sulfides* [In:] *Advances in Mineral Processing*, Samasundaran (Ed.), AIME, New Orleans, Louisiana, March 3–5, 445–462.
- PHILIPPOFF W., COOKE S.R., CADWELL D.E., 1952, *Contact Angles and Surface Coverage*, Mining Engineering, 3, 283–299.
- PLAKSIN I.,N., 1950, *Rol gazow i chemiczeskoje wzaimodjejtwie z reagentami wo flotacionnych processach. Rol gazow i reagentow w processach flotacji*, Izd. Akademia Nauk SSSR, 32–57
- POURBAIX M., 1978, *Wyk³ady z korozji elektrochemicznej*, PWN, Warszawa.
- RALSTON J., 1991, *Eh and its consequences in sulphide mineral flotation*, Minerals Engineering, 4, 859–878.
- REBINDER P.A., 1950. *Znaczenije f³okulacii i pionoobrazowanija w processach f³otacionnogo obogaszczeniya. Sbornik, Rol gazow i rieagentow w processach f³otacji*, Moskwa, Izd. AN SSSR.

- RONNGREN L., SJOBERG S., SUN Z.X., 1991, FORSLING W., SCHINDLER P.W., *Surface reactions in aqueous metal sulfide system. 2. Ion exchange and acid base properties at ZnS-H₂O interface*, J. Colloid Interface Sci 145 (2), 396–404.
- SCHELUDKO A., TOSHEV B.V., BOJADJIEV D.T., 1976, *Attachment of particles to a liquid surface. Capillary theory of flotation*, J. Chem Soc., Faraday Trans. I., 12, 2815–2828.
- SUN Z.X., FORSLING W., 1992, *Mineral surface complexation in flotation* [In:] Innovations in flotation technology, P. Mavros, M.A. Matis (eds.), NATO ASI Series E, Vol. 208, Kluwer Academic Publishers, 263–281.
- SUTHERLAND K.L., WARK I., 1958, *Principy flotacji*, Moskwa, Gosgortiechizdat.
- WALKER G.W., STOUT J.W., RICHARDSON P.E., 1984, *Electrochemical flotation of sulfides, reactions of chalcocite in aqueous solutions*, Int. J. Miner. Process., 12, 55–72.
- WALKER G.W., WALTERS C.P., RICHARDSON P.E., 1984, *Correlation of the electrosorption of sulfur and thiol collectors with contact angle and flotation* [In:] Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 202–218
- WARK I., COX A., 1934, *Principles of flotation*, I. Trans. AIMME, 112, 189–244.
- WOODS R., 1976, *Electrochemistry of sulfide flotation* [In:] Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1 M.C. Fuerstenau (ed.), 298–333.
- WOODS R., 1984, *Electrochemistry of sulfide flotation* [In:] Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium (M.H. Jones, J.T. Woodcock), Australasian Inst. of Mining and Metallurgy, Victoria, 91–116.
- WOODS R., 1971, *The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes, relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem, 75, 354–362.
- WOODS R., RICHARDSON P.E., 1986, *The flotation of sulfide minerals– electrochemical aspects* [In:] Advances in Mineral Processing, P. Somasundaran (ed.), Society of Mining Engineers, Colorado, 154–170.

Lekki J., Flotometric evaluation of natural, collectorless and xanthate flotation of sulfide minerals. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 175–196 (in Polish)

On the basis of metastable equilibria for sulfide minerals, the natural, collectorless and xanthate hydrophobicity as well as floatability were defined. Assuming that the collectorless hydrophobicity is determined by oxidation products, that is sulfur or covellite occupying the area on the surface which is proportional to the stoichiometry of the anodic reactions, the maximum diameter of particles which can float was calculated. Utilizing Wark's data indicating that the contact angle for sulfide mineral in xanthate solutions is 60° and 70° for systems with dixanthogen, the diameters of the floating particles were calculated. It was found that there is a linear correlation between the calculated and experimental values of the maximum diameter of a floating particle and the correlation coefficient is equal to 0.99 when the particles are subjected to flotation individually. The relationship between calculated values of the maximum diameter of floating particles (D_1^0 , cm) and the experimental values for collectorless flotation of an ensemble of particles (D_z , cm) is, $(D_1^0 - 0.01)^2 = 0.415D_z$ and its accuracy is ± 0.003 , while for the xanthate and dixanthogen flotation the equation assumes the form, $(D_1^0 - 0.03)^2 = 0.144D_z$ with the accuracy of ± 0.003 . These equations eliminate the influence of aggregation of particles and allow to calculate the flotometric index L_{50} , where $L_{50} = D_z \rho'$ and ρ' stands for the particle density in water. The floatability of an ensemble of particles determined in a Hallimond tube and characterized by L_{50} index results from the thermodynamics of the flotation system and the interfacial energies of the three interfaces involved.

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ*, Antoni MUSZER**

ZŁOTO W ODPADACH GÓRNICZYCH Z OKOLIC ZŁOTEGO STOKU

Zbadano właściwości mineralogiczno-chemiczne dużej próbki rudy ze składowiska odpadu górniczego z czasów prowadzenia robót górniczych w Złotym Stoku. Badany materiał stanowił urobek z dawnych robót przygotowawczych i obecnie jest jedynym dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Badana próbka zawierała od 1,20 do 1,71 ppm złota. Poddano ją wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym, z którego odpadowe frakcje mułowe poddano flotacji. Otrzymane koncentraty grawitacyjny i flotacyjny zawierały odpowiednio około 34 i 18 ppm złota. Koncentraty grawitacyjne poddano analizom mineralogiczno-petrograficznym. Stwierdzono, że w koncentracie grawitacyjnym złoto tworzy bardzo drobne wzrostki w minerałach arsenowych, natomiast w mułach obecne jest częściowo w postaci flotujących ziaren złotośnych oraz prawdopodobnie głównie w postaci bardzo drobnych ($< 1 \mu\text{m}$), koloidalnych ziarn, uwolnionych w wyniku wietrzenia minerałów arsenowych.

WSTĘP

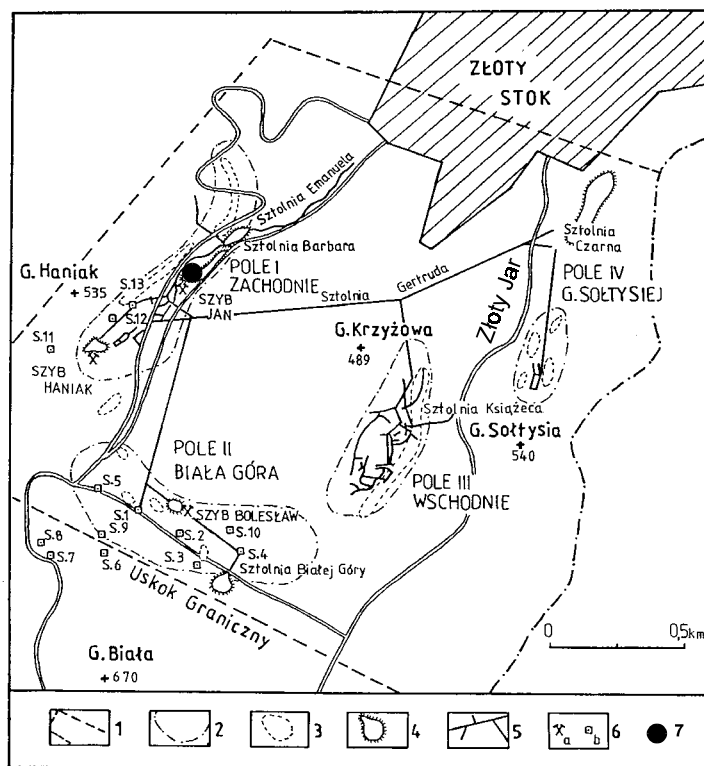
Początki górnictwa i hutnictwa w rejonie Złotego Stoku sięgają X wieku (Schoder 1933). Udokumentowane prace górniczo-hutnicze w tym rejonie trwały z przerwami do 1961 r. Od początku działalności kopalń do XVII wieku celem górnictwa była wyłącznie produkcja złota z rud miejscowych i srebra z rudy dowożonej ze Srebrnej Góry (Heintze 1817, Dziekoński 1972). Począwszy od XVIII wieku gwarectwa w Złotym Stoku były nastawione na eksploatację rudy arsenowej do produkcji arseniku, złoto natomiast stanowiło produkt uboczny działalności hutniczej.

Najwcześniejsze roboty górnicze prowadzono na wschodnich zboczach Góry Haniak (złoża Goldener Esel i Reicher Trost), na wschodnich stokach Góry Krzyżowej (złoża Himmelfahrt), oraz w sztolniach na zboczach Góry Sołtysiej (rys. 1). Po długiej, prawie tysiącletniej działalności górniczo-hutniczej pozostało wiele odpadów górniczych i metalurgicznych, zeskładowanych w pobliżu miejsc wydobycia i przeróbki rud. Są to hałdy przykopalniane i żużle poarsenowe. W ostatnich latach

* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Zakład Przeróbki Kopalini i Odpadów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

** Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii i Dokumentowania Ziół, Pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław.

odżyło zainteresowanie złotem z tego rejonu, a także powstało przypuszczenie, że większość z tych starych odpadów może stanowić potencjalne źródło metali szlachetnych i nieżelaznych. Próba wyjaśnienia tej tezy stała się, między innymi, podstawą podjęcia prezentowanych w tej pracy badań, a także badań opisanych w innych pracach autorów (Łuszczkiewicz 1996, Muszer i Łuszczkiewicz 1997).



Rys. 1. Szkic sytuacyjny złoża Złoty Stok według Bałdysa (1954);

- 1 – granica obszaru górniczego, 2 – zasięg występowania wapieni, 3 – zasięg gniazd rudnych,
 4 – większe hałdy kopalniane, 5 – wyrobiska górnicze (sztolnie, chodniki, upadowe),
 6 – szyby: a) wydobywcze, b) poszukiwawcze, 7 – miejsca pobrania materiału do badań

Celem pracy była ocena składu petrograficzno-mineralogicznego i chemicznego urobku górniczego zgromadzonego na hałdzie największej w rejonie Złotego Stoku, zawierającej odpad z dawnych robót górniczych. Odpad ten jest praktycznie jedynym obecnie dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Zwrócono szczególną uwagę na obecność złota w badanym materiale oraz na technologiczne możliwości jego wzbogacania. Zastosowane metody wzbogacania miały na celu przede wszystkim wydzielenie z badanego materiału takich frakcji, które umożliwiłyby dokonanie oceny form występowania głównych minerałów

kruszcowych w dostępnych obecnie pozostałościach górnictwa złotostockiego. Ocena taka nabiera szczególnej aktualności wobec pojawiającego się ponownego zainteresowania złożem.

Wiadomo, że surowce złotonośne z rejonu złotostockiego, jako powiązane z minerałami arsenowymi, z punktu widzenia ewentualnego odzysku złota, należą do surowców złotonośnych technologicznie najtrudniejszych, tzw. *refractory*. W ostatnich latach tego typu rudy, dzięki opanowaniu nowych metod hydrometalurgicznych, są przedmiotem szerokiego zainteresowania jako ważne źródło złota w świecie (La Brooy et al. 1994, Mining Magazine, 1996). Przedmiotem dużego zainteresowania w świecie są także różne odpady po dawnej przeróbce rud złotonośnych. Niniejsza praca jest próbą powrotu po ponad trzydziestoletniej przerwie do badań technologicznych surowców złotostockich.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały do badań

Próbkę nadawy do badań o masie około 8 Mg pobrano z dużego składowiska stanowiącego odpady górnicze w rejonie zasypanego szybu „Jan” w Złotym Stoku. Urobek ten, pochodzący głównie z dawnych robót udostępniających, zalega w formie

Tabela 1. Wyniki oznaczeń chemicznych w badanym materiale (Łuszczkiewicz 1996)

Składnik	Zawartość,%	Składnik	Zawartość, ppm	Składnik	Zawartość,%	Składnik	Zawartość, ppm
SiO ₂	51,11	Au	1,76	CaO	5,68	Ag	0,4
TiO ₂	0,44	As	16 000	MnO	0,07	Ni	41
Al ₂ O ₂	1,57	Cu	177	Ba	0,19	Co	19
Fe ₂ O ₃	7,88	Pb	80	Strata	5,04	Cr	180
MgO	7,07	Zn	95	prażeni			
				a			

Tabela 2. Skład ziarnowy badanej próbki po jej skruszeniu do uziarnienia -0.3mm

Lp.	Klasa ziarnowa, mm	Wychód		Au	
		γ, %	Σγ, %	zawartość, ppm	uzysk, %
1	+0,2	27,24	0*	n.o.*	–
2	0,1–0,2	16,07	43,31	1,242	45,00
3	0,071–0,1	9,08	52,39	1,026	7,79
4	0,04–0,071	8,88	61,27	1,243	9,23
5	– 0,04	38,73	100,00	1,172	37,97
6	Nadawa z bilansu	100,00		1,195	100,00
7	Nadawa oznacz.			1,186	

*Do oznaczeń Au klasę ziarnową +0,2 dodano do klasy +0,1–0,2.

wałdy na zboczu Góry Haniak (rys. 1) i praktycznie jest on jedynym obecnie dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Próbkę tą pobrano wiosną 1995 z kilku miejsc u podnóża wałdy, wkopując się łopatami na głębokość od 1 do 0,5 m. Materiał ten załadowano do wywrotki i przewieziono do zakładu przerobczego kopalni łupka kwarcytowego w Jegłowej koło Strzelina, gdzie na nitce rozdrabiania składającej się z kruszarki szczękowej, przesiewacza, kruszarki walcowej i kołotoku (młyn chilijski) z pełnym zawrotem, skruszono go do uziarnienia < 2 mm. Skruszony materiał przewieziono do Złotego Stoku, gdzie został zmagazynowany i skąd po pomniejszeniu pobrano średnią próbkę o masie około 150 kg. Próbkę tą przywieziono do Laboratorium Zakładu Przeróbki Kopalni i Odpadów Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu. Z próbki tej, po kolejnym uśrednieniu i skwartowaniu, pobrano 31 kg, które skruszono do uziarnienia –0,3 mm w dezintegratorze prętowo-sitowym, następnie po skwartowaniu pobrano małe próbki analityczne do badań chemicznych oraz do analizy granulometrycznej, resztę zaś materiału poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu i flotacyjnemu. Oznaczenia chemiczne głównych składników w badanej próbce pokazano w tabeli 1. Wyniki analizy granulometrycznej wraz z oznaczeniami złota w klasach ziarnowych zamieszczono w tabeli 2.

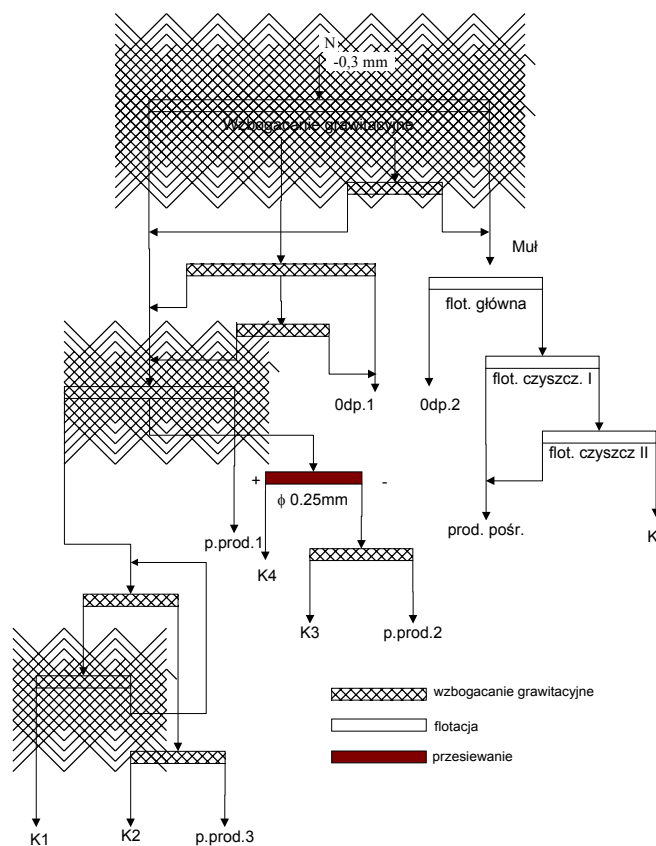
Metodyka badań i aparatura

Rozdrobioną < 0,3 mm nadawę poddano wzbogacaniu metodami grawitacyjną i flotacyjną. Porcję badanej próbki o masie około 30 kg i o składzie ziarnowym jak w tabeli 2, poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym typu Wilfley o powierzchni roboczej 0,7 m², produkcji firmy Denver (UK). W trakcie wzbogacania na stole koncentracyjnym wydzielono koncentrat grawitacyjny oraz produkty pośrednie, natomiast najdrobniejsze ziarna wydzielano jako frakcję mułową. Frakcja ta stanowiła około 34% masy nadawy do wzbogacania i poddano ją w całości flotacji. Użyto do tego celu maszynki flotacyjnej produkcji firmy Denver z wymiennymi wirnikami i komorami o pojemności od 1 do 10 dm³. Jako odczynnik zbierający we flotacji zastosowano butylowy ksantogenian sodu w ilości 100 g/Mg, a odczynnikiem pianotwórczym był α -terpineol, użyty w ilości 50 g/Mg. Taką metodykę flotacji przyjęto jako standardową i nie optymalizowano jej. Szczegółową metodykę wzbogacania opisano w pracy Łuszczkiewicza (1996) oraz na schemacie na rys. 2. Otrzymane produkty wzbogacania poddano analizom chemicznym z oznaczeniem złota oraz badaniom mikroskopowym.

Z próbek nadawy oraz wybranych produktów wzbogacania wykonano preparaty polerowane. Polerowanie przeprowadzono na standardowych podkładach firmy Struers za pomocą odpowiednich past diamentowych o określonej granulacji dla podkładów polerczych. Próbki poddano badaniom mikroskopowym w świetle odbitym za pomocą mikroskopu Opiphot 2-Pol firmy Nikon oraz badaniom w mikroobszarze na mikroskopie skaningowym SEM-515, zaopatrzonym w przystawkę

do analizy widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków. Badania w mikroobszarze przeprowadzono w Instytucie Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu. Zdolność refleksyjną kruszców mierzono za pomocą fotometru Photometer P-101 firmy Nikon. Używano wzorcowej zdolności refleksyjnej SiC-858 firmy Zeiss.

Analizy chemiczne nadawy do badań wykonano w Activation Laboratory w Kanadzie, za pośrednictwem firmy Geoanaliza w Krakowie. Oznaczenia złota w produktach wzbogacania wykonano metodą ICP w Laboratorium Zakładu Doświadczalnego, sp. z o.o. w Lubinie.



Rys. 2. Schemat doświadczeń wzbogacania

Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna badanych materiałów

Materiał z hałdy na stoku Góry Haniak składa się przeważnie z bloczków i okruchów skał towarzyszących głównym ciałom złóżowym w Złotym Stoku. Ich ilość dochodzi do 50% składu materiału badawczego (tabela 3). Pod względem

petrograficznym są to gnejsy haniackie, blastomylonityczne łupki łyszczkowe i kwarcowo-łyszczkowe, amfibolity, łupki amfibolowe i amfibolowo-kwarcowe. Spotykane są także bloczki wapieni krystalicznych i skał mylonitycznych. Skały te zawierają bardzo ubogie okruszcowanie siarczkowo-arsenkowo-tlenkowe (do 2% objętościowych), reprezentowane przez pirotyn, chalkopiryt, piryt, arsenopiryt, ilmenit, magnetyt i hematyt. Oprócz tych bloczków występują okruszcowane skały diopsydowo-oliwinowe, tremolitowe, wapienie krystaliczne, czarne i zielone serpentynity, stanowiące główne typy rud złotostockich. Są to rudy: löllingitowa, löllingitowo-arsenopirytowa, pirytowo-magnetytowa i pirotynowo-arsenopirytowa. Takie właśnie rudy wydobywano ze złoża złotostockiego jako rudy złoto- i arsenonośne. Ilość kruszców w omawianych rudach jest różna i waha się od kilku do 90% objętościowych skały. Charakteryzują się one strukturą nierówno ziarnistą, porfirowatą, rzadko obserwuje się strukturę równoziarnistą. Z reguły są to rudy niejednorodne, masywne, o teksturze kierunkowo-ziarnistej lub bezładnej. Zawierają ilmenit, rutyl, magnetyt, chalkopiryt, pirotyn, sfaleryt, löllingit, arsenopiryt, piryt, platynę rodzimą, wolframiany, bizmut rodzimy, bizmutynit, szelit, złoto rodzime, miedź rodzimą, srebro rodzime, galenę, uraninit, glaukodot, kubanit, markasyt, bornit, kowelin i goethyt (Muszer 1992, 1997). Bloczki skał i rud tkwią w zwietrzelinie, składającej się głównie z gliny, ziemi i fragmentów roślin, które stanowią 40% objętości materiału pobranego z hałdy.

Tabela 3. Analiza makroskopowa składu badanego materiału z hałdy

Składnik	% objętościowe
Bloczki skalne amfibolitów, gnejsów, łupków blastomylonitycznych, itp.	50
Ruda (löllingitowo-arsenopirytowa, arsenopirytowo-pirotynowa, pirytowo-magnetytowa)	10
Materiał wietrzeniowy, glina, ziemia, części roślin	40

Analiza chemiczna omawianej próbki wykazała zawartość 1,760 ppm Au (Geoanaliza, tabela 1) lub 1,186 ppm Au (Zakład Doświadczalny Lubin). Wyniki oznaczeń chemicznych głównych składników w badanej próbce zestawiono w tabeli 1. Jak widać z tej tabeli, zawartość arsenu w próbce wynosi 1,6% i wskazuje, według kryteriów z czasów eksploatacji złoża złotostockiego, że badany materiał stanowi rudę pozabilansową. Ruda bilansowa w tamtych czasach zawierała 4,5% As (Budzyńska 1972).

Omówienie wyników wzbogacania

Jak widać z tabeli 2, złoto jest dość równomiernie rozproszone w poszczególnych klasach ziarnowych badanej próbki i uzysk w nich złota jest zbliżony co do wartości do wychodów tych klas. W tabeli 4 zestawiono bilans wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym badanej próbki według schematu pokazanego na rys. 2. W wyniku wzbogacania uzyskano niewielką ilość koncentratu I (K1), w którym zawartość złota osiągnęła poziom około 34 ppm. Metal ten przeszedł do koncentratu z uzyskiem około 8%. Koncentrat zawierał głównie minerały kruszcowe, które dzięki przyjętej metodyce wydzielono w dość szerokich granicach uziarnienia, od 20 μm w górę. Jak stwierdzono w dalszej części, koncentrat zawierał 82% arsenopiryty i löllingitu. Przy założeniu, że całe złoto obecne w koncentracie K1 jest zawarte tylko w tych w dwóch minerałach, to z przeliczeń wynika, że minerały te zawierają około 40 ppm Au i takiej maksymalnie zawartości można się spodziewać w przypadku wydzielania koncentratu tych minerałów. Zawartość ta jest nieco wyższa od zawartości złota w kruszczach złotostockich podawanej za Quirigiem przez Budzyńską (1972), która wynosi 30–35 ppm.

Kolejne trzy koncentraty wydzielone na stole koncentracyjnym poddano oddzielnie analizom mineralogicznym, które opisano w dalszej części, natomiast do bilansu i dla celów analityki chemicznej połączono je w jeden produkt, nazwany koncentratem II (K2 + K3 + K4) (tabela 4, poz. 2 i rys. 2). Do produktu tego trafiło ponad 16% złota zawartego w nadawie, tzn. w próbce wyjściowej. Koncentrat ten zmieszany z koncentratem I (K1) zawiera około 23 ppm Au przy uzysku złota wynoszącym 24%.

Tabela 4. Wyniki wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym badanej próbki rozdrobnionej do uziarnienia < 0,3 mm

Lp.	Produkt	γ , %	$\Sigma\gamma$, %	Au, ppm	β_{Au} , ppm	ϵ_{Au} , %	$\Sigma\epsilon_{\text{Au}}$, %
1	Koncentrat I (K1)	0,27	0,27	33,830	33,830	7,72	7,72
2	Koncentrat II (K2 + K3 + K4)	0,94	1,21	20,460	23,435	16,31	24,03
3	P. prod. (2 + 3)	0,35	1,56	1,817	18,595	0,54	24,57
4	P. prod. 1	49,98	51,54	0,743	1,284	31,39	55,96
5	Odpad 1	14,64	66,18	0,887	1,197	10,98	66,93
6	Muł	33,82	100,00	1,157*	1,183	33,07	100,00
7	Nadawa z bilansu	100,00		1,183		100,00	
8	Nadawa oznaczona			1,186			

γ , $\Sigma\gamma$ – wychód i wychód kumulowany produktów, β_{Au} – zawartość kumulowana złota w produktach.

ϵ_{Au} , $\Sigma\epsilon_{\text{Au}}$ – uzysk i uzysk kumulowany złota w produktach.

* zawartość Au została wyliczona z bilansu w tabeli 6.

Jak widać z tabeli 4, większość metalu trafiła do półproduktów i produktów odpadowych. Ponad 40% złota trafiło do produktu nazwanego odpadem 1 i półproduktów, w których minerały kruszcowe, jak to będzie dalej pokazane, zawarte były głównie w postaci rozproszonej w gruboziarnistych okruchach skalnych. Znaczną część produktów wzbogacania grawitacyjnego stanowiły muły, które nie ulegały wzbogacaniu na stole koncentracyjnym z powodu zbyt drobnego ich uziarnienia. Jak widać z tabeli 4, do produktu mułowego przeszło około 33% złota zawartego w nadawie. W mułach tych spodziewano się obecności drobnoziarnistych minerałów kruszczowych, możliwych do wydzielenia drogą flotacji. W związku z tym materiał ten w całości poddano flotacji za pomocą izobutyłowego ksantogianu sodu jako zbieracza oraz α -terpineolu jako spieniacza. Flotację tą wykonano bez optymalizacji warunków, według standardowej metodyki stosowanej dla rud siarczkowych i złotonośnych w praktyce laboratoryjnej zarówno przez autorów, jak i innych, np. Svaminathana et al. (1992). Bilans flotacji zestawiono w tabeli 5. Jak widać z tej tabeli, z frakcji mulistej zawierającej 1,157 ppm złota w wyniku wzbogacania flotacyjnego udało się wydzielić ubogi koncentrat złotonośny, zawierający około 18 ppm Au przy uzysku złota w koncentracie wynoszącym 5,5%. Nie wyjaśniono jednoznacznie, dlaczego uzysk jest tak niski, gdyż analizy mikroskopowe nadawy do flotacji oraz produktów okazały się trudne ze względu na bardzo drobne uziarnienie. Mimo braku możliwości oceny ilościowej, w mułach tych niewątpliwie stwierdzono obecność wolnych ziaren złota o rozmiarach 0,5–1 μ m. Niski uzysk złota w koncentracie flotacyjnym świadczy o złej flotowalności złota, która prawdopodobnie jest wynikiem jego bardzo drobnego uziarnienia (poniżej 1 μ m).

Tabela 5. Wyniki flotacji mułów ze wzbogacania grawitacyjnego (poz. 6, tabela 4).

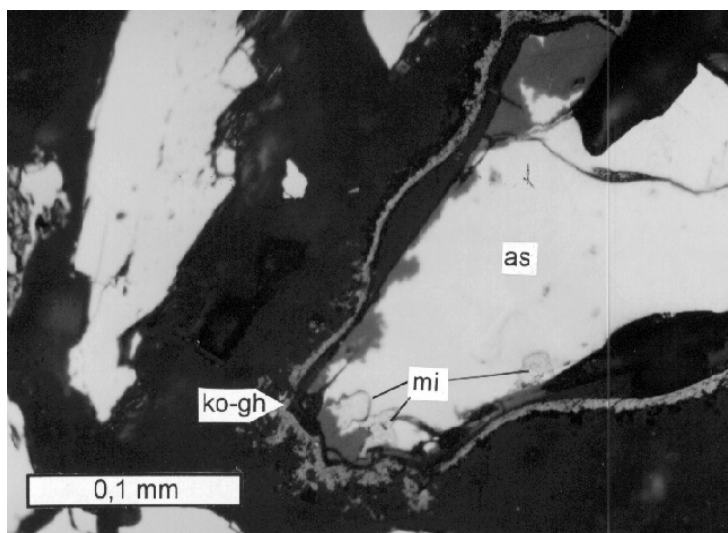
L.p.	Produkt	γ , %	$\Sigma\gamma$, %	Au, ppm	β_{Au} , ppm	ϵ_{Au} , %	$\Sigma\epsilon_{Au}$, %
1	Koncentrat	0,350	0,35	18,226	18,226	5,51	5,51
2	Prod. pośr.	8,623	8,97	1,402	2,058	10,45	15,96
3	Odp.	91,027	100,00	1,068	1,157	84,04	100,00
4	Nadawa z bilansu	100,000		1,157		100,00	

Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna produktów wzbogacania

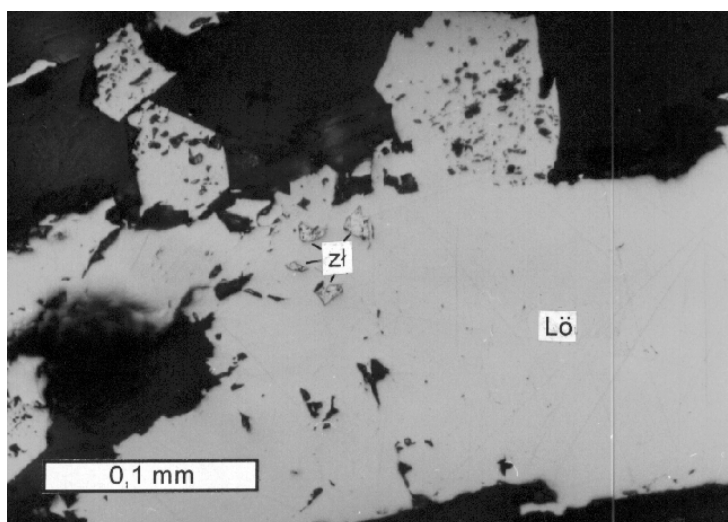
Wszystkie produkty wydzielone we wzbogacaniu grawitacyjnym badanej próbki różnią się znacznie od siebie zarówno zawartością kruszców jak i ilością okruchów

skalnych i minerałów skałotwórczych. Widoczna jest wyraźna różnica w ilości wolnych ziaren kruszców i ziaren zrosniętych z minerałami płonymi.

Koncentrat grawitacyjny K1 składa się z 60% z löllingitu i 22% arsenopirytu. Pozostałe kruszce stanowią 8% obj. omawianego koncentratu (tabela 6). Są to magnetyt, pirotyt, piryt, chalkopiryt, miedź rodzima, złoto rodzime, kowelin, bornit i goetyt. Średnice poszczególnych ziaren kruszców wahają się od 20 do 180 μm . Minerale płone stanowią około 10% wszystkich ziaren. Ziarna löllingitu i arsenopirytu nie są zrosnięte z innymi kruszcami. W kruszczach tych częste są wrostki tremolitowo-aktynolitowe. Piryt poprzerastany jest zarówno magnetytem, jak i chalkopirytem. Oprócz wspomnianych minerałów w koncentracie występują ziarna miedzi rodzimej otoczonej obwódkami kowelinowo-bornitowymi (rys. 3). Miedź rodzima zawiera domieszki Ag i Au do 1% wag.. Złoto rodzime występuje w postaci drobnych wrostków o średnicy od 1 do 33 μm w löllingicie (rys. 4) lub zrostów z arsenopirytem. Złoto to zawiera domieszki Ag do 16% oraz Cu do 11% wag.



Rys. 3. Zrosty miedzi rodzimej z arsenopirytem otoczone obwódką kowelinowo-goethytową



Rys. 4. Wrostki złota rodzimego w löllingicie

Produkt K2 jest wyraźnie grubiej uziarniony od K1. Wielkość ziaren kruszców waha się od 5 μm do 1,0 mm. Największe ziarna tworzą magnetyt i löllingit (do 1,0 mm średnicy). W produkcie tym dominują ziarna löllingitowe i arsenopirytowe. Stanowią one 60% wszystkich ziaren produktu K2 (tabela 6). Większość dużych ziaren löllingitu i arsenopirytu zawiera automorficzne wrostki tremolitowe i aktynolitowe.

Tabela 6. Procentowa zawartość ziaren w produktach wzbogacania grawitacyjnego (rys. 2, tabela 4)

Składnik	Produkty wzbogacania grawitacyjnego					
	K1	K2	K3	K4	Odp.1	P. prod. (1 + 2 + 3)
Minerały skałotwórcze	10	24,5	26,1	52,0	95,7	97,0
Löllingit, arsenopiryt	82	60,1	44,6	23,0	1,5	1,4
Magnetyt	3,0	9,2	14,0	6,7	1,0	0,4
Piryt	2,3	3,2	4,0	4,2	0,3	–
Chalkopiryt	1,0	0,7	0,3	0,9	–	–
Pirotyn	0,1	–	1,5	1,5	–	–
Goethyt	1,0	2,3	9,0	11,1	1,5	1,2
Hematyt	–	0,1	0,2	0,6	–	–
Kowelin	0,1	–	0,3	–	–	–
Miedź rodzima	0,2	–	–	–	–	–
Złoto rodzime	0,2	–	–	–	–	–
Bornit	0,1	–	–	–	–	–

Obserwuje się także dużą ilość ziaren magnetytowych i pirytowych oraz fragmentów skał i większych ziaren minerałów skałotwórczych (tabela 6). W produkcie tym obecne są duże ziarna goethytu powstałego w wyniku rozkładu siarczków i arsenków żelaza. Piryt najczęściej tworzy zrosty i przerosty z magnetytem lub chalkopirytem. Ziarna pirotynowe z reguły poprzierastane są minerałami skałotwórczymi z grupy amfiboli. Ogólna ilość zrostów kruszców z fragmentami skał lub minerałów skałotwórczych wynosi 22% obj.

W produkcie K3 rośnie, w stosunku do poprzednio opisanych, ilość ziaren skałotwórczych (26,1%), a maleje ilość minerałów arsenowych (tabela 6). Wzrasta także zawartość ziaren magnetytowych (14%) oraz minerałów wtórnych, tj. goethytu (9%) i kowelinu (0,3%). Wielkość ziaren w tym produkcie jest zmienna od średnicy 10 do 250 μm . Magnetyt występuje w formie wolnych ziaren oraz w przerostach z pirytem. Spotykane są w nim drobne odmieszania ilmenitu. Większe ziarna magnetytu wykazują martytyzację postępującą od brzegów ziaren. Ziarna löllingitu i arsenopiryty są poprzierastane minerałami serpentynowymi i amfibolami. Ilość przerostów i zrostów dochodzi do 14% wszystkich ziaren kruszców. Chalkopiryt w opisywanym produkcie poprzierastany jest arsenopirytem lub pirytem.

Produkt K4 różni się od pozostałych obecnością dużej ilości fragmentów skał serpentynitowych i cyrkonu, w sumie do 52% objętościowych. W produkcie tym występuje znacznie mniej löllingitu i arsenopiryty (27,9%) niż w pozostałych dotychczas omawianych, a wzrasta do około 11% ilość ziaren goethytu. Większość fragmentów skał i minerałów płonych zawiera wrostki i zrosty z kruszcami. Rozmiar ziaren w tym produkcie waha się od 30 do 400 μm . Najczęściej spotykanymi zrostami są: piryt z magnetytem, pirotyn z pirytem, piryt z chalkopirytem i pirotynem oraz arsenopiryt z chalkopirytem. W omawianym produkcie obecne są liczne ziarna goethytowe z relikami löllingitu i arsenopiryty oraz ziarna zpirytyzowanego pirotynu. Magnetyt jako jedyny z kruszców występuje w formie wolnych ziaren, często zmartytyzowanych.

Skład mineralogiczny poszczególnych produktów pośrednich (P. prod. 1, 2 i 3, rys. 2 i tabela 4) oceniono oddzielnie, natomiast w w ostatniej kolumnie tabeli 6 zamieszczono zsumowane zawartości (średnie ważone) składników. Z obserwacji wynika, że zarówno w produktach pośrednich, jak i odpadzie (Odp. 1) główną masę, tzn.

95–97% stanowią minerały płone, a obecne w nich niewielkie ilości minerałów kruszcowych znajduje się niemal wyłącznie w postaci wrostków lub zrostów z minerałami skałotwórczymi. Rozmiary ziaren tych wrostków można szacować na około 1–10 μm . Ponieważ w opisywanych produktach pośrednich i odpadach znajduje się około 40% złota ze wzbogacanej nadawy i można przypuszczać, że całe to złoto jest zawarte w minerałach kruszcowych, jest oczywiste, że produkty te należałyby poddać domielaniu, aby uwolnić i wydzielić zawarte w nich złotonośne minerały kruszcowe. Podobne stwierdzenie nasuwa się na podstawie obserwacji opisanych

wcześniej produktów K2, K3 i K4, w których ilość kruszców zamkniętych w zrostach waha się w granicach od około 14 do 30% całkowitej ilości kruszców.

PODSUMOWANIE

Wykonane badania petrograficzno-mineralogiczne i chemiczne urobku z dawnej działalności górniczej związanej z eksploatacją złoża złotostockiego wskazują na obecność w nich interesujących ekonomicznie zawartości złota. Podstawą do takiego stwierdzenia jest przede wszystkim fakt łatwego dostępu do tych surowców – są one zeskładowane na powierzchni i w łatwo dostępnym terenie oraz zawartość złota w granicach 1–2 ppm. Tego typu odpady w świecie są przedmiotem dużego zainteresowania jako przemysłowe źródło złota. Obecność złota w badanym materiale, niewątpliwie reprezentującym skały złoża złotostockiego, pochodzącym z największej hałdy, położonej w dolinie górniczej na zboczach Góry Haniak, zasługuje na szczególną uwagę. Pojawiające się bowiem zainteresowanie złożem ukierunkowane będzie wyłącznie na ten metal. Badania technologiczne tego materiału stworzą podstawy do opracowania technologii wykorzystania surowca rzeczywistego z chwilą udostępnienia właściwego złoża.

W badanym materiale we wszystkich jego klasach ziarnowych stwierdzono prawie jednakowe zawartości złota. Stwierdzono obecność złota w postaci wprysnięć, głównie w minerałach arsenowych. W drobnych klasach ziarnowych obserwowano także obecność bardzo drobnych ($< 1 \mu\text{m}$), jak i większych, do $30 \mu\text{m}$, wolnych ziaren złota, co może świadczyć o tym, że w hałdzie prawdopodobnie zaszły naturalne procesy uwolnienia złota. Procesy te uwolniły zarówno ziarna złota rodzimego obecnego w rudach w postaci wrostków, jak i zapewne – w wyniku utlenienia arsenków żelaza

– doprowadziły do uwolnienia złota tkwiącego w sieci krystalicznej kruszców.

Zastosowane fizyczne metody koncentrowania minerałów kruszczowych (wzbogacanie grawitacyjne i flotacyjne) wskazują, że minerały te mogą zawierać maksymalnie około 40 ppm Au oraz, że złoto obecne w najdrobniejszych klasach ziarnowych w niewielkim stopniu jest odzyskiwalne nawet przez flotację – metodę, jak wiadomo, przeznaczoną do rozdziału ziaren drobnych. Można to zapewne wytłumaczyć znanym faktem, że ziarna o rozmiarach mniejszych od $10\text{--}5 \mu\text{m}$ znajdują się poza zakresem stosowalności tej metody. Analizy mineralogiczne sugerują także, że aby uwolnić minerały złotonośne w badanym surowcu, należałoby zmielić go do uziarnienia poniżej $0,071 \text{ mm}$.

Zastosowane w pracy metody miały na celu przede wszystkim wydzielenie z badanego materiału frakcji rud wzbogaconych w minerały użyteczne, umożliwiające dokładniejsze zbadanie tych minerałów. Otrzymane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszych badań technologicznych zarówno materiałów odpadowych z rejonu Złotego Stoku, zwłaszcza materiału zgromadzonego na tamtejszej największej hałdzie,

jak i właściwego materiału, wydobytego w trakcie przyszyłych badań rozpoznawczych złoże.

LITERATURA

- BALDYS L., 1954, *Dokumentacja geologiczna rudy arsenowej i złota w Złotym Stoku*, Mat. Archiwalne. Złoty Stok.
- LA BROOY S.R., LINGE H.G., WALKER G.S., 1994, *Review of gold extraction from ores*, Minerals Engineering, 7, No.10, 1213–1241.
- BUDZYŃSKA H., 1971, *Mineralogia złoże arsenowego w Złotym Stoku*, Archiwum Mineralogiczne, PAN, 29, 1 i 2, 29–75.
- BUDZYŃSKA H., 1972, *Historia odkrycia i eksploatacji rud arsenu w Złotym Stoku*, Przegląd Geologiczny, Nr 6, 282–269.
- DZIEKOŃSKI T., 1972, *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX wieku*, Wyd. PAN. Wrocław–Warszawa.
- HEINTZE C., 1817, *Sammlung von Nachrichten über die Königliche freie Bergstadt Reichenstein*, Wrocław.
- KOWALSKI W.M., 1969, *Minerały kruszczowe ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Prace Mineralogiczne, 16, 23–36.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1996, *Badania możliwości pozyskiwania cennych składników polimetalicznych z rejonu Złotego Stoku*, Raport Nr I-11/S-55/96, Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa. Mining Magazine 1996, 174, No.4, April, 231–234, *Refractory gold technology*
- MUSZER A., 1992, *Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Archiwum Mineralogiczne, 48, 81–99.
- MUSZER A., 1997, *Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej*, Acta Univ. Vratisl. Prace Geol. Miner. (w druku).
- MUSZER A., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1997, *Wstępne wyniki wzbogacania odpadów górniczo-hutniczych z okolic Złotego Stoku*: [w:] *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych, geneza, występowanie, perspektywy*, Wydawnictwa Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, 34–41.
- SCHODER A., 1933, *Geschichtliches zur Tausendjahrfeier. 1000. Jahre Bergbau, Reichenstein*.
- SWAMINATHAN C., PYKE P., JOHNSTON R.F., 1992, *Reagent trends in the gold extraction industry*, Minerals Engineering, 6, No. 1, 1–16.

Łuszczkiewicz A., Muszer A., Gold in mine wastes from Złoty Stok region (SW Poland). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 197–209 (in Polish)

The Złoty Stok gold mines, until their closure in 1962, were among oldest in Europe. The gold mining industry operating in the region through the last ten centuries left many heaps of mine and foundry wastes behind. Mineralogical and chemical compositions of arsenic ore sample taken from the biggest in Złoty Stok area heap of mine waste, were investigated. The mine waste assaying 1.2–1.7ppm Au was subjected to gravity separation and the slurry from gravity separation was directed to flotation tests. The gravity and flotation concentrates contained 34 and 18ppm of gold, respectively, were obtained. It was determined that maximum content of gold in the arsenic minerals concentrate cannot be greater than 40 ppm. The results of these experiments revealed that a part of gold in the heap material is disseminated in arsenic minerals and the remaining part of gold is liberated as a result of weathering. Certain amount of gold is probably liberated from arsenic minerals lattice forming very fine particles which are too small for successful flotation.

J.D. MILLER^{*}, J. HUPKA^{**}, D. HALBE^{*}, J. NALASKOWSKI^{**}, N. LIU^{*}

RECOVERY OF FOSSIL RESIN FROM COAL FINES

Processing technology for fossil resin recovery from the Wasatch Plateau coal deposits (Utah, USA) is described. It was found during traditional materials handling of the run-of-mine coal that the fossil resin tends to concentrate in coal fines fraction. The influence of frother type, pulp concentration and pH on concentrate grade and recovery was examined during flotation of $< 650 \mu\text{m}$ (–28 mesh) and $< 150 \mu\text{m}$ (–100 mesh) coal fractions. The resin was extracted from the wet flotation concentrate using a heptane-in-water emulsion. The extraction rate and resin recovery were improved when the emulsion was stabilized with surfactants. The surfactant type (anionic, cationic and nonionic) had minimal influence on the extraction performance.

COAL FOSSIL RESIN OCCURRENCE AND PROPERTIES

Many bituminous coals around the world contain considerable quantities of coal-derived fossil resin. Some seams of the Wasatch Plateau coal field in Utah, USA, contain as much as 5% resin (Miller and Ye 1989). Because macroscopic fossil resin is friable, it tends to concentrate into the fines during coal handling, and the $< 650 \mu\text{m}$ (–28 mesh) coal stream in coal preparation plant can contain more than 10% resin.

The chemical nature of resin is rather complex but thermogravimetric and spectrometric analyzes suggest that the fossil resins from the Wasatch Plateau contain mainly polymerized sesquiterpenoids (Crelling et al. 1987), see Fig. 1. All terpenoids contain some level of unsaturated carbon bonds and carbonyl or carboxylic groups, but the aromaticity of the Wasatch Plateau resin is rather low, only 0.06 as determined by NMR (Yu et al. 1991).

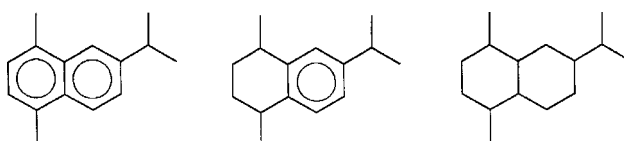


Fig.1. Sesquiterpenes present in the Wasatch Plateau resin

^{*} Department of Metallurgical Engineering University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA.

^{**} Department of Chemical Technology, Technical University of Gdańsk, 80-952 Gdańsk, Poland.

Macroscopic fossil resin is a friable solid with colors changing from yellow to dark brown and a melting point in the range of 140–178 °C. The density of resin is about 1.036 g/cm³. The solubility of resin in aromatic and aliphatic hydrocarbon solvents is excellent (Yu et al. 1992).

Due to unique physicochemical properties, fossil resin can compete in the market with synthetic resin and is a desirable resource for use in many different chemical industries. The main market is the printing ink industry, where fossil resin is a valued additive especially in offset ink compositions, and has particular advantage in high speed printing technologies. Other possibilities of resin utilization are adhesives, rubber, paint, coatings and thermoplastic industries (Irwin 1990).

Fossil resin has been recovered on a small scale from the Wasatch Plateau coal field since 1929 by gravity or flotation. Commercial technology has not yet been developed and the valuable resin is being burned for electric power generation. Purified resin has a market value of \$2 per kg. Assuming only 2% recoverable resin content in coal, the Wasatch Plateau coal field is worth more for its resin content than for its fuel value.

In this regard, the possibilities of fossil resin recovery have been intensely investigated in the last two decades and several new flotation techniques were developed (Laros and Pick 1983, Arabidze et al. 1980, Miller and Ye 1988, Miller et al. 1990, Miller et al. 1992). The flotation concentrates contain about 60% resin and have to be refined by solvent extraction. The market value of the refined resin depends up on its color. Light colored resin has a higher market value than dark resin. The color shade depends on the solvent type and extraction conditions (Yu et al. 1991). The most appropriate solvents are aliphatic hydrocarbons. Until recently the flotation concentrate containing at least 25% water, was dried prior solvent extraction. In the present paper fossil resin was beneficiated by flotation and the wet concentrate was refined by solvent extraction without drying.

ANALYSIS OF FINE COAL FEED

In this study < 650 µm (–28 mesh) and < 150 µm (–100 mesh) coal fines, obtained from the Cyprus Plateau Coal Preparation Plant, were used as the source of resin. After pulverization each coal sample was analyzed for resin content (heptane soluble by Soxhlet extraction) and ash content. The results are compared in Table 1 with the composition of the < 15 cm (–6 inch) run-of-mine coal.

The data in Table 1 confirm previous observations that finer coal size fractions contain more fossil resin and only slightly more ash. The concentration ratio for resin, compared to the < 15 cm (–6 inch) coal, equals 3 for the < 650 µm (–28 mesh) fines, and almost 4.5 for the < 150 µm (–100 mesh) slimes.

Table 1. Results of feed analysis

Coal Sample	Content [% wt]	
	Resin	Ash
15 cm (6 inch)	2.27	19.81
650 μm (28 mesh)	7.19	20.49
150 μm (100 mesh)	10.04	25.34

FLOTATION OF RESIN

The fossil resin was separated from the $< 650 \mu\text{m}$ (-28 mesh) and $< 150 \mu\text{m}$ (-100 mesh) coal fines by conventional flotation in a 2-liter cell using a Denver-type flotation machine. The same flotation conditions were used in all experiments:

- pH was controlled by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition (up to 2 kg/ton),
- 2 min conditioning time after lime addition,
- 7 min flotation time,
- rotor speed 950 rpm,
- air flow rate $4 \text{ dm}^3/\text{min}$,
- flotation temperature $20 \text{ }^\circ\text{C}$,
- no collector.

The flotation efficiency was evaluated in terms of the concentrate grade, the resin recovery to the concentrate, and the flotation yield. Methyl *iso*-butylcarbinol (MIBC), Aldrich Chemical Company Inc., *iso*-amyl alcohol (AAI), Mallinckrodt Chemical Works, and three commercial frothers were examined. The influence of pulp pH, pulp concentration and frother type on the resin recovery and the resin content in the concentrate are presented in Figs. 2–7.

The data in Figs. 2 and 3 reveal that the pulp pH clearly influences the flotation performance. The concentrate grade increased twice when the pH was raised from 9.5 to 11.5. However, the resin recovery drops insignificantly. At lower pH the hydrophobicity of resin and coal particles does not differ, therefore, both resin and coal particles float together. In a more alkaline environment coal particles become more hydrophilic and remain in the slurry, while resin particles retain a high level of hydrophobicity and report to the concentrate.

Considering the impact of the solids content in the flotation cell, the process efficiency decreases in some degree when pulp density exceeds 10% by weight, regardless of the size fraction, see Figs. 4 and 5.

The influence of frother dosage on the concentrate grade and on the resin recovery is shown in Figs. 6 and 7. For increased frother addition the flotation selectivity decreased and the resin content in the concentrate was reduced, which might be

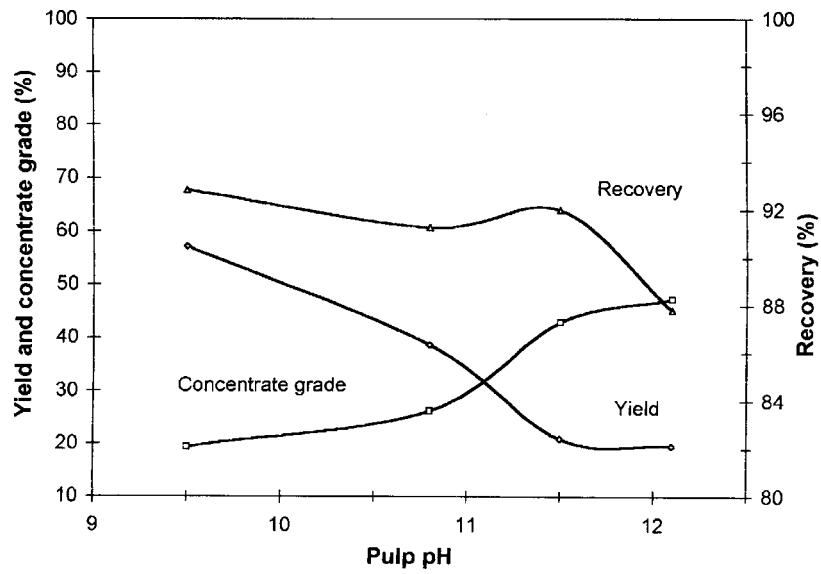


Fig. 2. Flotation results vs. pulp pH. Feed < 150 μm (-100 mesh), pulp concentration 10%, MIBC 450 g/t, flotation time 7 min

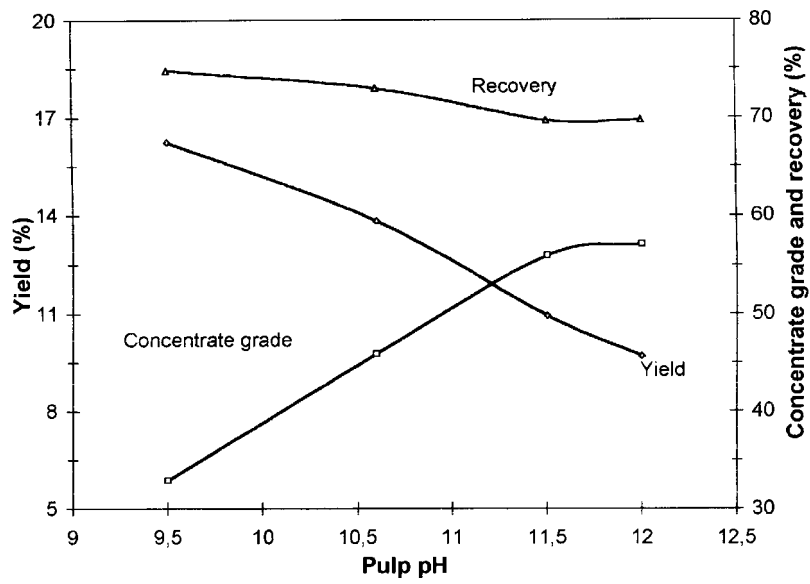


Fig. 3. Flotation results vs. pulp pH. Feed < 650 μm (-28 mesh), pulp concentration 15%, MIBC 450 g/t, flotation time 7 min

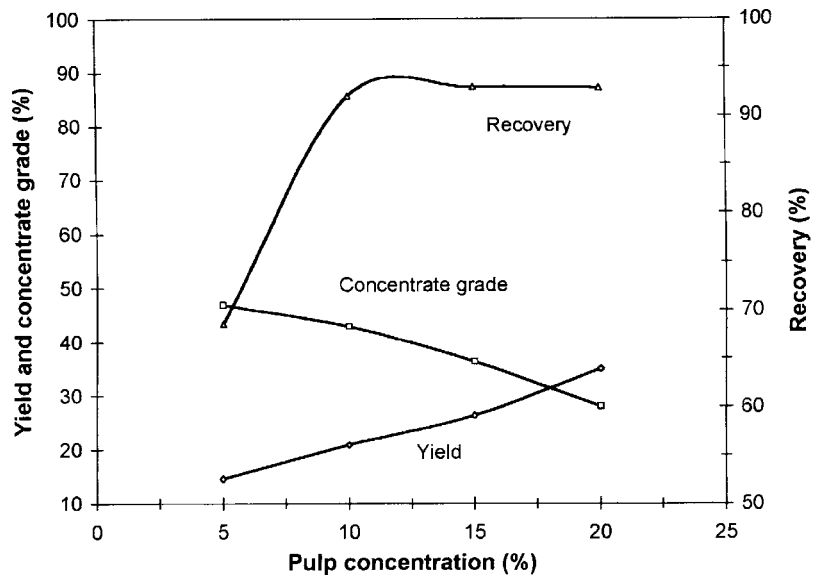


Fig. 4. Flotation results vs. pulp concentration. Feed <math>< 150 \mu\text{m}</math> (-100 mesh), pulp pH 11.5, MIBC 450 g/t, flotation time 7 min

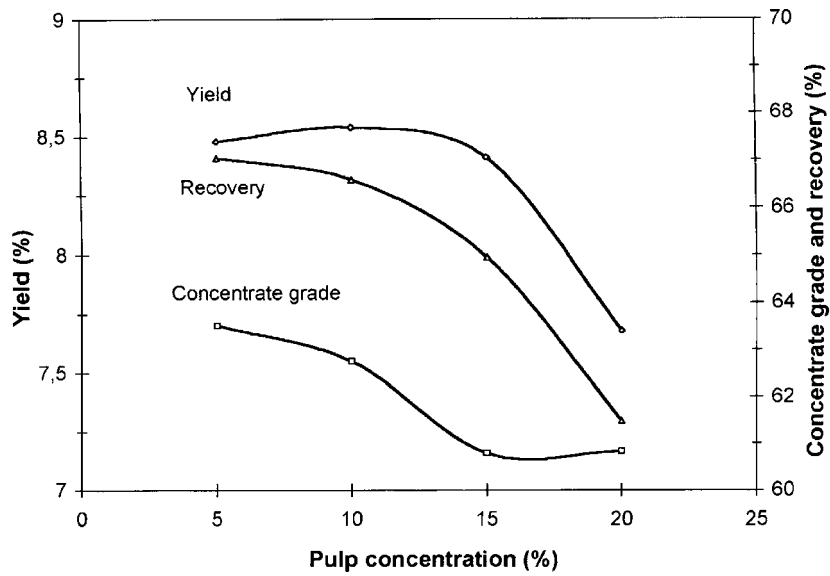


Fig. 5. Flotation results vs. pulp concentration. Feed <math>< 650 \mu\text{m}</math> (-28 mesh), pulp pH 11.7, MIBC 500 g/t, flotation time 7 min

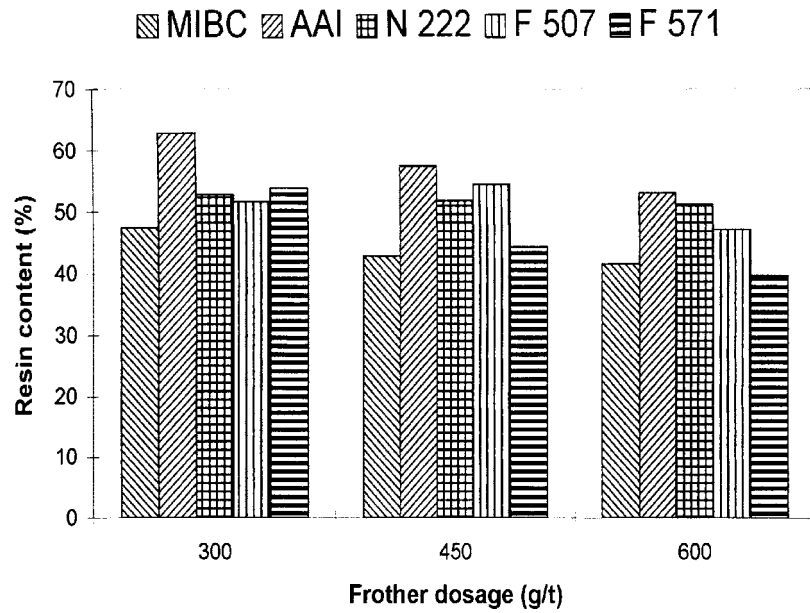


Fig. 6. The resin content of resin concentrate vs. frother type.
Feed <math>< 150 \mu\text{m}</math> (-100 mesh), pulp pH 11.7, pulp conc. 10%, flotation time 7 min

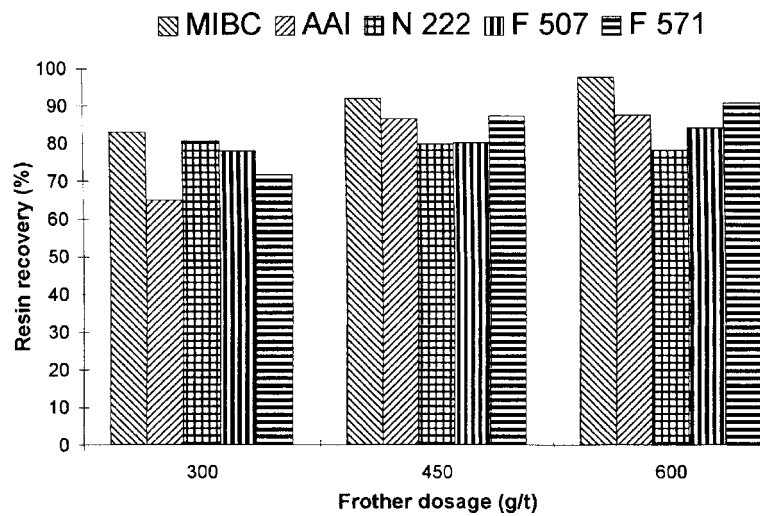


Fig. 7. The resin recovery from resin concentrate vs. frother type.
Feed <math>< 150 \mu\text{m}</math> (-100 mesh), pulp pH 11.7, pulp conc. 10%, flotation time 7 min

caused by increased frother adsorption on the coal particles. For each level of frother concentration the AAI showed the best performance. The resin recovery increased

with increasing frother dosage due to froth stabilization and because of perhaps frother adsorption on coal and resin particles. The best recovery was obtained when MIBC was used as the frother, for both minus 28 and minus 100 mesh samples.

SOLVENT EXTRACTION

The resin concentrate derived from the $< 150 \mu\text{m}$ (-100 mesh) sample, with MIBC as the frother, was used for solvent extraction experiments. The fresh concentrate was dewatered by filtration and analyzed for heptane-soluble resin and for residual water. The composition of the concentrate was 49% resin, 26% water, and 25% coal with ash. Batch extraction of wet resin concentrate was examined using a 1:1 by volume heptane-in-water emulsion. Three types of surfactants at a concentration of 40 mg/dm^3 were used to stabilize the emulsion:

- dodecylamine hydrochloride (DAC), Aldrich Chemical Company, Inc.,
- lauryl sulfate, sodium salt (SDS), Aldrich Chemical Company, Inc.,
- fatty alcohol $\text{C}_9\text{--C}_{11}$ oxyethylenated – 6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ groups, (Rhodasurf 91–6), Rhone-Poulenc.

The emulsions were prepared in an UltraTurrax type homogenizer and immediately added to a 30% by weight aqueous suspension of resin concentrate. The extraction was carried out at 20°C in a 2 dm^3 vessel equipped with stirrer. Stirrer revolutions were maintained constant at 300 rpm. Gentle stirring is crucial to prevent formation of stubborn multiple emulsions in the system. The slurry/emulsion volumetric ratio was 1:5. During extraction 12 ml samples were withdrawn for centrifugation and the resin content of the organic phase was determined after heptane evaporation. The kinetic results of the extraction experiments are presented in Fig. 8 as the percent of recoverable resin extracted from the concentrate.

The data in Fig. 8 makes it evident that the kinetics of extraction and the resin recovery were improved when surfactants were used to stabilize the heptane-in-water emulsion. Stabilization of the emulsion apparently prevented coalescence of small droplets which resulted in more effective collisions, and finally secured a greater dissolution rate for the resin particles. Hardly any influence of the surfactant type on the process efficiency was noted. The cationic surfactant – dodecylamine hydrochloride – caused the least improvement, while the nonionic surfactant – Rhodasurf – the best. Both resin and coal particles have a negative zeta potential over a wide range of pH values. Also heptane droplets exhibit a negative zeta potential and are hydrophobic similar to the solid particles. Thus physicochemical similarities of these three surfaces suggest similar adsorption potential for each surfactants. The presence of ionic surfactants at heptane and resin surfaces may lead to increased electrostatic repulsion between the particles and hinder extraction. The nonionic surfactant would not directly influence the surface charge at the particles and did not retard the resin particle–heptane droplet coalescence.

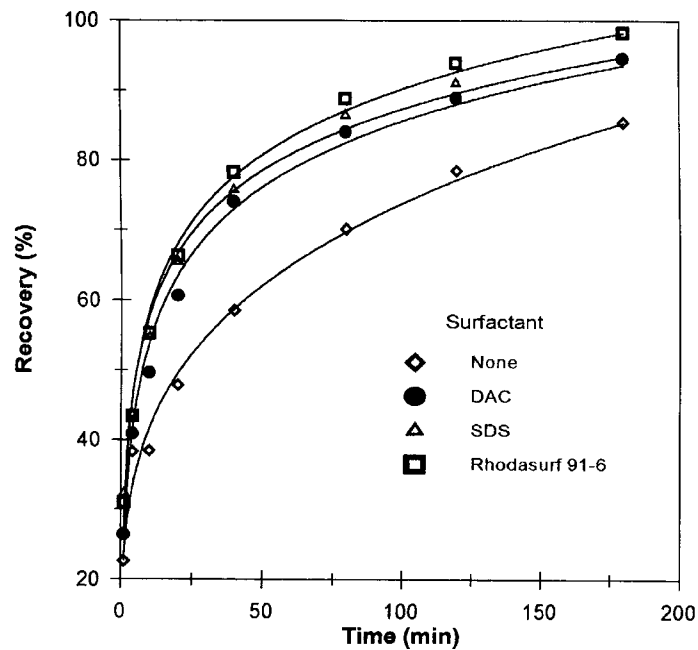


Fig. 8. Kinetics of heptane/water resin extraction without and in the presence of surfactants

CONCLUSIONS

- During traditional materials handling of the run-of-mine coal finer coal size fractions contain more fossil resin than coarser ones. Efficient flotation can be expected for fossil resin recovery from coal fines when an appropriate frother is used under alkaline conditions.

- The kinetics of resin extraction with a heptane-in-water emulsion was improved when the emulsion was stabilized with surfactants. The surfactant type (cationic, anionic, nonionic) had a much smaller impact on the extraction efficiency than might be expected. The resin recovery reached almost 100% after 3 hours of extraction in the laboratory system using the nonionic Rhodasurf 91-6 surfactant as an emulsifier.

This research was supported by the State of Utah and the Technical University of Gdańsk, Grant BW 011701-050.

REFERENCES

- ARABIDZE D. et al., 1980, USSR Patent 716, 609.
 IRWIN P.G., 1990, *Synthetic resins: the challenge to fossil resins*, Proceedings of 1990 SME Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, USA.

- LAROS T.J., PICK R.D., 1983, US Patent 4, 377, 473.
- MILLER J.D., YE Y., 1989, *Selective flotation of fossil resin from Wasatch Plateau high-volatile bituminous coal*, Minerals & Metallurgical Processing, 87.
- MILLER J.D., YE Y., 1988, US Patent 4, 724, 071.
- MILLER J.D., YE Y., YU Q., 1990, US Patent 4, 904, 373
- MILLER J.D., YE Y., YU Q., 1992, US Patent 5, 318, 185.
- YU Q., BUKKA K., YE Y., MILLER J.D., 1991, *Characterization of resin types from the Hiawatha Seam of the Wasatch Plateau coal field*, Fuel Processing Technology, 28, 105
- YU Q., BUKKA K., YE Y., MILLER J.D., 1993, *A study of hexane/toluene extraction of fossil resin types from Utah Wasatch Plateau coal*, Fuel, 73 (8), 1083.

Miller J.D., Hupka J., Halbe D., Nalaskowski J., Liu N., Odzysk żywicy kopalnej ze szlamów węglowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 211–219 (w jęz. angielskim)

W pracy przedstawiono możliwość odzysku kopalnej żywicy z węgla ze złóż Wasatch Plateau, Utah, USA. Stwierdzono, że żywica ulega koncentracji w odpadowej, drobnoziarnistej frakcji węgla. Przeprowadzono próby flotacji frakcji węgla o wymiarach ziaren $< 650 \mu\text{m}$ (–28 mesh) i $< 150 \mu\text{m}$ (–100 mesh). Zbadano wpływ rodzaju speniacza, stężenia substancji stałej i pH na stopień odzysku i zawartość żywicy w koncentracie flotacyjnym. Stwierdzono najlepszy odzysk przy użyciu metylo *iso*-butylocarbinolu (MIBC) jako speniacza, natomiast największe stężenie żywicy w koncentracie dla alkoholu *iso*-amyłowego (AAI) jako speniacza.

Przeprowadzono próby ekstrakcji żywicy z wilgotnego koncentratu przy użyciu emulsji heptan/woda. Wyznaczono kinetykę ekstrakcji. Stwierdzono dodatni wpływ stabilizacji emulsji przez surfaktanty na szybkość ekstrakcji i stopień odzysku żywicy z koncentratu. Zbadano wpływ surfaktantów: anionowego, kationowego i niejonowego, i stwierdzono minimalny wpływ rodzaju surfaktantu na proces ekstrakcji.

M. NIEWIADOMSKI*, J. HUPKA*, R. BOKOTKO*, J.D. MILLER**

FLOTATION OF FINE COKE PARTICLES FROM FLY ASH

Fine coke particles were separated from fly ash in a laboratory flotation cell. Almost 90% of particles by number were below 10 μm and one third of them was less than 2 μm . Fly ash was sampled directly from a surge bin in a power plant and from a refuse dump area. Kerosene and Diesel oil were compared as collectors, and MIBC and polyglycol – based agents – were used as frothers. The best separation coefficient of 0.8 was obtained for 18 kg/t of Diesel oil and 9 kg/t of commercial frother based on polyglycol.

LITERATURE REVIEW

Fly ash from hard coal combustion can contain 20% or even more combustible residue, usually in the form of coke. This coke with low sulphur content may be considered as valuable ecological fuel. On the other hand, commercial application of fly ash as a component in construction materials requires limited coke content. Up until recently fly ash from Gdańsk power plants was deposited at dump sites which harmed the environment. Because several million tons of this waste material have been kept in wet condition, foam flotation was selected for coke removal from the fly ash.

Literature review pertaining to fine coal and coke flotation is presented in Table 1. Besides of fly ash, fine coal flotation papers are also included because of many similarities in both flotation systems. Values in bold were calculated or estimated from the data provided by authors of the papers. First seven experimental systems, presented in Table 1, pertain to coal flotation. The coefficient of separation (CS), representing process efficiency, in the range of 31%–73% indicates that fine coal particles do not float easily. It is worth to mention that comparable process efficiency was obtained for the ASH and other flotation equipment, but the flotation time for the ASH was many times shorter. Inferior flotation results can also be attributed to the excess of collector causing increased froth viscosity and greater ash particles entrainment to the froth (Clarkson et al. 1994). Although processing results given by Babatchew are very impressive (raw concentrate grade 75–80%) no processing details were provided (Babatchew 1987).

* Department of Chemical Technology, Technical University of Gdańsk, 80-952 Gdańsk.

** Department of the Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA.

Table 1. Conditions and results of fine coal and coke flotation

Flotation machine	Flotation time [min]	Feed	Particle size [μm]	Collector (type, dosage) [kg/t]	Frother (type, dosage) [kg/t]	Combustible substances in feed [%]	Yield [%]	Concentrate grade [%]	Recovery [%]	CS [%]	References
2" dia. Air-sparged hydrocyclone	< 1/30	Upper Freeport Coal from Helen mine, Pennsylvania, USA	>150 (0.8%) 150–38 (48.8%) <38 (50.4%)	kerosene 1.0	MIBC0.5	78.5	74.5	93.9	89.1	68.9	Gopalakrishnan et al. 1991
5 cm dia. Microcel™ column	1	Fine coal, USA	<150 (80%)	Diesel oil 0.35	n/a 0.35	42.4	35.5	87.5	68.7	63.6	Gebhardt et al. 1994
	1.5	Tailings from a refuse pond Cyclone overflow, USA	<150 (100%)	n/a 0.5	n/a 0.2–0.4	54.5	50.7	90.2	84.0	73.2	
	6	Micronized coal, USA	<75 (80%)	n/a 0.5	n/a 0.75	90.4	91.5	96.1	97.3	60.5	
Jameson cell	n/a	Coal sludge, Australia	0–45 (54%)	Diesel oil<1.0	MIBC20–60g/m ³	56.8	67.0	88.2	90.6	52.7	Clarkson et al. 1994
2.8 m ³ Denver type	n/a	Coal sludge, Australia	0–45 (58%)	n/a	n/a	46.5	32.5	87.2	59.3	49.3	
1 dm ³ laboratory cell	4	Polish steam coal, rank 31.1	150–60 (38.5%)<60 (53.5%)	Diesel oil 5.0	PG600 1.5	~73.0	~75.7	~84	~81	~30.8	Saleh, Iskra 1996
n/a	3	Fly ash from refuse dump area, Slovakia	<40 (73%)	Flotacol NX 9.0–11.0		~26.9	37.0	97.9	71.1	83.2	Michalikova et al. 1996
5 dm ³ laboratory cell	5	Fly ash, German power plant I	n/a	Montanol 551 1.6		26.2	30.1	77.6	89.1	79.9	Grünewald, Ottersteter 1990
		Fly ash, German power plant II	n/a			14.5	24.3	48.4	81.2	66.5	
		Fly ash, German power plant III	n/a			5.8	14.7	31.0	78.2	67.4	
n/a	n/a	Ash from two power plants, Bulgaria	200–63 (25.3%)<63 (74.7%)	n/a	n/a	30	35.0	80	93.3	83.3	Babatchew 1987
Jet flotation unit	n/a	Waelz furnace slug, Turkey	<500 (100%)	kerosene 1.7	isooctanol 0.3	16.5	20.8	70.2	88.1	72.2	Atesok et al. 1994

n/a – not available; values in bold were calculated or estimated on the basis of other data given by authors.

Regarding fly ash from Slovakia, very good results were obtained ($CS > 80\%$), but quite significant amount of chemicals was required and the combustible content in the feed was about 30% (Michalikova et al. 1996). The fly ash from Slovakia was sampled from a dump site, where it was kept in wet condition. Results reported by Grünwald and Ottersteter (1990) can be distinguished by a low consumption of flotation agents, however, polyacryloamide flocculants were used.

The objective of the present paper was to examine the flotation response for coke particles in wet fly ash, originating from Gdańsk power plants, keeping in mind the potential utilization of the coke concentrate and the cleaned ash.

EXPERIMENTAL MATERIALS AND METHODS

The fly ash used in the tests was sampled from a dump site in Gdansk and from a storage bin in the ECII power plant in Gdansk. Ash from the dump site had 27% moisture and 14% combustible residue (on dry basis). Ash from the storage bin had 0.24% moisture and 10–18% combustible residue. The size distribution of all particles in the fly ash was determined using Sartorius sedimentation balance, see Table 2. The size distribution of coal particles was determined under optical microscope, see Figure 1. About one third of coke particles was smaller than $2 \mu\text{m}$. The fly ash stored at the dump site was submitted to weathering for several years.

Table 2. Selected properties of fly ash used in experiments

Sample Origin	Moisture content [wt. %]	Combustible residue [wt. %]	Particle size distribution (size μm – w. %)		pH of aqueous suspension
EC II power plant	0.24	10 - 18	+ 60	38.8	8.5
			– 60 +10	32.9	
			–10	28.3	
Refuse dump area	27.0	14	+ 60	39.1	7.8
			– 60 +10	38.3	
			–10	22.6	

The following agents were used as frothers: methyl isobutylcarbinol (MIBC, 4-methyl-2-pentanol) and commercial F507, F571 and F579 frothers based on polyglycols. Emulsified Diesel oil and kerosene served as collectors.

The experiments were carried out in one-litre Denver type flotation cell for 10 minutes. The solids content in the slurry amounted 3, 5 and 10% by weight. The natural pH of ash in tap water varied from 7.8 to 8.5 depending on solids concentration. Aeration was maintained at 0.5, 1.7 and $3.3 \text{ dm}^3/\text{min}$. Depending on a particular run the froth was skimmed from the flotation cell from 6 times per minute to

one time per minute. The concentrates were filtered, dried at 105 °C and weighed. Combustible substances were determined by roasting in an oven at 815 °C.

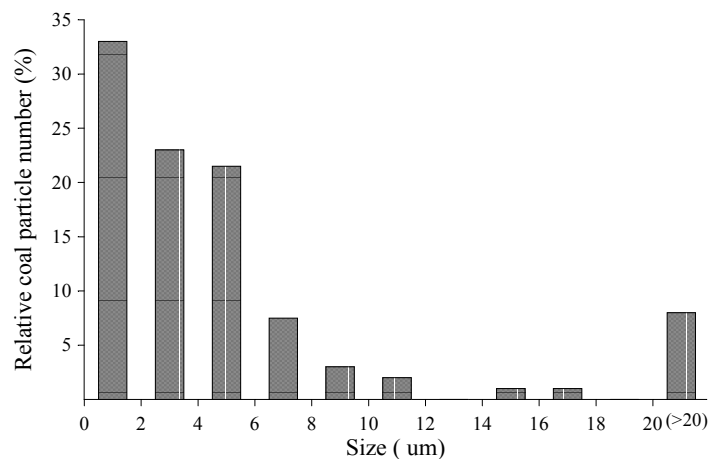


Fig. 1. Size distribution of coal particles in fly ash

Regarding terminology used, *the yield* is defined as the overall solids which reported to the concentrate, *the concentrate grade* indicates the mass fraction of coal in the dry concentrate; *the recovery* pertains to the fraction of coal which reported to the concentrate; *the coefficient of separation* (CS) is defined as the difference between the coke recovery and the ash recovery to the concentrate calculated for the same flotation time. The flotation agent dosage is given in kilograms per tone of dry fly ash.

RESULTS AND DISCUSSION

The flotation efficiency for Diesel oil and kerosene as collectors is presented in Table 3. Diesel oil provided higher recovery with higher combustible content in the concentrate. Diesel oil may better adsorb on coke surface than kerosene due to its higher aromaticity and greater content of heteroatoms.

The influence of kind of a frother on the flotation efficiency is given in Table 4. The best results were obtained for the F507 frother. A significant difference in yield can be noticed as frothers were changed. The F507 frother most effectively hold coke particles in the froth thus providing the best coke separation from the suspension. Much smaller difference can be noticed regarding the concentrate grades which fluctuate around 35%. The experiments, for which data is presented in Tables 3 and 4, were made with frequent froth skimming. The yield and the recovery were high, but the entrainment of mineral particles into the froth phase resulted in low separation coefficients.

Table 3. Flotation efficiency for kerosene and Diesel oil as collectors *

Collector	Yield [%]	Concentrate grade [%]	Recovery [%]	Coefficient of separation [%]
Kerosene	24.2	24.9	50.0	29.4
Diesel oil	24.0	30.1	59.5	40.4

Feed: dry fly ash, 12% combustible content, 10% solids in the slurry, 3.3 dm³/min aeration, 2 kg/t collector, 0.6 kg/t frother (MIBC), 3 minutes flotation time.

Table 4. Influence of frother type on flotation efficiency *

Frother	Yield [%]	Concentrate grade [%]	Recovery [%]	Coefficient of separation [%]
MIBC	14.7	34.4	35.9	24.7
F507	23.1	35.0	57.4	40.0
F571	19.0	36.0	48.5	34.3
F579	23.0	33.8	55.2	37.4

Feed: wet fly ash, 14% combustible content, 3% solids in the slurry, 1.7 dm³/min aeration, 2 kg/t collector (Diesel oil), 1.0 kg/t frother, 5 minutes flotation time.

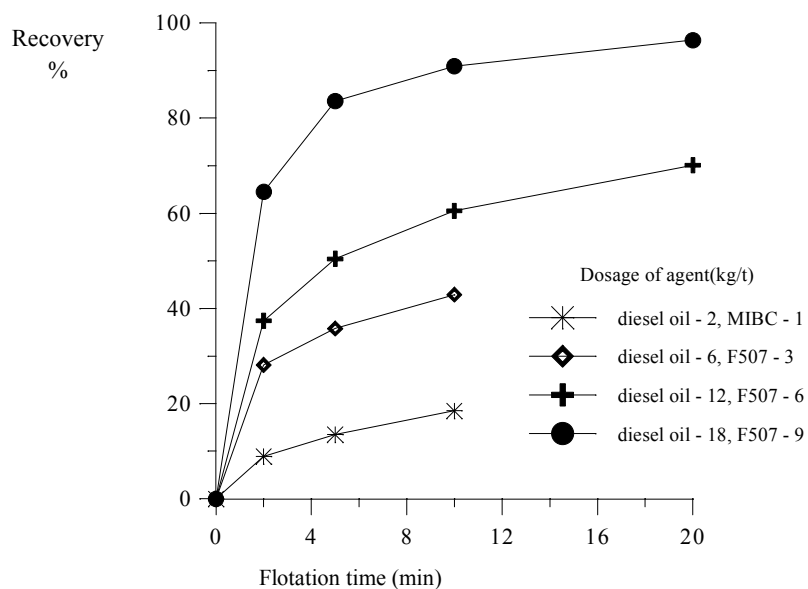
The data presented in Table 5 reveals that the dry fly ash floats better than the wet ash at the same level of chemicals added. However, our experimental program focused on the wet ash which is more amenable for wet separation method. For the dry ash rather dry techniques are recommended for processing. Regarding the wet ash, more intense aeration gives larger separation coefficients. An explanation for the less favourable performance of the wet ash may be the porous structure of coke particles. Unlike coke particles present in the dry ash, porous coke particles from the wet ash are saturated with water, as the effect of several years of conditioning in an alkaline environment in the stockpile. Impressive increase of the separation efficiency with the increase of chemicals consumption for the wet fly ash is evident. Microscopic observations of the flotation concentrate revealed that coke particles underwent agglomeration. The size of these agglomerates was on average 30 μm , sometimes even up to 100 μm , without collector addition. After application of Diesel oil emulsion the agglomerates reached 300 μm in size and obviously contained larger number of particles. Flotation without collector of dry fly ash was ineffective similar to the flotation of the wet fly ash. It leads to the conclusion that coke particles aggregation controlled the process efficiency in the laboratory flotation cell.

Table 5. Flotation efficiency for dry and wet ash sample at different collector dosage and aeration*

Aeration [dm ³ /min]	Collector dosage [kg/t]	Frother	Frother dosage [kg/t]	Yield [%]	Concentrate grade [%]	Recovery [%]	Coefficient of separation [%]	Residual coke in tailings [wt. %]
Wet fly ash								
5	2	MIBC	1	2.3	54.8	9.2	7.9	13.0
	6	F507	3	9.2	52.5	34.5	29.5	10.1
	12	MIBC	6	11.7	52.6	44.0	37.5	8.9
1.7	2	MIBC	1	5.9	43.8	18.5	14.7	12.1
	6	F507	3	12.3	48.9	42.9	35.6	9.1
	12	F507	6	17.4	48.6	60.5	50.1	6.7
	18	F507	9	22.5	56.6	90.6	79.6	1.7
Dry fly ash								
1.7	0	MIBC	1	9.9	24.6	13.5	4.4	17.3
	2	MIBC	1	20.4	50.4	57.1	44.9	9.7

*Combustible content: 14% wet ash, 18% dry ash, 5% solids in the slurry, collector: Diesel oil, 10 minutes flotation time.

Figure 2 illustrates the kinetics of wet fly ash flotation for different agents dosage and for aeration 1.7 dm³/min. After 5 minutes of flotation 85% of recoverable coke was obtained for 18 kg/t of collector.

Fig. 2. Flotation kinetics of wet fly ash, aeration 1.7 dm³/min

CONCLUSIONS

- Fresh, dry fly ash originating from a storage bin floats better than wet fly ash sampled from a dump site. However, only the wet ash was submitted to extensive investigation due to its possible processing using aqueous techniques.
- In the best case fine coke particles from the wet ash were concentrated 4 times (from 14% to 56.6%), and the recovery reached 90%. On the other hand, the coke content in tailings was reduced below 6%, which enables the fly ash addition in various industrial applications.
- The consumption of chemicals was high (18 kg/t of collector and 9 kg/t of frother), but our most recent results, which will be published later, indicate that better control of surface chemistry of the system should improve this parameter. Very fine ash particles also influence the excessive consumption of chemicals.
- The expected flotation time, during which 85% of combustible residue is recovered, should not exceed 5 minutes.

The research was supported by the Technical University of Gdańsk, Grant No. BW 011701-050. Valuable discussions with Dr J. Rzechu³a concerning fly ash composition and properties, and the assistance of Mr. L. Meyer in procuring fly ash samples are appreciated.

REFERENCES

- GOPALAKRISHNAN S., YE Y., MILLER J. D., 1991, *Dimensionless analysis of process variables in air-sparged hydrocyclone (ASH, flotation of fine coal)*, Coal Preparation, 9, 169–184.
- GEBHARDT J.E., MANKOSA M.J., LEE K.Y., BROUSSAUD A., 1994, *Fine coal flotation in the microcell Tm column*, Preprints of the 12th International Coal Preparation Congress, 2, 1211–1218.
- CLARKSON C.J., MANLAPIG E., CHENG C.Y., 1994, *Pilot and laboratory scale trials on jameson cells*, Preprints of the 12th International Coal Preparation Congress, 2, 1229–1239.
- SALEH A., ISKRA J., 1996, *Effect of molecular weight of polyethylene glycol frothers on their performance in low rank coal flotation*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 30, 33–40.
- MICHALIKOVA F., FLOREKOVA L., BENKOVA M., 1996, *Flotation of Slovak fly ashes*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 30, 49–55.
- GRÜNEWALD K.G., OTTERSTETER H., 1990, *Untersuchungen zur Aufbereitung von Flugasche aus Kraftwerken mit Hilfe der Flotation*, Brennstoff-Wärme-Kraft, 1/2, 61–63.
- BABATCHEW G., 1987, *Utilization of carbon obtained during treatment wastes from power stations of power engineering, metallurgy etc.*, Zeszyty Naukowe Politechniki CEI'skiej, 97, 301–314.
- ATESOK G., ÖNAL G., YILDIRIM I., ARSLAN F., ALTAS A., GÜL A., 1994, *Recovering the coke of Waelz furnace slags by gravimetric and flotation methods: An application of jet flotation as a new method*, Preprints of the 12th International Coal Preparation Congress, 2, 1259–1266.

Niewiadomski M., Hupka J., Bokotko R., Miller J.D., Flotacja koksiku z popio³ów lotnych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 221–228 (w jêz. angielskim)

Przeprowadzono separację koksiku z popiołów lotnych w laboratoryjnej celi flotacyjnej. Niemal 90% cząstek koksiku posiadało wymiary poniżej 10 µm, jedna trzecia zaś poniżej 2 µm. Próbkę popiołu

lotnego pobrano ze zbiornika buforowego elektrociepłowni oraz z wysypiska popiołów. Jako zbieracze zastosowano naftę i olej napędowy, a jako speniacze MIBC i odczynniki handlowe zawierające poliglikole. Najwyższy współczynnik separacji, wynoszący 80%, otrzymano dla 18 kg/t oleju napędowego i 9 kg/t komercyjnego speniacza opartego na poliglikolach.

Gülhan ÖZBAYOĞLU *

CORRELATION OF NATURAL HYDROPHOBICITY OF COAL WITH ITS PETROGRAPHIC COMPOSITION

The electrokinetic potential variation with the pH of the parent Çay coal seam appeared to be the result of the combined effects of the three (vitrain, durain, fusian) lithotypes. Vitrain was found to be the highest naturally hydrophobic lithotype as a result of contact angle measurements. This observation was supported by the findings during adsorption tests. On the basis of electrokinetic measurements, contact angle and adsorption tests, a correlation was established between the natural hydrophobicity of coals and their petrographic composition. Vitrain with a composition of mainly vitrinite was the most hydrophobic lithotype. The natural hydrophobicity of channel coals improve with the increase in their vitrinite contents.

INTRODUCTION

Coal has natural floatability which is dependent upon its rank as well as its chemical composition. Coal of different ranks and even of the same rank may differ greatly in their amenability to froth flotation. It is also found that macroscopically recognizable bands of bituminous coal, termed as lithotypes, have different floatabilities. If the floatability characteristics of lithotypes could be determined, it would be possible to interpret and explain the floatability of the parent coal.

The objective of this investigation was to determine the natural hydrophobicities of lithotypes and channel samples by means of electrokinetic potential measurements, contact angle and adsorption tests, and also to interpret the hydrophobicity of the parent coal from the results for its lithotypes.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

The bituminous coal samples used in this research are channel coals (Çay, Acýlýk, Piriç seams) and lithotypes which were taken from Zonguldak Coal Basin. Large intercalations of mineral matter were removed from the channel samples. Four lithotypes were collected from Çay seam, due to their occurrences in rather large

* Middle East technical University, Mining Eng. Dept., Ankara, Turkey.

bands which facilitated the hand-picking of the pure lithotypes. All samples were stored in glass bottles under nitrogen until they were used in the experiments. For proximate analyses, ASTM standard methods were followed.

Leitz-Orthoplan-Pol polarizing microscope equipped with an automatic point counter was used for petrographic analyses of polished coal surfaces by reflected light. The specific electrokinetic technique used in this investigation was electrophoresis. Rank Brothers Particle Electrophoresis Apparatus MK-II, using a flat cell of rectangular cross-section was used for the measurement of mobilities of the particles.

Measurement of the contact angles were performed by using a NRL Contact Angle Goniometer, constructed by Rome-Hart Inc. For adsorption tests, the procedure described by Sun (1954) was followed.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Chemical and petrographical analyses of samples

The results of proximate analyses of three channel samples and the three lithotypes are given in Table 1.

Table 1. Proximate analyses of coals

Sample	As received			
	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
Piriç Channel Coal	0.84	8.96	28.30	61.90
Acýlýk Channel Coal	1.14	10.05	27.42	61.39
Çay Channel Coal	0.88	12.19	28.62	58.31
Vitrain	1.28	3.24	29.98	65.50
Durain	0.85	13.27	23.51	62.37
Fusain	0.77	5.38	11.85	82.00

Table 2. Petrographic analyses

Maceral [% vol.]	Sample					
	Piriç	Acýlýk	Çay	Vitrain	Durain	Fusain
Vitrinite	88.8	75.4	71.0	95.4	20.2	7.4
Exinite	3.8	3.0	3.8	1.0	10.0	0.3
Inertinite	4.0	17.8	21.2	2.3	66.2	92.0
Shale	2.2	0.8	3.6	1.3	2.6	–
Pyrite	0.2	–	–	–	–	–
Other Min. Mat.	1.0	3.0	0.4	–	1.0	0.3
Mean Reflectance	1.22	1.11	1.07	–	–	–

The analyses indicated that the channel samples collected were relatively clean having 9–12% ash, whereas the original ash contents of the seams were above 30%.

Table 2 indicates the petrographic composition of the coals. It shows that the lithotypes have a high purity (vitrain band consisted of 95% vitrinite while the fusain band was composed of 92% inertinite). In view of the rank of the coal, durain sample was also reasonably pure.

Electrokinetic potential measurements of coals

Figure 1 and 2 show the variation of zeta-potentials of coal samples with pH. It can be seen that all channel samples and the lithotypes have negative zeta-potentials in double distilled water, due to the anisotropic nature of the coal structure. As it is described by Chander, Wie and Fuerstenau (1975), the anisotropic surface consists of two parts, one which is formed by the rupture of van der Waals bonds and the other which is formed by the rupture of ionic or covalent bonds and is hydrophilic. Although, pure graphite-like areas on the surface of coal are hydrophobic and practically non-ionogenic (inert) and that there are also hydrophilic sites on the surface which are polar, probably “oxide complexes”, which behave as weakly acidic groups, at the edges and places of lattice breakage. Besides these, coal contains some inorganic impurities which are hydrophilic in nature. Therefore, the coal surface will show negative charge due to the presence of hydrophilic sites at the surface. At neutral pH, the zeta-potential values of coal samples varied from -15 mV to -25 mV.

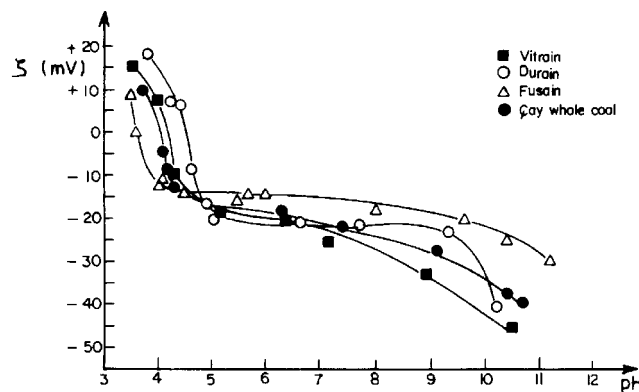


Fig. 1. Variation of electrokinetic potential of lithotypes with pH

The IEP (iso-electric point)'s for the different lithotypes occur at different pH's. The IEP's of vitrain, durain and fusain are 4.1, 4.5, and 3.6 respectively. The IEP's of their parent Çay coal occurs at pH 4.05. Two other channel samples Piriç and Acılyk have IEP's at 3.85 and 4.3, respectively. The lower zeta-potential and IEP's of Piriç may be due to the slight in situ oxidation of the seam which took place during the previous mining.

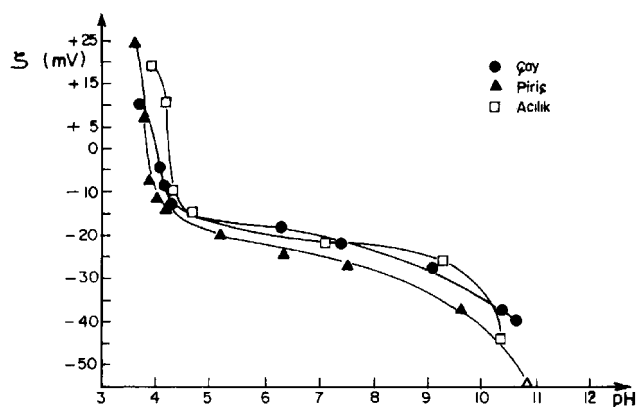


Fig. 2. Variation of electrokinetic potential of channel samples

Contact angle measurements

Table 3 shows the contact angles of each channel sample and each lithotype measured in distilled water. It proves that the three channel samples have natural floatabilities, by giving finite contact angles between 47° to 55° . Contact angle measurements also indicated that there was a marked difference among the natural floatabilities of lithotypes. Vitrain appeared to be the most floatable lithotype showing 61° contact angle. As Piriç has the highest vitrinite content, it has highest contact angle.

Table 3. Natural contact angles at various coal surfaces

Sample	Contact angles, deg		
	Min.	Max.	Average*
Vitrain	57	63	61
Durain	24	47	42
Fusain**	–	–	–
Çay Channel Sample	26	53	49
Acılık Channel Sample	28	50	47
Piriç Channel Sample	28	59	55

* Mean of 9 measurements.

** Contact angle could not be measured due to its disintegration in water.

Adsorption of kerosene by coal samples

The premise that the floatable components are much more oil-avid than the non-floatable components was verified by testing the adsorbability of minerals for neutral oils such as kerosene. The results are represented in Table 4.

As it is seen, the adsorption of kerosene by vitrain was maximum. Similarly, the contact angle which is a measure of natural hydrophobicity, was the highest for vitrain. As vitrinite is the main constituent of vitrain, there is a relationship between the hydrophobicity and petrographic composition.

Table 4. Adsorption of kerosene by coals

Sample	Amount of kerosene adsorbed by 1 g of coal, mg/g
Çay channel coal	21.47
Acýlýk channel coal	20.14
Piriç channel coal	26.12
Vitrain	30.83
Durain	16.66
Fusain	17.48

Adsorption of kerosene by Piriç coal was also highest between the three channel samples, owing to the increase of vitrinite content.

CONCLUSIONS

- The electrokinetic potential variation with the pH of the parent Çay coal seam appeared to be the result of the combined effects of the three lithotypes (vitrain, durain, fusain).
- Vitrain was found to be the highest naturally hydrophobic lithotype as a result of contact angle measurements. This observation was supported by the findings during adsorption tests.
- On the basis of electrokinetic measurements, contact angle and adsorption tests, a correlation was established between the natural hydrophobicity of coals and their petrographic composition. Vitrain with a composition of mainly vitrinite was the most hydrophobic lithotype. The natural hydrophobicity of channel coals improve with the increase in their vitrinite contents.

REFERENCES

- SUN, S.C., 1954, *Hypothesis for different floatabilities of coals*, Carbons and Hydrocarbon Minerals, Trans. AIME, Min. Eng., 67–75.
- CHANDER, S., WIE, J.M., FUERSTENAU, D.W., 1975, *On the native floatability and surface properties of naturally hydrophobic solids*, Advanced in Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems, Applications of Flotation Research, P. Somasundaran, R.B. Grieves (eds.), AIChE, Symposium series, No. 150, Vol. 71, New York.

Özbayoglu G., Korelacja naturalnej hydrofobowości węgla z jego składowaniem petrograficznym. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 229–234 (w jęz. angielskim).

Zmiana potencjału elektrokinetycznego badanych węgli wraz ze zmianą pH jest prawdopodobnie wynikiem wpływu wszystkich trzech litotypów (witryt, duryt, fuzyt) węgla. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania można stwierdzić, że witryt ma najwyższą naturalną hydrofobowość. Ta obserwacja znalazła potwierdzenie w wynikach testów adsorpcyjnych. Na podstawie pomiarów elektrokinetycznych, kąta zwilżania i testów adsorpcyjnych znaleziono korelację pomiędzy naturalną hydrofobowością węgla a ich składem petrograficznym. Witryt zawierający głównie wityrynit był najbardziej hydrofobowym litotypem, a naturalna hydrofobowość węgla rosła wraz ze wzrostem w nim zawartości wityrynit.

Jerzy SABLİK*

FLOTOWALNOŚĆ MUŁÓW WĘGLOWYCH JAKO FUNKCJA KRYTYCZNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ ZWILŻANIA WĘGLA

Przedstawiono wyniki badań zależności flotowalności mułów węglowych, określanej na podstawie uzysku substancji palnej w koncentracji, od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego $\bar{\gamma}_c$, zdefiniowanego jako graniczne napięcie powierzchniowe roztworu wodnego metanolu, dla którego ziarna umieszczone na powierzchni tego roztworu toną. Stwierdzono, że zależność ta ma charakter eksponencjalny, a uzysk substancji palnej w zależności od $\bar{\gamma}_c$ zmniejsza się od 90% dla węgla średnio uwęglonych do 0% dla węgla nisko uwęglonych. Wykorzystując uzyskane wyniki oraz wyniki wcześniejszych publikacji dokonano analizy przyczyn zróżnicowania standardowej aktywności flotacyjnej różnych węgla.

WSTĘP

Flotowalność mułów węglowych jest funkcją wielu zmiennych, a przede wszystkim właściwości powierzchniowych węgla. Cechą charakterystyczną powierzchni, warunkującą aktywność flotacyjną, jest jej hydrofobowość, będąca odzwierciedleniem stanu energetycznego powierzchni. Miarą ilościową tej właściwości może być napięcie powierzchniowe węgla.

Opracowana w latach osiemdziesiątych przez Fuerstenau'a i współpracowników (1991) metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (*film flotation*) umożliwia stosunkowo łatwe, szybkie i bezpośrednie wyznaczenie energii powierzchniowej ciał nisko energetycznych, do których zalicza się także węgiel kamienny. Można założyć, że wyznaczone tą metodą średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania węgla, zdefiniowane jako graniczne napięcie powierzchniowe roztworu wodnego metanolu, przy którym ziarna umieszczone na powierzchni tego roztworu toną, stanowi miarę hydrofobowości jego powierzchni (Williams, Fuerstenau 1987), na którą składają się energetyczne oddziaływania apolarnych i polarnych elementów struktury substancji węglowej. Potwierdzają to badania zależności między średnim krytycznym napięciem powierzchniowym węgla ($\bar{\gamma}_c$) a stopniem jego

* Główny Instytut Górnictwa, 40-166 Katowice, pl. Gwarków 1.

zmetamorfizowania (określonym za pomocą zawartości węgla pierwiastkowego C^{daf} w węglu). Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia maleje napięcie powierzchniowe od około 55 mJ/m^2 do około 42 mJ/m^2 , przy czym stopień korelacji zależności $\bar{\gamma}_c = f(C^{\text{daf}})$ wynosi

$-0,95$ (Wierzchowski, Sablik 1991, 1993; Sablik, Róg 1995). Badania flotowalności mułów węglowych prowadzone w warunkach standardowych, to znaczy jednakowych dla różnych typów węgla (np. wg ISO) wykazały, że aktywność flotacyjna mierzona uzyskiem substancji palnej w koncentracji, zmienia się od około 0% dla najniższej uwęglonych węgli energetycznych do około 90% dla średnio uwęglonych węgli koksowych (Sablik, Brzezina 1992).

Wychodząc z założenia, że średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla powinno lepiej charakteryzować węgiel jako przedmiot flotacji badano zależność flotowalności standardowej od tego parametru. Wyniki badań takiej zależności przedstawiono w dalszej części opracowania.

CHARAKTERYSTYKA MUŁÓW WĘGLOWYCH

Badania przeprowadzono na próbkach węgla i mułu węglowego o różnym stopniu zmetamorfizowania, od najniższej uwęglonych, charakteryzujących się małym stopniem aromatyzacji i zawierających grupy funkcyjne tlenowe hydroksylowe i karboksylowe (Ihnatowicz 1952), do wysoko zmetamorfizowanych, w których tlen występuje wyłącznie w połączeniach organicznych, a stopień aromatyzacji oraz uporządkowanie struktury wewnętrznej węgla są wysokie (Łazarow, Angielowa 1976). Charakterystykę badanych mułów węglowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych mułów węglowych

Typ węgla	Zawartość węgla C^{daf} , %	Zawartość popiołu, %		Zawartość tlenu O^{daf} , %	Klasa ziarnowa, μm , %		
		w mule węglowym	w czystej skale węglowej		> 300	300–100	< 100
31,1	78,3	42,2	0,2	13,2	1,9	11,3	86,8
31,2	79,2	52,5	2,9	12,0	1,8	13,6	84,6
32,1	79,9	27,8	5,0	11,3	14,8	28,3	56,9
32,2	81,9	45,0	6,8	10,2	10,5	25,0	64,5
33	84,1	33,1	4,5	8,1	8,9	21,4	69,7
34	85,9	25,6	4,9	6,4	21,8	26,3	51,9
35,1	87,2	22,4	3,1	5,2	11,1	39,5	53,0
35,1	87,6	18,6	2,6	5,0	5,0	37,3	57,7

37	89,9	34,6	7,5	3,2	7,8	19,1	73,1
----	------	------	-----	-----	-----	------	------

METODYKA BADAŃ

Celem badań było określenie flotowalności mułów węglowych w warunkach standardowych, podobnych do opisanych w standardzie ISO (8858-1). Doświadczenia flotacyjne prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej subaeracyjnej o pojemności komory 1 dm³, a liczba obrotów wirnika wynosiła 1200 min⁻¹. Maszyna była wyposażona w mechaniczny zgarniacz piany. Odczynnik podawano na początku flotacji w postaci mieszaniny złożonej z 90% *n*-dodekanu (DD) ze środkiem pianotwórczym MIBC (10%) i kondycjonowano przez 30 sekund. Dawka odczynnika wynosiła 1 kg/Mg mułu. Flotację prowadzono dla koncentracji części stałych w zawiesinie równej 100 kg/m³. Proces flotacji prowadzono do momentu pojawienia się tzw. pustej piany. Produkty flotacji odwadniano, suszono i ważono, a następnie oznaczano w nich zawartość popiołu. Jako parametr służący ocenie wyników wzbogacania zastosowano uzysk substancji palnej w koncentracji ε . Obliczono go z zależności:

$$\varepsilon = \frac{\gamma(100 - \nu)}{100 - \alpha}$$

gdzie:

γ – wychód koncentratu, %

ν – zawartość popiołu w koncentracji, %

α – zawartość popiołu w nadawie, %

Średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla $\bar{\gamma}_c$ wyznaczono metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej znanej z literatury (Fuerstenau et al. 1991, Wierzchowski, Sablik 1993). Rozdzielenie zbioru ziarn na frakcje liofilowe i liofobowe na powierzchniach kilku roztworów metanolu w wodzie o różnym napięciu powierzchniowym umożliwia wyznaczenie krzywej rozkładu energii powierzchniowej dla tego zbioru.

Z równania (Diao, Fuerstenau 1991):

$$\bar{\gamma}_c = \int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} \gamma_c f(\gamma_c) d\gamma_c$$

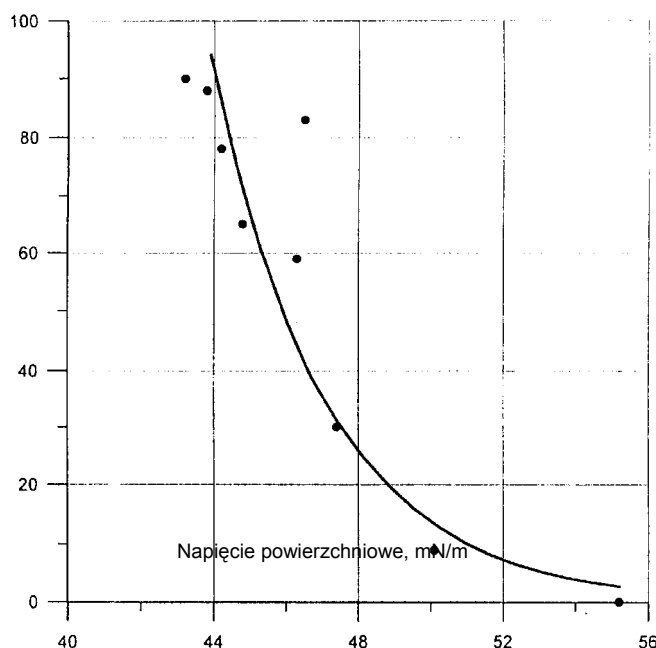
gdzie:

γ_c – napięcie powierzchniowe

$f(\gamma_c)$ – histogram krytycznego napięcia powierzchniowego zbioru ziarn (funkcja gęstości) można obliczyć wartości średniego krytycznego napięcia powierzchniowego powierzchni węgla.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań przedstawiono jako funkcję zależności uzysku substancji palnej w koncentracji flotacyjnym od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla ($\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$) na rysunku. Wzrastającemu napięciu powierzchniowemu węgla towarzyszy spadek aktywności flotacyjnej węgla i w konsekwencji zmniejszenie się uzysku substancji palnej w koncentracji. Dla badanych próbek węgla średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zmienia się w granicach od około 42 mJ/m² do około 55 mJ/m², zaś uzysk substancji palnej w koncentracji od około 90% do 0%.



Rys. Zależność flotowalności standardowej mułów węglowych, której miarą jest uzysk substancji palnej w koncentracji od średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla

Przedstawione na rysunku krzywe zależności funkcji $\varepsilon = f(\bar{\gamma}_c)$ można opisać równaniem:

$$\varepsilon = \exp(-0,315223\bar{\gamma}_c) \cdot 9,6367 \cdot 10^7$$

przy czym współczynnik korelacji wynosi $-0,91$.

We wcześniejszej pracy autora (Sablík, Brzezina 1992) został przedstawiony pogląd, że wyniki badania standardowej aktywności flotacyjnej węgla mogą być wykorzystane przede wszystkim do rozważań nad mechanizmem flotacji węgla. Dla

celów praktycznych należy określić tzw. flotowalność technologicznie optymalną, którą uzyskuje muł węglowy, kiedy wszystkie przedstawione parametry procesu są optymalne, nie zaś jednakowe, jak w przypadku badania aktywności flotacyjnej standardowej. Zróżnicowaną flotowalność standardową różnych węgli wyjaśnia się różną zawartością tlenowych grup funkcyjnych w węglu oraz stopniem aromatyzacji organicznych związków węgla, a także ilością substancji mineralnych zdyspergowanych w masie węgla. Wszystkie te czynniki wpływają znacznie na hydrofobowość powierzchni węgla. Wartości napięcia powierzchniowego węgla γ_c są odzwierciedleniem tych różnych oddziaływań uwarunkowanych budową chemiczną węgla.

Badania wykonane metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej wykazały, że w danym zbiorze ziarn poddawanych flotacji może wystąpić bardzo duże ich zróżnicowanie ze względu na energię powierzchniową, w granicach od około 30 mJ/m^2 do około 80 mJ/m^2 (Wierzchowski, Sablik 1991, Wierzchowski, Sablik 1993, Sablik, Wierzchowski 1994). W tabelicy 2 przedstawiono przykładowe rozkłady ziarn o różnych napięciach powierzchniowych w danej populacji w zależności od typu węgla. W przypadku węgla koksowych udział ziarn o napięciu powierzchniowym mniejszym od 44 mJ/m^2 może w danej populacji wynosić 75%, podczas gdy w przypadku nisko uwęglonych węgla energetycznych tylko 16–28%. W zbiorach ziarn węgla o mniejszym uwęgleniu większość stanowią ziarna o większych napięciach powierzchniowych. Powoduje to, że pod wpływem standardowego odczynnika flotacyjnego średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla koksowych może zostać obniżone do około 30 mJ/m^2 , węgla energetycznych zaś tylko do 39–42 mJ/m^2 (Sablik, Wierzchowski 1994, 1995). Powierzchnie ziarn o wyższej energii powierzchniowej są dodatkowo podatne na okluzję bardzo drobno zdyspergowanymi cząstkami minerałów ilastych

Tabela 2. Charakterystyki energetyczne populacji ziarn węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania

Typ węgla	Udział ziarn o napięciu powierzchniowym, %		
	$\gamma_c < 44 \text{ mJ/m}^2$	$44 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_c < 55 \text{ mJ/m}^2$	$\gamma_c > 55 \text{ mJ/m}^2$
31,1–32,1	16–28	30–60	35–55
32,2–34	50–55	20–30	15–20
35	60–75	15–30	0–10
Wybrany węgiel 31.1	16	34	50
Wybrany węgiel 35	72	28	0

(Sablik 1980), które towarzyszą węglom o niskim stopniu zmetamorfizowania, powodując ich depresję. W efekcie flotowalność standardowa mułu węglowego o napięciu powierzchniowym ziarn wynoszącym około 55 mJ/m^2 może wykazywać

wartości zbliżone do zera. W przypadku węgla o wyższym stopniu zmetamorfizowania, gdzie mniejsze napięcie powierzchniowe jest uwarunkowane przede wszystkim działaniem sił dyspersyjnych, istnieją korzystne warunki do adhezji odczynników apolarnych, flotowalność standardowa mierzona uzyskiem substancji palnej w koncentracji może osiągnąć wartość około 90%. Są to wartości zbliżone do osiąganych w warunkach optymalnych dla mułów węgla o wyższym stopniu zmetamorfizowania. Podobnie jak średnie krytyczne napięcie powierzchniowe zmienia się w sposób ciągły od wartości najmniejszej do największej dla badanych węgla tak i flotowalność standardowa ma w zależności od typu węgla wartości pośrednie, a więc większe od 0% i mniejsze od 90%.

Wyniki badań i ich dyskusja dowodzą, że średnie krytyczne napięcie powierzchniowe węgla może być wykorzystane do prognozowania flotowalności standardowej mułów węglowych. Bardziej szczegółowo różnice we flotowalności standardowej różnych typów węgla można uzasadnić różnym udziałem ziarn o wyższej lub niższej energii powierzchniowej w danej populacji.

LITERATURA

- DIAO J., FUERSTENAU D. W., 1991, *Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part II: Theoretical analysis*, Colloids and surfaces, 60, 145–160.
- FUERSTENAU D. W., DIAO J., WILLIAMS M. C., 1991, *Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation, Part I: Experimental investigation*, Colloids and Surfaces, 60, 127–144.
- IHNATOWICZ A., 1952, *Badania nad grupami tlenowymi w węglu kamiennym*, Prace GIG, Komunikat nr 125, Katowice.
- ISO 8858–1, Hard coal. Froth flotation testing. Part 1. Laboratory procedure.
- ŁAZAROW Ł., ANGLEŃOWA G., 1976, *Structure of hard coal*, *Chimia Twierdого Topliwa* nr 3 (in Russian).
- SABLİK J., 1980, *Flotowalność polskich węgla kamiennych jako funkcja stopnia ich uwęglenia*, Prace GIG, Seria dodatkowa, Katowice.
- SABLİK J., BRZEZINA R., 1992, *Aktywność flotacyjna mułów węglowych w warunkach standardowych i technologicznie optymalnych*, *Przegl. Gór.*, 48, 4, 22–28.
- SABLİK J., RÓG L., 1995, *Refleksyjność i energia powierzchniowa węgla kamiennych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 29, 39–46.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K., 1994, *The effect of prewetting with flotation reagents on the surface energy of coal*, *Coal Preparation*, 15, 25–34.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K., 1995, *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation reagents*, *Archives of Mining Sciences*, 40, 1, 111–120.
- WILLIAMS M. C., FUERSTENAU D. W., 1987, *A simple flotation method for rapidly assessing the hydrophobicity of coal particles*, *International Journal of Mineral Processing*, 20.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J., 1991, *Wartości krytyczne energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą „film flotation”*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 173–178.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J., 1993, *Energia powierzchniowa ziarn w mułach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, *Prace naukowe GIG*, No. 775, Katowice.

Sablik J., Dependence of coal slurries flotability on the mean critical surface tension of coal. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 235–240 (in Polish)

Investigation results of the dependence of coal slurries flotability, the measure of which was the recovery of combustible, on mean critical surface tension $\bar{\gamma}_c$ defined as such a border value of the methanol–water solution surface tension, that a particle placed on this surface sink, are presented. It was found that the equation describing the phenomenon was exponential and the recovery of combustible depending on $\bar{\gamma}_c$ decreases from 90% for middle rank coal to 0% for low rank coal. Making advantage of these results and some results published earlier, the analysis for reasons for the differentiation of coals standard flotability has been conducted.

Teresa SUDOŁ^{*}, Teresa FARBISZEWSKA^{*},
Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER^{**}

MECHANIZM PRZEMIAN CHEMICZNYCH W PROCESIE BIODEGRADACJI SUBSTANCJI TŁUSZCZOWYCH

Przedstawiono analizę mechanizmu biodegradacji tłuszczów przez mikroflorę autochtoniczną. W czasie 30-dniowego procesu osiągnięto 62% zmniejszenie zawartości substancji tłuszczowych. Na podstawie analizy NMR, IR i GC stwierdzono zmniejszenie ilości atomów węgla zawartych w związkach alifatycznych na rzecz związków olefinowych oraz powstanie znacznej ilości niższych kwasów karboksylowych, których obecność zwiększa kwasowość (pH = 3,5) i prowadzi do hamowania procesu.

WPROWADZENIE

Równoległe z rozwojem wielu gałęzi przemysłu wzrosła ilość substancji ksenobiotycznych, szkodliwych dla środowiska. Do najbardziej szkodliwych ksenobiotyków należą substancje organiczne powstające w procesach przeróbki chemicznej węgla, petrochemii, w przemyśle farmaceutycznym, chemicznym, barwników, nawozów sztucznych i spożywczym (Cerniglia 1984, Gibson et al. 1984, Łabużek 1991).

W ostatnich latach prowadzone są badania nad możliwością usuwania tych związków ze środowiska przy współudziale drobnoustrojów wykorzystujących substancje, które mają być degradowane jako źródło energii i węgla. W większości przypadków nie powodują one jednak degradacji ksenobiotyków. Drobnoustroje o pożądanym zdolnościach, degradujące substancje ksenobiotyczne, można uzyskać dopiero po ich wstępnej adaptacji (Farbiszewska-Bajer et al. 1995).

Tłuszcze i kwasy tłuszczowe należą do materiałów odpadowych w przemyśle spożywcym. Stanowią one duże zagrożenie dla środowiska, gdyż przenikają do wód gruntowych, a nawet infiltrują dalej, do wód warstw wodonośnych (Murray 1989).

Zajmując się utylizacją tłuszczów i kwasów tłuszczowych zastosowano metodę mikrobiologicznej degradacji. Po stwierdzeniu możliwości prowadzenia procesu (Farbiszewska et al. 1995) postanowiono ustalić jego wstępny mechanizm. W tym

^{*} Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-291 Opole, ul. Oleska 48.

^{**} Uniwersytet Opolski, Katedra Inżynierii Procesowej, 45-365 Opole, ul. Dmowskiego 7–9.

celu z biodegradowanego gruntu wyizolowano i zagęszczono substancje tłuszczowe przed degradacją, w trakcie jej trwania i po zakończeniu procesu. Każdorazowo przeprowadzono kompleksową analizę jakościową i ilościową tych próbek z zastosowaniem metody chromatografii gazowej, spektrometrii IR oraz ¹H, ¹³C NMR. Wyniki analiz ilościowych i jakościowych badanych próbek posłużyły do zaproponowania prawdopodobnego mechanizmu przemian chemicznych w procesie biodegradacji zanieczyszczeń tłuszczowych.

APARATURA I WARUNKI POMIARÓW

Do analizy zanieczyszczeń gruntu wykorzystano następujące metody instrumentalne:

- chromatografia gazowa (GC),
- spektroskopia w podczerwieni (IR),
- spektroskopia magnetyczna rezonansu jądrowego (¹H, ¹³C NMR).

Do analizy metodą chromatografii gazowej zastosowano aparat firmy Hewlett-Packard model 5890/II, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Rozdział chromatograficzny prowadzono w kwarcowej kolumnie kapilarnej ze związaną fazą stacjonarną HP-FFAP. Próbkę dozowano metodą *on column*.

W badaniach spektrometrii ¹H NMR i ¹³C NMR posługiwano się przyrządem firmy Tesla, model BS 567 A produkcji czechosłowackiej, pracującym przy częstotliwości 100 MHz dla ¹H i 25.142 MHz dla ¹³C. Jako wzorzec do określenia przesunięć chemicznych zastosowano tetrametylosilan (TMS).

Do analizy metodą spektrometrii IR wykorzystano aparat firmy Analytical (Philips) model PU 9800 FT-IR Spectrometer. Próbkę w postaci filmu naniesionego na kryształ chlorku sodu badano w zakresie liczb falowych 400–750 cm⁻¹.

METODYKA BADAŃ

Analizę próbek gruntu przeprowadzono przed, w trakcie trwania i po procesie biodegradacji.

Tabela 1. Zmiany pH i zawartości tłuszczów w glebie w czasie jej biodegradacji

Lp.	Czas trwania biodegradacji [dni]	pH	Zawartość tłuszczów w glebie [g/kg gleby]	Efekt biodegradacji [%]
1	0	6,58	366,19	0
2	10	3,50	218,22	40,4
3	20	3,48	140,80	61,6

4	30	3,30	137,46	62,5
---	----	------	--------	------

Procesowi biodegradacji poddano zaolejoną ziemię bielącą z osadnika odpadów Nadodrzańskich Zakładów Tłuszczowych w Brzegu. Z ziemi tej wyizolowano autochtoniczną mikroflorę i zaadaptowano ją do dużych stężeń oleju roślinnego (maks. 10%). Po uzyskaniu aktywnej mikroflory autochtonicznej, użyto jej do badań. W hodowli stwierdzono obecność między innymi szczepów bakterii: *Aerobacter aerogenus*, *Bacillus subtilis*. Proces biodegradacji prowadzono w temperaturze pokojowej, w układach napowietrznych w kolbach o poj. 200 cm³, do których wprowadzono: 100 g pożywki, 30 g zaolejonej ziemi bielącej, 5 cm³ aktywnej hodowli bakteryjnej o zawartości 10⁹ komórek w cm³.

Proces prowadzono w układach potrójnych w czasie 30 dni. Co 10 dni z próbek gruntu ekstrahowano tłuszcze chloroformem w aparatach Soxhleta i ekstrakty analizowano chromatograficznie i spektroskopowo oraz kontrolowano pH układów.

WYNIKI POMIARÓW

Zmianę pH i zawartość zanieczyszczeń tłuszczowych w gruncie przedstawiono w tabeli 1. Z danych tych wynika, że w trakcie procesu występuje silne zakwaszenie układu. Wyjściowe pH wynosiło 6,58 i w pierwszych 10 dniach procesu zmalało do 3,5, co świadczy o rozwoju mikroflory w tym układzie i jej biodegradacyjnym działaniu. Dalszy spadek pH hamuje proces rozwoju mikroorganizmów, gdyż giną one przy pH poniżej 3,5. Kolejne analizy wyekstrahowanych tłuszczów wykazały, że po 10 dniach trwania procesu biodegradacji, ilość zanieczyszczeń tłuszczowych spadła o ponad 40%, a po 20 dniach tylko o kolejne 20%. W następnych dniach praktycznie biodegradacja ustała i dlatego proces przerwano.

Uzyskane ekstrakty tłuszczowe analizowano chromatograficznie i metodami spektroskopowymi.

Drgania znalezione w widmach IR wskazują, że zasadniczymi składnikami badanych próbek są związki zawierające ugrupowania alifatyczne. Pojawia się również niewielka ilość związków aromatycznych i związków z grupą karbonylową. Charakterystyczne pasma absorpcyjne występujące w omawianych widmach i przyporządkowane im najbardziej prawdopodobne elementy strukturalne analizowanych związków ujęto w tabeli 2.

Widma ¹H NMR badanych próbek wykazują obecność protonów związanych z atomami węgla związków parafinowych, olefinowych i aromatycznych. Dystrybucję atomów wodoru zamieszczono w tabeli III. Z dystrybucji tej wynika, że w mieszaninach dominują protony związków alifatycznych, a protony związków aromatycznych występują w znikomych ilościach. Widocznym zmianom w trakcie biodegradacji ulega ilość protonów grup metylowych związków alifatycznych. Zawartość ich rośnie w pierwszych 10 dniach trwania procesu, a następnie ulega stabilizacji, czemu towarzyszy hamowanie procesu. Równocześnie zmniejszeniu ulega

zawartość grup metylenowych. Widoczna jest również zmiana w zawartości protonów olefinowych.

Tabela 2. Pasma absorpcyjne w widmach IR tłuszczów ekstrahowanych z zaolejonej ziemi bielącej

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Elementy strukturalne
3005	rozc. C–H	–CH=CH– CR ₁ R ₂ =CHR ₃ układ aromatyczny
2925, 2854	rozc. C–H (sym. i asym.)	Ar–CH ₃ –CH ₂ – w cykloalkanach
1741, 1711	rozc. C=O	aldehydy, kwasy karboksylowe, estry
1465	def. asym. C–H nożycowe C–H	–CH ₃ , –CH ₂ – –CH ₂ –O– (estry)
1414	def. C–H	CH ₃ , CH ₂ C=C–H
1378	def. sym. C–H	CH ₃
1243	def. C–O	estry
966	rozc. C–H	C=C–H
722	def. C–H	zw. aromatyczne R ₁ CH=CHR ₂ (cis) (CH ₂) _n n > 4

Tabela 3. Dystrybucja atomów wodoru (%) w badanych próbkach, wyznaczona metodą ¹H NMR

Zakres przesunięć chemicznych δ (ppm)	Udział procentowy			
	wyjściowa	10 dzień	20 dzień	30 dzień
H _γ (–CH ₃) < 1,1 ppm	9,61	14,80	14,72	13,41
H _β (–CH ₂ , –CH–) 1,1–1,8 ppm	68,49	62,06	61,19	64,98
H _α (Ar–CH ₃) 1,8–3,2 ppm	14,32	15,14	15,49	14,11
H _{ol} (C=CH) 4,3–5,8 ppm	5,28	6,23	7,91	5,23
H _{ar} (Ar–H) > 6,7 ppm	2,30	1,77	0,69	2,27

W tabeli 4 przedstawiono dystrybucję różnych atomów węgla (na podstawie widm ¹³C NMR) w ekstraktach wraz z ich zakresami przesunięć chemicznych.

Z przedstawionych danych wynika, że w mieszaninach tych przeważają związki alifatyczne. Największe zmiany w zawartości atomów węgla w trakcie trwania procesu można zaobserwować w przypadku węgla alifatycznych i podstawionych (olefinowe atomy węgla). Pozostałe typy atomów węgla zmieniają się stopniowo w trakcie trwania procesu.

Tabela 4. Względne intensywności różnych atomów węgla określonych za pomocą widm ^{13}C NMR

Zakres przesunięć chemicznych (δ) ppm	Względne intensywności [%]			
	wyjściowa	10 dzień	20 dzień	30 dzień
C alifat. (0–50 ppm)	69,91	21,08	29,72	28,52
C podstaw. (50–110 ppm)	20,06	34,66	6,15	6,34
C aromat. (110–145 ppm)	8,41	3,84	2,20	2,22
C karboksyl. (165–185 ppm)	1,82	–	0,37	0,39

Po przeanalizowaniu chromatogramów badanych próbek stwierdzono, że już po 10 dniach trwania procesu w ekstraktach uzyskanych z biodegradowanego gruntu nie obserwuje się obecności wyższych kwasów tłuszczowych.

Końcowe pH układów ok. 3,5 świadczy o obecności w nich niższych, stosunkowo mocnych kwasów karboksylowych: mrówkowego i octowego, powstających w wyniku biodegradacji tłuszczów.

Widma ^{13}C NMR wskazują na zmniejszenie ilości atomów węgla w związkach alifatycznych na rzecz wzrostu ilości węgla olefinowych, co może sugerować oderwanie się końcowych grup metylowych (w postaci CH_3- , CH_3-O lub $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$) z utworzeniem wiązań nienasyconych, a także przemieszczanie się tych grup wzdłuż łańcucha, wskutek czego powstają związki rozgałęzione.

Grupy metoksy lub etoksy są źródłem tworzącego się kwasu mrówkowego i octowego. Powstanie dużej ilości niższych kwasów karboksylowych hamuje proces ich dalszej biodegradacji do CO_2 . Sugeruje to, że w dalszych badaniach należy dodawać do próbek węglanu wapnia, którego obecność, wskutek zwiększania się pH, ułatwi biodegradację.

LITERATURA

- CERNIGLIA C.E., 1984, *Petroleum microbiology*, Atlas R. M. (ed), New York, 99–128.
 FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J., SUDOŁ T., 1995, *Biodegradacja substancji tłuszczowych z gruntów – izolowanie mikroorganizmów biodegradujących substancje tłuszczowe*, Fizykochemiczne problemy mineralurgii, 29, 151–156.

- FARBISZEWSKA-BAJER J., FARBISZEWSKA T., SUDOL T., 1995, *Biodegradacja substancji tłuszczowych z gruntów – adaptacja wyizolowanej mikroflory*, *Fizykochemiczne problemy mineralurgii*, 29, 145–149.
- GIBSON D.T., SUBRAMANIAN V., 1984, *Microbiology degradation of organic compounds*, Gibson D.T. (ed.), New York, Dekker Inc., 181–252.
- ŁABUŹEK S., 1991, *Biotechnologia*, 3–4, (13–14), 90–101.
- MURRAY K., 1989, *Aquaculture engineering technologies for future*, Inst. Chem. Eng. U.K., Symp. Ser. No. 111, 329.

Sudo³ T., Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Mechanism of chemical changes on the process of biodegradation of fats., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 241–246 (in Polish)

The analysis of biodegradation mechanisms of fats by using autochthonous bacteria strains has been presented. It was found that in 30 days 62% of aliphatic compounds were removed. There was a noticeable decrease of the content of the aliphatic coal components in favour of olefin component and a great amount of carboxylic acid was formed. This caused the diminishing of pH to 3.5 and the investigated process was inhibited.

R. TOMANEC*, S. POPOV*, D. VUČINIČ*, P. LAZIČ*

VERMICULITE FROM KOPAONIK (YUGOSLAVIA) CHARACTERIZATION AND PROCESSING

In the last few years, many nonmetallic minerals, including vermiculite, have been subject to geologic and mineral processing investigation in Yugoslavia. In this study, the identification of vermiculite from the Kusici–Kopaonik deposit (Yugoslavia) was carried out using microscopy, DTA, TGA, X-ray and IR spectroscopy methods. In addition, small amount of chlorite was identified in the examined sample by X-ray method. Expanding properties of different size fraction of vermiculite was performed, followed by the use of stereomicroscope and by measurement of the volumetric mass before and after the expansion. The maximum expansion was accomplished at 910–920 °C. The IR spectra showed that heating of vermiculite at this temperature (about 900 °C), for only 7 minutes, resulted in notable reduction of absorption bands characteristics for water, indicating the important water loss from the mineral.

INTRODUCTION

Vermiculite is a hydrated ferromagnesian aluminium silicate similar in texture to mica. Its major usable property is the ability to expand at high temperatures to 10–20 or even 40 times the original volume. Expanded vermiculite produces fire-resistant, sound-absorbent, and low-conductivity light-weight (filling mass of higher grade species 70–150, or lower grade 400–600 kg/m³) material.

When ground, vermiculite is loose, grainy and porous, chemically inert, biologically stable and sterile. The high-grade vermiculite concentrate of various grain sizes is suitable for use in a number of products: as heat and sound insulator; as fire-fighting material; as light-weight concrete filler; as decorative element. Expanded vermiculite, as a nonhazardous raw material has a very important application in agriculture water-absorbent, ion-exchange, humidifier, soil conditioner, microelement soil enricher); as soil substrate in green-houses, as insecticide and herbicide filler; as litter in animal and poultry husbandry and secondary used as an organic material fertilizer (Kuzvart 1984). The heat-insulation property of vermiculite is very important in agricultural industry, as well as its biological stability sterility, chemical inertness (as a fruit-protecting material in log transport, etc.). Expanded vermiculite can also be used in waste water or air treatments. Expanded vermiculite has applications in agriculture, civil engineering, metallurgy and chemical industry (Vakanjac 1992).

* Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, P.O. Box 162, Belgrade, Yugoslavia.

SAMPLES

Vermiculite was examined for identification and tested for separation of monomineral concentrations by different mineral processing techniques on four representative ore samples from vermiculite occurrences on the western slopes of Kopaonik Mt., NE of Kremić village. The occurrences are associated with a heterogeneous, altered ultramafite zone, in contact with granitoids on one and volcanic rocks on the other side. Vermiculite veins or lenses of up to metric size are localized in small fault and fracture structures in altered serpentinites.

Samples G-53a/91 and G-53b/91, from the salband part of the vermiculite vein were composited, for both preparation and testing, and taken for sample G. Another sample, slightly poorer and much finer-grained, had the symbol T-2. Soon after the initial operations, two more samples were collected, II and III. Sample III was relatively rich, composed of medium-grained vermiculite mineral and very coarse lumps of gangue. Sample IV, large aggregates of vermiculite crystals, was a specimen of 'pure vermiculite', used in many determinations of the mineral physical parameters.

EXPERIMENTAL METHODS

All raw material samples were analysed using stereoscopic microscope at small magnifications and mineral grains were generally characterized. The grain size composition was determined on standard laboratory sieves for each sample. Vermiculite was identified by spectrophotometry on the prepared thin sections, before and after the expansion by heating. For differential thermal analysis (DTA), apparatus AD 67, ADAMEL LHORMARGY was used, and for thermogravimetric analysis (TGA), thermobalance STANTON with heating rate 10 °C per minute in a 20–1000 °C range. The identification of vermiculite was verified by X-ray diffraction method on powder diffractometer Philips PW 1710. Finally, the separation of monomineral fractions, or vermiculite concentration, was tested using comminuted and classified ore.

DISCUSSION

X-ray powder diffraction revealed the monomineral character of the examined sample, corresponding to 14 layered silicate which could be vermiculite or chlorite (Dubynetskiy, Pozhnin 1971) (Fig. 1a). For accurate identification of the mineral species, an oriented thin section was prepared from the sample. The reflection at 14 noted on the diffractograms was asymmetric, indicating the likely two-phase composition of the sample (Turkevitch 1971) (Fig. 1b). The reflection at about 14 remained generally unchanged for the thin section heat-treated at 480 °C. At higher

temperatures, a broad reflection of the same intensity appeared at about 10 (Fig. 1c). All this verified the presence of two minerals: vermiculite and chlorite, in the sample. An X-ray diffractogram of oriented thin-section of the sample saturated with potassium ions showed thin-section of the sample saturated with potassium ions showed the presence of both vermiculite and chlorite, vermiculite prevailing over the very low chlorite (Dubyenetskiy, Pozhnin 1971; Yakovlev, Karpenko 1976; Turkevitch 1971) (Fig. 1d).

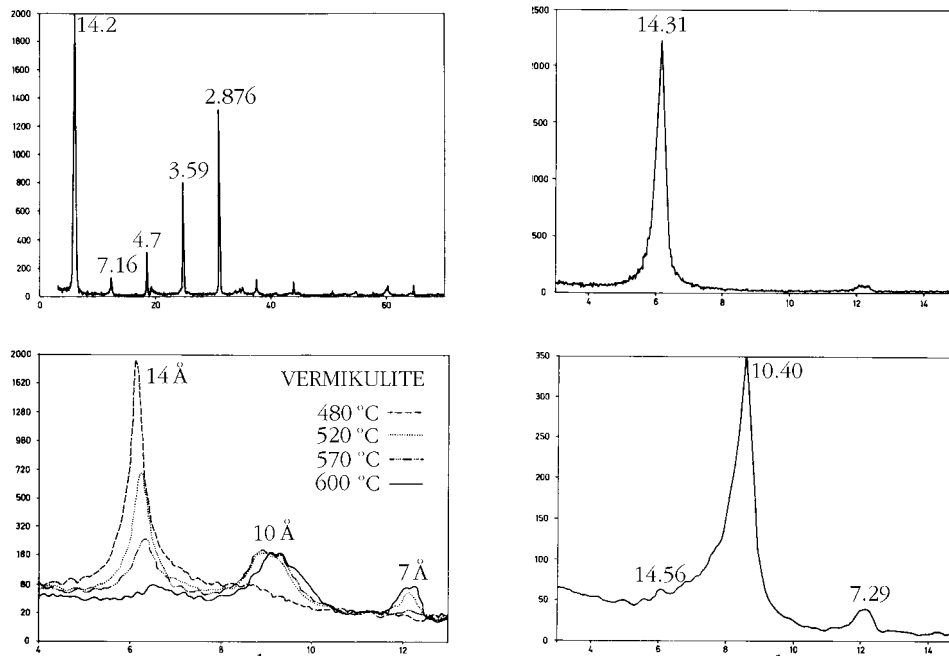


Fig. 1 X-ray diffractograms of: a) investigated sample in the powder, b) oriented thin section, c) thermally treated thin section with two present minerals: chlorite and vermiculite, d) oriented thin section of the sample saturated with potassium ions, with dominant mass rate of vermiculite and negligible chlorite

Vermiculite expansion experiments. The examinations included a number of vermiculite expansion experiments for establishing the optimum temperature range and the time of residence in the oven. Different size fractions were tested. The expanding was viewed in a stereomicroscope and the volumetric mass measured before and after the expansion. Best product of maximum expansion was obtained at temperatures of 910–920 °C and the shortest residence in the oven of seven minutes. The minimum volumetric masses or maximum expansions were the main parameters determining the heating time (Dubyenetskiy, Pozhnin 1971).

Infrared spectrum of the examined sample (composites III and IV) showed a broad band in the wave numbers range from 3700 to 3000 cm^{-1} , as well as the band at 1630 cm^{-1} , both characteristic of molecular water (Fig. 2). The presented spectrum also shows bands at about 1000 cm^{-1} and about 640 cm^{-1} , which correspond to

stretching vibrations of Si–O bond. Spectrum 1 suggests the presence of vermiculite in the examined sample.

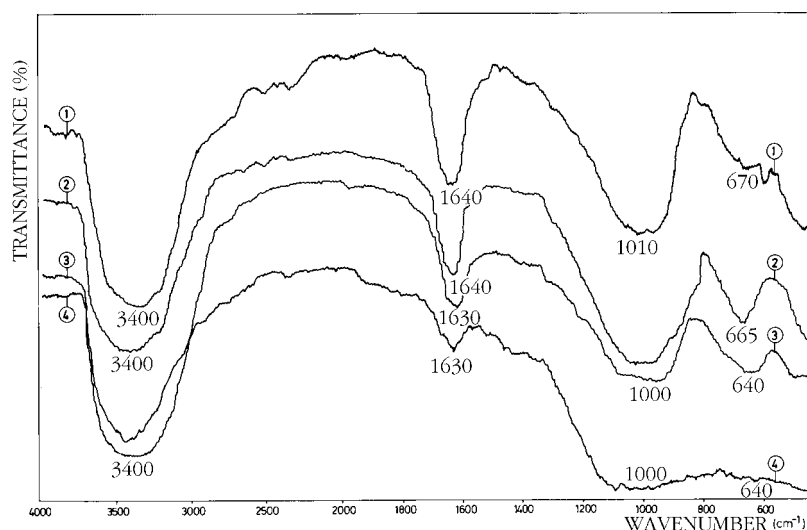


Fig. 2. Infrared spectra of 'row' and expanded vermiculite;
 1 – vermiculite samples III and IV, 2 – expanded vermiculite samples III and IV,
 3 – vermiculite samples G and T-2, 4 – expanded vermiculite samples G and T-2

Figure 2 shows infrared spectra of vermiculites – natural and thermally treated ones to a temperature of 920 °C for seven minutes. Compared spectra 1 and 2 show a loss of water between the layers in vermiculite structure during the thermal treatment. This is indicated by the weaker intensities of the bands at about 3400 cm^{-1} and about 1640 cm^{-1} , which represent stretching and bending vibrations of OH group from water molecule, respectively (Dubyenetskiy, Pozhnin 1971; Shandrik 1977; Turkevitch 1971). However, vermiculite structure retained an appreciable amount of OH even at this high temperature. The likely explanation is the short (7 min) residence of vermiculite at the highest temperature of 920 °C and the other thermal treatment conditions. Reference literature ((Dubyenetskiy, Pozhnin 1971; Shandrik 1977) mentions 850 °C as sufficiently high temperature for a virtually complete and irreversible water elimination from natural (Mg) vermiculite during a thirty-minute heating. Vermiculite of G and S-2 samples is represented in the same figure by infrared spectrum 3. It does not show substantial difference compared with the preceding sample. Heated for seven minutes at the same temperature of 920 °C, this vermiculite sample (spectrum 4) shows notably reduced bands (at 3400 cm^{-1} and 1630 cm^{-1}) which suggest a significant water loss from the mineral. However, neither this vermiculite sample had complete loss of water by thermal treatment under the mentioned conditions.

Differential thermal analysis revealed two strong endothermic reactions: in range 50–230 °C with maxima at 110 and 120 °C and in range 230–300 °C with maximum at 260 °C, typical of vermiculite (Fig.3).

Thermogravimetric analysis also indicated vermiculite: at 20–200 °C loss of 12.11%; at 200–400 °C loss of 3.02%; at 400–700 °C loss of 1.84%; at 700–1000 °C loss of 3.36%; the former two corresponding to water and the latter two to OH group losses (Fig.4).

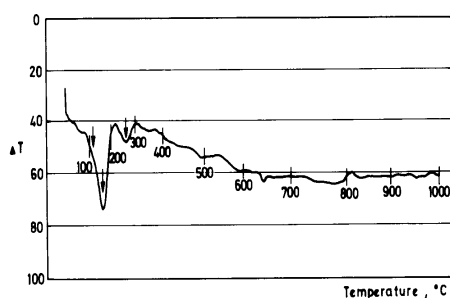


Fig. 3. DTA curve of vermiculite

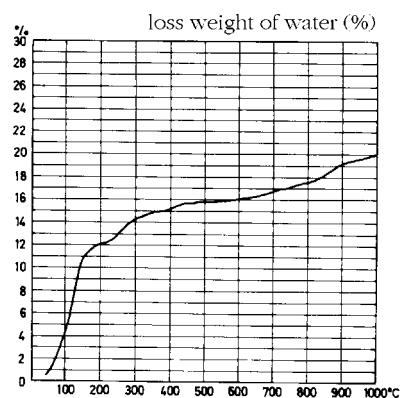


Fig. 4. Thermogravimetric curve of vermiculite

Vermiculite concentration (after grinding and/or classification) was performed with a pneumatic shaking table for coarser fraction, and using air-eluviator for finer fraction (Table 1). Concentration by dry electromagnetic separation was also tested. Magnetic separation gave very high recoveries, but low-grade concentrates. Sample G gave excellent concentration and high recoveries. Sample T-2, with much lower average vermiculite rate, gave lower recovery and poorer quality. Similar behaviour was that of sample III. Sample IV was a monomineral ore.

CONCLUSION

It was verified that the raw material contained two minerals: vermiculite and chlorite. X-ray diffractograms of oriented thin section saturated with potassium ions showed the presence of vermiculite and chlorite in the material. Vermiculite far prevails in mass rate over the very low chlorite. Thermogravimetric analysis confirmed the presence of vermiculite. The same findings were in a way confirmed by IR spectra of vermiculite, before and after expansion by heating to 920 °C for 7 minutes. Microscopy, spectrophotometric IR spectra, DTA, TGA, density, expansion quality, and other properties indicated a high grade vermiculite. Vermiculite raw material is easy to process including crushing, classifying,

elutriation, gravity concentration, electromagnetic separation, and gives high grade concentrates at high recoveries.

Table 1. Vermiculite concentration test data

Size fractions mm	wt %	Concentration		
		in size fraction	wt % of feed	
+ 6.680	29.05*	$C_1 = 44.15$	12.83	25.36
		$C_2 = 43.14$	12.53	
		$T = 12.71$	3.69	3.69
		100.00	29.05	29.05
-6.680 + 4.699	13.20*	$C_1 = 45.16$	5.96	8.83
		$C_2 = 21.77$	2.87	
		$T = 33.07$	4.37	4.37
		100.00	13.20	13.20
-4.699 + 3.327	9.33*	$C_1 = 35.62$	3.33	5.41
		$C_2 = 22.32$	2.08	
		$T = 42.06$	3.92	3.92
		100.00	9.33	9.33
-3.327 + 2.326	10.39*	$C_1 = 31.18$	3.24	6.38
		$C_2 = 30.20$	3.14	
		$T = 38.62$	4.01	4.01
		100.00	10.39	10.39
-2.326 + 1.651	7.92*	$C_1 = 27.43$	2.17	6.03
		$C_2 = 48.68$	3.86	
		$T = 23.89$	1.89	1.89
		100.00	7.92	7.92
-1.651 + 1.168	6.69*	$C_1 = 33.65$	2.25	4.50
		$C_2 = 33.66$	2.25	
		$T = 32.69$	2.19	2.19
		100.00	6.69	6.69
-1.168 + 0.833	5.46*	$C_1 = 30.46$	1.66	3.44
		$C_2 = 32.48$	1.78	
		$T = 37.01$	2.02	2.02
		100.00	5.46	5.46
-0.833 + 0.589	4.05**	$C_1 = 52.79$	2.14	2.66
		$C_2 = 12.95$	0.52	
		$T = 34.26$	1.39	1.39
		100.00	4.05	4.05
-0.589 + 0.000	13.91	$T = 13.91$	13.91	13.91
Ore feed:	100.00		100.00	100.00

*Pneumatic table,

**Cyclone – dust classifier ‘Bacho’, C_1 , C_2 , – concentrates, T – tailing.

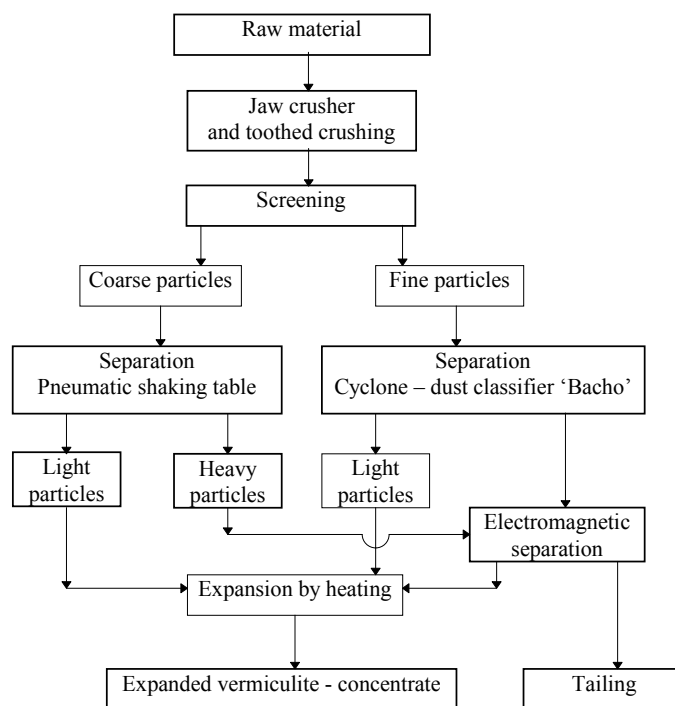


Fig. 5. Schematic flowsheet for vermiculite concentration

REFERENCES

- DUBENETSKIY K.N., Pozhnin A.A., *Vermikulit* Leningrad, Izd. Lit. Stroit., 1971.
- YAKOVLEV B.G., KARPENKO A.A., *Vermikulyty i gidrobiotyty ukrainskogo shchita*, Kiyev, Izd. Naukova Dumka, 1976.
- KUŽVART M., *Industrial minerals and rocks, Developments in Economic Geology*, Amsterdam, 18. Elsevier, 1984, p. 454.
- MAKOVCHUK V.P., SEMYAGINA K.N., KARAVAN A.D., MASLOVA A.N., GNUTOVA L.C., *O vliyanii sostoyaniya poverkhnosti sloitykh alumosilikatov na sorbziyu organicheskikh veshchestv uz rastvorov. Prirodnye i tekhnogennye silikaty dla proizvodstva stroitelnykh i tekhnicheskikh materialov*, AN SSSR, Leningrad, Izd. Nauka, 1977, p. 150.
- SHANDRIK L.L., *K voprosu o IK-spektroskopicheskom issledovanii sostoyaniya vody i gidroksilnykh grupp v vermuklite. Prirodnye i tekhnogennye silikaty dla proizvodstva stroitelnykh i tekhnicheskikh materialov*, AN SSSR, Leningrad, Izd. Nauka, 1977, p. 132.
- TURKEVICH G.G., *Vermikulyty i gidrobiotyty ukrainskogo shchita*, Kiyev, Izd. Naukova Dumka, 1976, p. 111.
- VAKANJAC B., *Geologija ležišta nemetalčnih mineralnih sirovina*, (in Serbian), Faculty of Mining and Geology, Belgrade, 1992, p. 323.

Tomanec R., Popov S., Vučinić D., Lazić P., Właściwości i przeróbka wermikulitu ze złoża Kopaonik (Jugosławia). *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 247–254 (w jęz. angielskim)

Wermikulit, jak wiele innych surowców niemetalicznych, jest w ostatnich latach przedmiotem szerokich badań geologicznych i przeróbczych w Jugosławii. W pracy zbadano próbki surowca wermikulitowego ze złoża Kisić-Kopaonik, stosując techniki spektroskopii rentgenowskiej i w podczerwieni oraz DTA i TGA. Za pomocą metod rentgenowskich stwierdzono, że badany surowiec zawiera głównie wermikulit oraz niewielkie ilości chlorytu. Badany materiał poddano klasyfikacji (separacji) powietrzno-grawitacyjnej, wydzielając lekkie frakcje wzbogacone w wermikulit. Określono rozszerzalność objętościową różnych klas ziarnowych badanego materiału oraz stwierdzono, że maksimum pęcznienia osiąga się w temperaturze 910–920 °C. Widma IR pokazały, że w tych temperaturach już po 7 minutach zanika pasmo charakterystyczne dla wody, co świadczy jej zaniku w strukturze minerału.

Piotr WODZIŃSKI *

O PRAWDOPODOBIENSTWIE ODSIEWU

Niniejsza praca jest próbą opisu procesu przesiewania materiałów ziarnistych z zastosowaniem teorii prawdopodobieństwa. Zasadniczym parametrem, mającym charakter uniwersalnego kryterium matematycznego, opisującego proces przesiewania, jest prawdopodobieństwo przesiewu, zwane też liczbą przesiewu (odsiewu). Jest ona w zasadzie funkcją wszystkich podstawowych wielkości determinujących proces przesiewania materiałów sypkich. Dlatego wydaje się ono dość wygodnym parametrem opisującym zjawisko i mającym charakter zmiennej niezależnej.

Przedstawiono podstawy teoretyczne liczby odsiewu i omówiono metody jej wyznaczania. Zwrócono uwagę na cel pracy, jakim jest nowa metoda projektowania maszyn przesiewających. Artykuł jest pierwszy z cyklu publikacji na ten temat. W dalszych pracach zostaną przedstawione dane doświadczalne, uzyskane przez autora w trakcie badań wykonywanych w laboratoriach Katedry Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej.

WPROWADZENIE

Niniejsza praca poświęcona jest procesowi przesiewania, a więc zjawisku fizycznemu rozkładu ziaren na sicie. Jednym z zasadniczych problemów, które muszą być rozwiązane w technice przesiewania, jest opracowanie odpowiedniej metody projektowania przesiewaczy. Metoda taka sprowadza się na ogół do sposobu określania wielkości sit, tzn. wyznaczenia ich powierzchni niezbędnej do przeprowadzenia określonego procesu. Zadanie jest więc takie: jakiej powierzchni sitowej należy użyć, aby rozsiać na niej określony strumień materiału ziarnistego z określoną efektywnością i z uwzględnieniem znanych charakterystyk materiału przesiewanego, sita oraz ruchu maszyny. Znanych jest wiele takich metod projektowania przesiewaczy. Najpełniejszy ich zestaw opisał Sztaba (1993), podając jednocześnie za autorami tych metod, dane empiryczne niezbędne do ich wykorzystania. Dlatego w niniejszym opracowaniu nie zostaną zaprezentowane żadne znane metody i wzory służące do projektowania przesiewaczy. Autor niniejszego artykułu uznał bowiem, iż istniejące metody obliczania wielkości sit są powszechnie dostępne w literaturze dotyczącej tematu.

Podstawowym parametrem, który wprowadził autor jest tzw. liczba odsiewu. Jest to liczba mająca charakter uniwersalnego kryterium, które określa i uwzględnia

* Katedra Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej, ul. Wólczańska 175, 90-924 Łódź.

wszystkie najważniejsze zmienne niezależne, mające znaczenie dla procesu przesiewania. Jak wiadomo proces przesiewania składa się z dwóch zjawisk cząstkowych: procesu segregacji ziaren w warstwie na sicie i procesu przechodzenia ziaren przez otwory sitowe. Procesy te następują szeregowo jeden po drugim. Wiadomo powszechnie, że aby ziarno reprezentujące swym wymiarem charakterystycznym klasę dolną (produkt podstawowy), mogło wpaść i następnie przejść przez otwór sitowy, musi znaleźć się w bezpośredniej bliskości sita w tzw. warstwie wysypowej. Natomiast ziarna podawane w strumieniu ziarnistym na sito tworzą nań warstwę o grubości większej od warstwy przysitowej (wysypowej). Znaczenie grubości tych warstw jest istotne w przesiewaniu materiałów drobnych i bardzo drobnych. Jak wiemy, materiały gruboziarniste przesiewamy w cienkich warstwach, które mają grubość jednej lub najwyżej kilku przeciętnych średnic ziaren w zbiorze przesiewanym. Natomiast materiały drobno uziarnione ($d_m < 1$ mm) lub bardzo drobno uziarnione ($d_m < 0,1$ mm) mogą być przesiewane tylko w warstwach grubych. Tam bowiem utrzymanie tak cienkich warstewek na sicie jest niewykonalne. Rozważania zawarte w niniejszej pracy odnoszą się zarówno do przesiewania cienkowarstwowego, jak i grubowarstwowego.

Liczba odsiewu, która ma charakter prawdopodobieństwa odsiewu, składa się z dwóch elementów: liczby segregacji warstwy (prawdopodobieństwa rozsegregowania warstwy) i liczby przejścia przez otwór sitowy (prawdopodobieństwo wpadnięcia ziarna w otwór sitowy). Podobne podejście do zagadnienia przesiewania przedstawił już dawno Michelin (1945), jednak trudno pogodzić się z jego zapisami. Należy jednakże zauważyć, iż praca Michelina ma do dzisiaj fundamentalne znaczenie w teorii ogólnej przesiewania. Podstawowym jest zapis

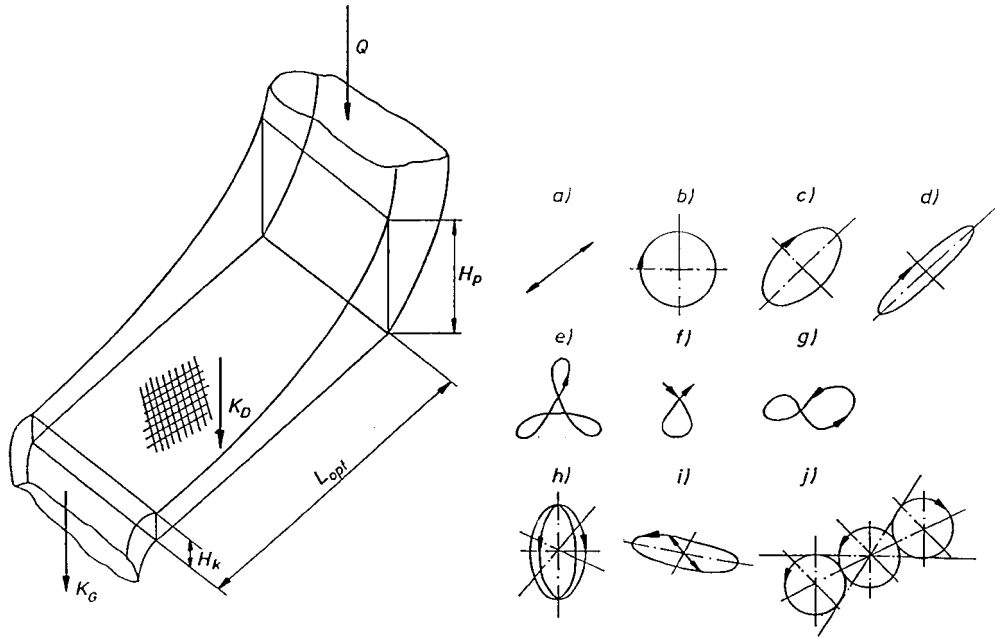
$$\Pi_o = \Pi_w \Pi_s \quad (1)$$

gdzie Π_o oznacza liczbę odsiewu, Π_w liczbę warstwy, a Π_s liczbę sita. W ujęciu Michelina sam zapis jest podobny. Autor niniejszej pracy proponuje jednak zupełnie inne ujęcie poszczególnych wielkości i inny zapis matematyczny.

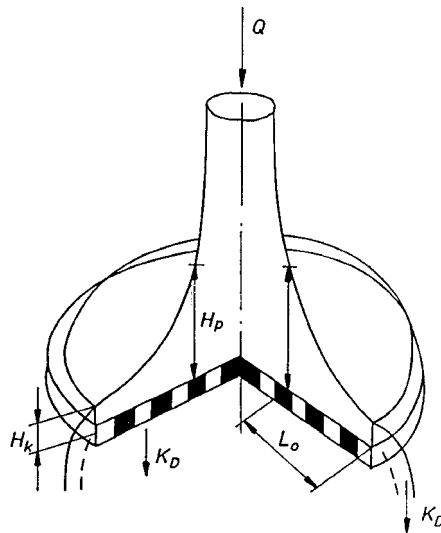
MODELOWY PROCES PRZESIEWANIA

Istniejące w praktyce przemysłowej maszyny przesiewające realizują procesy przesiewania według dwóch podstawowych schematów. Schemat liniowy (rys. 1) jest przedstawiony na przykładzie przesiewacza o sicie prostokątnym, gdzie mamy do czynienia z liniowym wzdłużnym transportem materiału ziarnistego. Strumień nadawy Q tworzy na sicie warstwę ziarnistą o grubości początkowej H_p i końcowej H_k . Sito porusza się ruchem drgającym, a różne tory sit (rys. 1a-j) są charakterystyczne dla różnych maszyn przesiewających. Niezależnie od zastosowanego toru ruchu sita, końcowy efekt procesowy jest podobny. Przesiewanie odbywa się na drodze L_o , będącej optymalną długością sita. Pod pojęciem optymalnej długości sita rozumiemy

taką



Rysunek 1



Rysunek 2

długość powierzchni sitowej, zależną od wcześniej założonej szerokości sita, na której następuje odsiew klasy dolnej do założonej z góry efektywności. Można zamiennie

operować pojęciem optymalnego czasu przesiewania, jednak wówczas mówimy o czasie pozostawienia warstwy ziarnistej na sicie, który przy obliczonej średniej prędkości transportowania warstwy zapewnia ruch tej warstwy na drodze L_0 .

Drugim podstawowym schematem przesiewania jest układ promieniowy (rys. 2), w którym występują te same zjawiska i te same elementy procesu. Mamy do czynienia z centralnym podawaniem nadawy na sito (strumień Q) oraz z promieniowym przebiegiem procesu przesiewania – od środka sita do jego obrzeża. W zasadzie ziarna poruszają się nie po liniowym promieniu koła, którym jest sito, ale po spiralnej krzywej, biegnącej od sita ku obwodowi. I znów możemy wyszczególnić dwie skrajne wartości wysokości (grubości) warstwy na sicie: H_p i H_k oraz optymalną długość sita, która w tym układzie odpowiada promieniowi sita.

Wróćmy do pierwszego schematu przesiewania liniowego. Takich układów jest najwięcej. Materiał ziarnisty do segregacji (nadawy) jest kierowany na początek sita i składa on się z klasy górnej K_G i klasy dolnej K_D . Zakładamy, że są to dwa rodzaje ziaren (ze względu na wielkość), równomiernie rozmieszczone w całej objętości strumienia ziarnistego kierowanego na sito. Z sita, jako produkt nadsitowy, spada cała ilość klasy górnej K_G (bo nie mogła przejść przez otwory sitowe z uwagi na swoje wymiary ziaren) i pewna część klasy dolnej K_D , która nie zdołała się odsiać. Ta właśnie część nieodsianej klasy dolnej stanowi o efektywności procesu przesiewania. Wielkość ta bywa definiowana następująco:

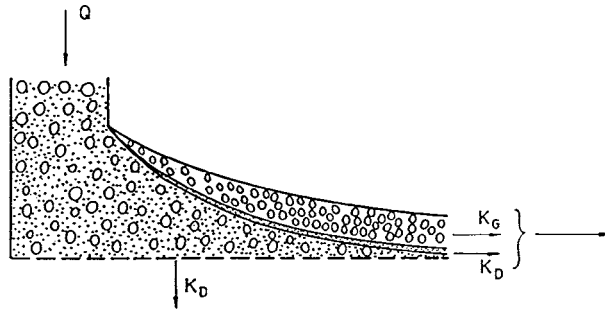
$$\eta = \frac{\text{Ilość klasy dolnej odsianej przez sito}}{\text{Ilość klasy dolnej w strumieniu kierowanym na sito}} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{Y}{K_D} \quad (3)$$

Całościowo zagadnienie efektywności przesiewania* pokazano na rys. 4. Najpierw mamy materiał wyjściowy Q , w którym są zarówno ziarna należące do klasy górnej jak i dolnej. Idealny podział sitowy pokazuje rys. 4a. Na rysunku 4b mamy zilustrowany podział według schematu 3. Oznacza to, że w produkcie nadsitowym istnieje pewna ilość klasy dolnej, której zabrakło w produkcie podsitowym. Na rysunku 4c przedstawiono przypadek, gdy wprawdzie cała klasa dolna przeszła przez sito, ale wraz z nią niewłaściwie odsiała się część klasy górnej. Taka sytuacja jest możliwa w kilku przypadkach, np. uszkodzenia sita. I wreszcie w ostatnim wariacie mamy do czynienia z najbardziej ogólnym przypadkiem, gdy występują obie sprawności odsiewania: dla klasy górnej i klasy dolnej. Zazwyczaj do jakościowego

* Opiswane tutaj pojęcia (w tym funkcje wypływu, warstwa wysypowa) zostały wprowadzone po raz pierwszy w projekcie badawczym KBN *Klasyfikacja materiałów bardzo drobnouziarnonych*, nr 3 0116 9101 kierowanym przez prof. zw. dr hab. inż. Kazimierza Sztabê z AGH w Krakowie.

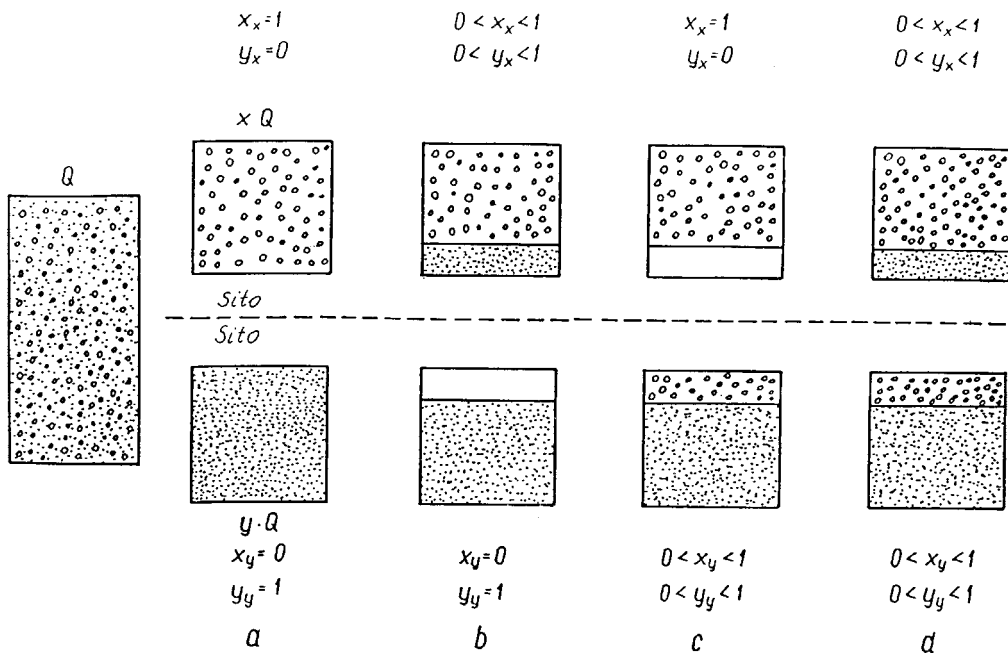
opisu przebiegu procesu przesiewania używamy pojęcia sprawności klasy dolnej, definiowanej wyrażeniami (2), (3) i pokazanej schematycznie na rys. 4b.



Rysunek 3

Ważnym zagadnieniem w procesie przesiewania jest tzw. funkcja wypływu. Jest to zależność pomiędzy bieżącą wysokością warstwy na sicie, a czasem przesiewania lub długością sita:

$$H = H(t) \qquad H = H(L) \qquad (4)$$



Rysunek 4

Wysokość warstwy na sicie może być tutaj zastąpiona masą materiału ziarnistego, pozostającego w warstwie na sicie. Schematycznie warstwa na sicie i funkcja wypływu zostały pokazane na rys. 6. Po nasypianiu materiału na sito mamy wysokość warstwy H_P i następuje pierwszy wysyp grawitacyjny materiału przez otwory sitowe. Wysyp ten ma miejsce z warstwy wysypowej H_w , z której wypływa cała zawarta w niej klasa dolna. Wtedy grubość warstwy na sicie osiąga wartość H_{PW} i z tego momentu (p. B) następuje proces przesiewania. Funkcja wysypu będąca funkcją typu e^x jest (w swej graficznej interpolacji) linią zarysu zewnętrznej powierzchni warstwy ziarnistej, przesiewanej na sicie przesiewacza. Zauważamy, że łatwo ją opisać matematycznie, ponadto zawiera ona w sobie tylko dwie wielkości empiryczne (dwa współczynniki wyznaczane doświadczalnie). Mając więc funkcję wypływu dla danego układu przesiewanego (materiał–sito), możemy w łatwy sposób projektować proces przesiewania. Położenie różnych funkcji wypływu, przedstawionych liniami przerywanymi na rys. 5 i liniami 1–5 na rys. 6, świadczy o łatwości prowadzenia procesu. Linia 1 obrazuje łatwo przesiewający się układ ziarnisty, natomiast linia 5 układ, z rozsianiem którego wystąpią kłopoty. Model procesu przesiewania opisywany w niniejszym artykule ma i tę cechę charakterystyczną, iż badania procesu, służące do wyznaczania poszczególnych współczynników, mogą być prowadzone na wstrząsarce laboratoryjnej za pomocą testowych sit laboratoryjnych. Następnie otrzymane wielkości mogą być podstawą do projektowania procesu przemysłowego.

W niniejszym opracowaniu zostanie zaprezentowany modelowy proces przesiewania przemysłowego. Rozważania tutaj zawarte stanowią podstawę probabilistycznej metody wyznaczania powierzchni sit. Metoda ta opiera się na wielkości prawdopodobieństwa odsiewu, którą autor nazwał liczbą odsiewu. Na rysunku 9 przedstawiono schemat liniowego procesu przesiewania. Zaprezentowany model jest słuszny także dla promieniowego schematu przesiewania. W schemacie tym mamy: szerokość sita B , przekroje warstwy ziarnistej, początkowy W_P i końcowy W_K , optymalną długość sita L_0 , która jest wielkością szukaną (będzie wyznaczona). W warstwie ziarnistej wyodrębniono tzw. warstwę jednostkową, która jest skończonym elementem strugi ziarnistej o wymiarach $B \times H \times l$ (l – wymiar charakteryzujący otwór sitowy). Warstwa jednostkowa porusza się po sicie ze średnią prędkością transportowania materiału ziarnistego u_m . Ostatni parametr wyznaczamy za pomocą znanych wzorów.

Struga ziarnista przedstawiona na rys. 7, ma przekrój początkowy $W_P = BH_P$ i końcowy $W_K = BH_K$. Z równania ciągłości strugi mamy:

$$Q_P = BH_P u_m \rho_n \quad (5)$$

$$Q_K = BH_K u_m \rho_n \quad (6)$$

gdzie Q_P i Q_K są natężeniami masowego przepływu strugi ziarnistej odpowiednio przez przekroje W_P i W_K , natomiast ρ_n jest gęstością nasypową medium ziarnistego. Jeżeli przez x oznaczymy udział (zawartość) klasy górnej K_G w materiale wyjściowym, a przez y zawartość klasy dolnej K_D w nadawie, to mamy:

$$K_G = Qx \quad (7)$$

$$K_D = Qy$$

Wobec tego

$$Q_K = K_G + (1 - \eta) K_D = Qx + (1 - \eta) Qy \quad (8)$$

Możemy teraz wyznaczyć H_P i H_K w zależności od charakterystyk projektowanego procesu

$$H_P = \frac{Q_P}{u_m \rho_n B} \quad (9)$$

$$H_K = \frac{Q_P + (1 - \eta) Qy}{u_m \rho_n B} \quad (10)$$

Prędkość transportowa materiału na sicie u_m (prędkość warstwy jednostkowej wzdłuż sita – rys. 7), jest opisana wieloma znanymi równaniami. Znanie są wyrażenia uzyskane przez uczonych niemieckich, rosyjskich, polskich i innych. Banaszewski (1990) i Sztaba (1993) opisują wiele takich wzorów, podając jednocześnie dodatkowe dane empiryczne, niezbędne do ich stosowania. Chcę zaproponować dwa wyrażenia do wyznaczania u_m : Dietrycha i Czubaka. Wzór Dietrycha ma postać:

$$u_m = \frac{g \cos \alpha}{\omega \sin \beta} \sqrt{\frac{K-1}{2} (K^2 - 1)} \quad (11)$$

gdzie: g jest przyspieszeniem ziemskim, ω jest częstością kątową, α stanowi kąt nachylenia sita do poziomu β zaś jest kątem torów sita (kąt pomiędzy powierzchnią sita, a linią działania siły napędowej), natomiast K jest wskaźnikiem podrzutu.

Wzór Czubaka (1965) ma postać:

$$u_m = \xi \frac{g m^2}{2pn} (\cos \alpha \operatorname{ctg} \beta - \sin \alpha) \quad (12)$$

gdzie: ξ jest empirycznym współczynnikiem korelacyjnym, g – przyspieszeniem ziemskim, m – stosunkiem czasu lotu ziarna do okresu drgań sita (obliczony w funkcji K), p - pierwszą liczbą całkowitą równą lub większą od m , n – częstością drgań, a kąty α i β charakteryzują maszynę.

Autor niniejszej pracy badał oba wzory i stwierdził ich dobrą zgodność z rzeczywistością. Wyznaczył także parametr ξ , uzależniając go od innych zmiennych niezależnych, mających wpływ na proces przesiewania.

LICZBA SEGREGACJI WARSTWY (LICZBA WARSTWY)

Liczba segregacji warstwy $\bar{\Pi}_w$ jest parametrem określającym zdolność warstwy do segregacji w warunkach danego procesu przesiewania. Do tej pory parametr ten opisał Michelin (1945), jednakże trudno obecnie zgodzić się z jego rozważaniami. Proponuję, aby liczbę segregacji warstwy zapisać jako:

$$\bar{\Pi}_w = \frac{H_w}{H_m} \quad (13)$$

gdzie H_w jest grubością warstwy wysypowej, H_m zaś średnią grubością warstwy na całym sicie. Zaczniemy od wyznaczenia drugiego parametru. W najprostszym ujęciu może to być średnia arytmetyczna

$$H_m = \frac{H_P + H_K}{2} \quad (14)$$

albo średnia planimetryczna (rys. 8). H_m to taka wysokość (grubość) warstwy na sicie, dla której pola zakreskowane na rys. 8 są jednakowe. Ten zapis właściwie oddaje znaczenie i sens parametru H_m , natomiast wysokość warstwy wysypowej H_w jest wyznaczana na drodze doświadczalnej i zależy ona od charakterystyk materiału i sita. W tej wielkości uwzględnione są wilgotność materiału przesiewanego, kształt ziaren, simplex d_m/l (sito/materiał) i inne czynniki.

Prace badawcze prowadzone obecnie przez autora niniejszego artykułu w PŁ są poświęcone m.in. wyznaczeniu H_w i skorelowaniu go w zależności od innych omawianych wielkości.

LICZBA SITA

Drugą liczbą mającą charakter prawdopodobieństwa jest tzw. liczba odsiewu. Określa ona zdolność wpadania ziarna w otwór sitowy. Na ten temat opublikowano szereg prac, z których fundamentalną wydaje się praca Michelina (1945). I znów autor niniejszego artykułu nie może zgodzić się z poglądami francuskiego badacza i dlatego zaproponował własną interpretację tej wielkości. Rozważania tutaj przedstawione zostały przeprowadzone dla kwadratowego otworu sitowego. Jednakże bardzo łatwo jest je rozszerzyć na otwory sitowe o innych kształtach (np. kołowe, prostokątne etc.). Mam jednak na uwadze to, iż zdecydowana większość sit używanych w praktyce

przemysłowej i w badaniach laboratoryjnych, to właśnie sita o otworach kwadratowych.

Rozważania przedstawione poniżej dotyczą schematycznego pokazania warstwy na sicie rys. 9. Warstwa przesiewana spoczywa na sicie, a od góry jej powierzchnia ograniczona jest funkcją wypływu. Warstwa wysypowa ma jednakową i stałą grubość H_w , a otwór kwadratowy w sicie ma wymiar l . Wielkość d_s jest tzw. mostkiem sitowym. Nad otworem sitowym określamy tzw. objętość kontrolną. Jest to prostopadłościan o boku podstawy $(l + d_s)$, z którego wysypuje się w czasie jednego cyklu pracy maszyny, cała zawarta w tym sześcianie klasa dolna. Wysokość tego sześcianu wynosi H_w i jest równa grubości warstwy wysypowej. Objętość tego sześcianu wyznaczamy ze wzoru

$$V_K = (l + d_s)^2 H_w \quad (15)$$

Natomiast objętość klasy dolnej, zawarta w objętości kontrolnej wynosi

$$V_{KD} = (l + d_s)^2 H_w y \quad (16)$$

natomiast masa klasy dolnej zawartej w objętości kontrolnej

$$M_{KD} = (l + d_s)^2 H_w y \rho_n \quad (17)$$

Proponuje się dwie różne definicje liczby odsiewu. Pierwsza definicja liczby odsiewu ma postać:

$$\Pi'_s = \frac{\text{Objętość ziaren klasy dolnej zawartych w objętości kontrolnej}}{\text{Przeciętna średnica ziarna w klasie dolnej}} \cdot \frac{1}{\text{Pole potencjalnego przejścia ziarna w otworze sitowym}}$$

co w zapisie wielkości fizycznych ma postać:

$$\Pi'_s = \frac{H_w (l + d_s)^2}{(l - d_{DK})} = \frac{H_w (l + d_s)^2 y}{d_{KD} (l - d_{KD})} \quad (18)$$

Druga definicja liczby odsiewu jest następująca:

$$\Pi''_s = \frac{\text{Masa klasy dolnej możliwa do odsiania przez otwór sita}}{\text{Masa przeznaczona do odsiania i zawarta w objętości kontrolnej}}$$

$$\Pi_s^n = \frac{(l - d_{KD})^2 d_{KD}}{H_w (l + d_s)^2 y} \quad (19)$$

Zauważamy, że:

$$\Pi_s' = \frac{1}{\Pi_s^n} \quad (20)$$

Po analizie obu tych definicji do dalszych rozważań postanowiono użyć drugiego sformułowania, wyrażonego wzorem (19).

PODSUMOWANIE

Zgodnie z wprowadzonym modelem i opisem procesu przesiewania, autor proponuje stosowanie dwóch nowych parametrów charakteryzujących proces przesiewania:

- liczby segregacji warstwy (liczba warstwy),
- liczby sita.

Obie te liczby pomnożone przez siebie dają liczbę przesiewania, zwaną też liczbą odsiewu. Zauważamy, iż obie te wielkości zawierają w sobie wszystkie ważne parametry, charakteryzujące przemysłowy proces przesiewania materiałów ziarnistych. W tej wielkości, określonej wzorem (1) mamy uwzględnione:

- ruch przesiewacza,
- wydajność procesu,
- sprawność (efektywność procesu),
- charakterystyki granulometryczne materiału wyjściowego do przesiewania,
- wilgotność materiału,
- charakterystyki sita.

Podstawową będzie więc korelacja:

$$t_0 = t_0(\Pi_0) \quad (21)$$

gdzie t_0 jest optymalnym czasem przesiewania. Optymalny czas przesiewania to taki czas, po którym w danych warunkach nastąpi odsiew klasy dolnej z danego strumienia ziarnistego. Jest to zatem czas niezbędny do realizacji procesu przesiewania określonego zmiennymi niezależnymi. Mając ten czas w łatwy sposób wyznaczamy optymalną długość sita L_0

$$L_0 = u_m t_0 \quad (22)$$

natomiast transportową prędkość materiału na sicie u_m potrafimy wyznaczyć. Szerokość sita B została już założona i uwzględniona przy obliczaniu przekroju strugi ziarnistej, podawanej na sito maszyny przesiewającej. Powierzchnia sita więc będzie

$$F_0 = L_0 B \quad (23)$$

Do posługiwania się probabilistyczną metodą projektowania przesiewaczy konieczna jest znajomość korelacji:

- umożliwiających wyznaczenia H_w ,
- równań typu (21).

Metoda ta wymaga jedynie znajomości tych dwóch zależności, w których „zawarte” są wszystkie dane dotyczące procesu. W Katedrze Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej trwają prace zmierzające do określenia tych funkcji.

LITERATURA

- BANASZEWSKI T., 1990, *Przesiewacze*, Wyd. Śląsk, Katowice.
CZUBAK A., 1964, *Przenośniki wibracyjne*, Wyd. Śląsk, Katowice
DIETRYCH J., 1962, *Teoria i budowa przesiewaczy*, WGH, Katowice
MICHELIN F. 1945, *Theorie du rendement de criblage*, Revue de l'Industrie Minerale, nr 502
SCHMIDT P., *Das Siebklassieren*, 1984, Chem. Ing. Tech. 12, 897
SZTABA K. *Przesiewanie*, 1993, Śląskie Wyd. Tech., Katowice

Wodziński P., On the probability of separation by screening. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 235–240 (in Polish)

The present paper describes the process of screening of granular material using the theory of probability. The basic parameter, which is considered in the paper, is the probability of screening also called the screening number. In general, the screening number includes all basic parameters which determine the process of screening of loose materials and is an independent variable. In this paper theoretical bases of the screening number are presented and methods of its determination described. Attention is paid to this new method of describing screening machines.

Ahmed YEHA, Suzan S. IBRAHIM*

RECYCLING OF SILICA DUST – BYPRODUCTS FOR Si-SEMICONDUCTOR INDUSTRY

Beneficiation process has been developed to provide selective separation of silica dust material. This material is produced from the furnaces of silicon metal and ferrosilicon and considered to be of little or even of no value material. Cyclone classification of original sample, 90% – 15 μm in size, followed by froth flotation using cheap local collectors was carried out to remove the unburned and the iron contaminants. Dewatering tests were also carried out for the diluted pulp concentrate. A simple flowsheet has been suggested to produce bright silica fine product exceeded 99.5% SiO_2 , from starting material with 95.5%.

INTRODUCTION

For the past twenty years, silicon has been the central core material sustaining the semiconductor industry worldwide. It is expected to continue in that role into the next century (Cunningham 1993). Silicon metal and ferrosilicon are produced by the reduction of silica (SiO_2) to silicon (Si) in a submerged arc electric furnace. A typical charge consists of silica as beneficiated quartz or quartzite; coal, coke or charcoal as a reductant; wood chips for porosity and when producing ferrosilicon, iron in the form of steel scrap or iron ore.

Silicon metal and ferrosilicon furnaces produce a material that is referred to as silica dust, silica fume or microsilica. Originally, this material was considered as a byproduct of little or no value. However, as a matter of fact, the byproduct is not only a waste of a source but is also costly in terms of paying for dumping in landfill sites. Silica dust is now used as an additive in a number of different products, including high-strength concrete.

The Egyptian Ferrosilicon Company used silica deposit, in the Eastern Desert, and iron scrap in the production of ferrosilicon. Output (byproduct) is around $20 \cdot 10^6$ kg of silica dust annually. The target of this research is to recycle waste silica dust into commercially valuable product. This will reduce the dependence on mining and lead to a new generation of material supply.

* Central Metallurgical R & D Institute, P. O. Box 87, Helwan, Cairo, Egypt.

EXPERIMENTAL

Materials

Silica dust waste sample, weighing about 50 kg, was kindly supplied from the Egyptian Ferroalloys Company in Edfu. The sample was very fine in size and grey in colour. Commercial kerosene and analar grade pine oil 'Cynamid' as frothing agents. Locally produced dodecyl benzene-sulphonic acid and quaternary ammonium salt produced from Misr Petroleum Company as petroleum byproduct. Rice bran oil was supplied by the Egyptian Extractive Oil Company. Commercial grade H_2SO_4 and NaOH were used as pH regulators. Commercial grade sodium silicate was also used.

Experimental techniques

Chemical as well as particle size analyses were carried out for the silica dust sample. Cyclosizer of 'Warman' type was used for the particle size analyses. Microscopic investigation of the thin sections and XRD of the original sample were also conducted.

The original sample was prepared for beneficiation processes via size degradation and classification stages. The sample was vigorously attritioned in 'Denver' attritoner of $50 \cdot 10^{-3} m^3$ capacity, 0.28 m-0.28 m 2-cell, with two motors each of 11 W. The sample was attritioned at 50% solid for 30 min at speed of 700 rpm. No dispersing agent was required, where it showed complete dispersion at natural pH (7.5–8). The attritioned slurry was delivered after dilution to 20% solids, to 'Mozley' 2" hydrocyclone (C107X4). The cyclone was adjusted at inlet pressure of $14.63 \cdot 10^{-3} kg \cdot m^{-2}$ and vortex finder of 14 mm to obtain the required d_{50} cut point. The classification was repeated twice to obtain clean overflow $-10 \mu m$ product. The cyclone underflow $+10 \mu m$, rejected fraction, was collected, dried, weighed and analysed. The classified $-10 \mu m$ product was transferred at the same pulp density (20% solids) to $5 \cdot 10^{-3} m^3$ 'Denver' flotation cell.

For the sedimentation tests, the sample was homogenized by a mechanical blender. The pulp sample was placed in a standard $100 cm^3$ graduated glass cylinder with a stopper (Kuskin and Nebera 1966). The pH was adjusted and the contents of the cylinder were mixed by inversion (5 times) for 15 seconds, and then were allowed to settle. The height of the interface of the settled pulp was recorded against the settling time in minutes (Kuskin and Nebera 1966). Brightness measures (GE Meter-% MgO) was determined using brightness meter (Tappi 1973).

RESULTS AND DISCUSSION

Sample characterization

Table 1 shows the size analysis of the original sample which reveals its fineness, where about 81% by weight is less than $5 \mu m$ and 0.82% by weight only is higher than

44 μm . Sample chemical analysis is depicted in Table 2. It has a relatively low silica content (95.5% SiO_2) as filler compound. It is contaminated with traces amounts of Fe_2O_3 , CaO , MgO , and Al_2O_3 reaching 0.5%, 0.21%, 0.33%, and 1.16%, respectively. The loss of ignition is measured indicating the unburned carbon content is of 1.8%.

Table 1. Size analysis of the original silica dust sample

Size, μm	Yield, %	Cummulative, wt. %
+44	0.82	0.82
-44 +33	0.47	1.29
-33 +25	0.59	1.88
-25 +15	0.82	2.70
-15 +10	6.66	9.36
-10 +5	9.96	18.98
-5	81.02	100

Table 2. Complete chemical analysis of the original silica dust sample

Constituent	wt. %
SiO_2	95.5
Fe_2O_3	0.5
Al_2O_3	1.16
CaO	0.21
MgO	0.33
Na_2O	0.30
K_2O	0.60
C	1.80

Flotation feed preparation

The sample was cycloned to remove the +10 μm fraction which was found to contain most of the iron content and little amount of carbon contaminants as is shown from its chemical analysis, Table 3. The -10 μm fraction was subjected to flotation cell to remove the remained carbon and iron.

Silica dust beneficiation

A double circuit flotation process was suggested for the separation of both carbon and iron contaminants from the classified silica dust sample. The first circuit was a

reverse flotation circuit for carbon separation, (Sablik and Pawlik 1986, Vanangam et al. 1989). For iron removal two options were tested. These include direct flotation, using local cationic reagent for silica separation. The other option is the reverse anionic flotation for iron removal. The results of both techniques were about comparable. This technology will allow us to transform the silica dust from a waste by-product into a Si-semiconductor source.

A. Carbon separation circuit

The unburned carbon is separated from the classified $-10\ \mu\text{m}$ silica dust slurry by adding a frothing agent (pine oil, $0.5\ \text{kg}\cdot 10^{-3}\ \text{kg}$) and an effective amount of kerosene oil, $2\ \text{kg}/10^3\ \text{kg}$ (Tondu et al. 1996, Groppo et al. 1996). The pH of the slurry was between 8.5–9. The kerosene coats the unburned carbon grains forming a hydrophobic film. Controlled air is introduced into the system for frothing the pulp mixture. The hydrophobic unburned carbon froths to the surface and is removed by skimming off the frothing layer. The flotation retention time was relatively long (20 min).

A concentrate product with 0.89% C was obtained which was directed to the second flotation circuit, Table 3.

Table 3. Chemical analysis of classified and carbon flotation circuit products

Fraction	Yield, %	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	C, %
Hydrocyclone under flow	6.16	86.46	5.75	2.39
Hydrocyclone over flow				
Carbon flotation circuit tail	3.28	85.10	1.97	25.73
Carbon flotation circuit concentrate	90.56	96.49	0.087	0.89
Original	100	95.50	0.50	1.80

B. Iron separation circuit

For the direct flotation of silica, a local quaternary ammonium salt ($0.2\ \text{kg}/10^3\ \text{kg}$) was used, (Abdel Khalek et al. 1994). The pH of the pulp was maintained at the same pH of the first circuit, pH (8.5–9) which is a privilege for the process.

On the other hand, the reverse flotation of iron contaminants was treated using local anionic sulphonate reagent. It is a locally produced dodecyl benzenesulphonic acid blended with rice bran oil/kerosene suspension in the ratio 1 : 0.5 : 0.5, (Abdel Khalek et al. 1994). The oil acts as a foam regulator as well as a collector due to its fatty acid content, (Abdel Khalek et al. 1994). The consumed dose of the reagent mixture was $2\ \text{kg}/10^3\ \text{kg}$. Sodium silicate ($2\ \text{kg}/10^3\ \text{kg}$) was added as bulk depressant to the fine silica. The pH of the pulp was adjusted at pH 2–3. This was a drawback if compared to the cationic circuit where the pH was unchanged.

Table 4 depicts the chemical analysis of the final concentrates of two processes. The cationic circuit concentrate assays 99.52% SiO₂, 0.002% Fe₂O₃, and 0.031% C

with a recovery 75.09%, was obtained from a feed sample contains 95.50% SiO₂, 0.50% Fe₂O₃, and 1.80% C. The final step involves collecting concentrated fraction of the silica which was subjected to dewatering process.

Table 4. Iron removal from classified silica dust sample

Process	Yield	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		C	
	[%]	[%]	[%]	Dist. [%]	[%]	Dist. [%]
Cationic flotation						
Concentrate	75.09	99.52	0.002	1.91	0.031	0.87
Tail	15.47	81.54	0.500	98.09	5.10	99.13
Calculated Head	90.56	96.45	0.087	100	0.90	100
Feed	90.56	96.49	0.087	100	0.89	100
Anionic flotation						
Concentrate	80.2	99.32	0.0017	1.73	0.03	3.37
Tail	10.36	74.58	0.750	98.27	7.50	96.63
Calculated Head	90.56	96.52	0.087	100	0.88	100
Feed	90.56	96.49	0.087	100	0.89	100

Dewatering and product handling

The prospects of dealing with large quantities of diluted slurries containing very fine particles seem at first to be daunting. However, it was found that the dewatering characteristics of silica fines concentrate were not what was expected for material in this size range. Thickening tests were conducted on the beneficiated pulp. This product was found as a very stable dispersed pulp (20% solids) of pH 8.5–9. Gravitational free settling technique at various solution pH and solid/liquid ratio was used in these tests.

Table 5. The effect of pH on the settling behaviour of 5% solids silica fines

pH	Settling time to obtain 40% solids
1.4	stable dispersed pulp
4	stable dispersed pulp
6	stable dispersed pulp
10	20 hours
> 12.5	5 hours

Table 5 presents the effect of pH on the settling behaviour of silica fines slurry. It is appeared that the settling behaviour of silica fines is obviously affected by pH variation. It was noticed that a stable aqueous suspension of silica fines was attained at $\text{pH} < 10$ where the solid particles acquire a negatively charged hydration film. This was due to the presence of charged cationic surfactant species adsorbed on silica particles. In addition, it is seen that the silica particles fines settled from 2% solid by weight to 40% solids after about 20 hr at $\text{pH} = 10$. The settling time decreases sharply to

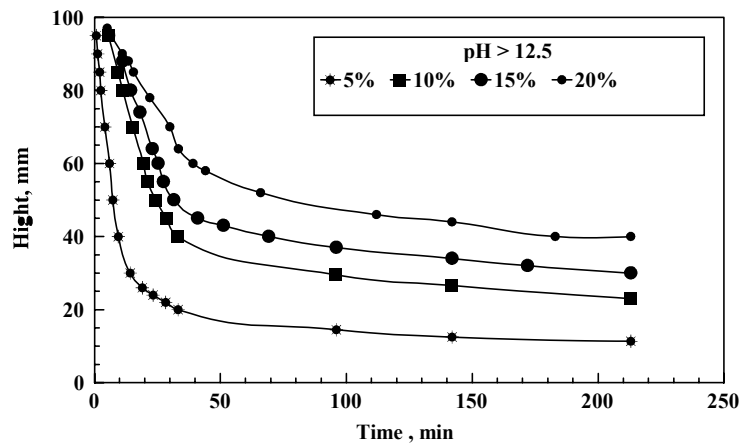


Fig.1. Settling rates of silica fines at different solid, %

only 5 minutes as the pH was raised to 12.5–13. At these high pH's value (12.5–13), the OH^- ions neutralize the positive charge of the nitrogen atom of the amine collector adsorbed on the surface of the silica particles, forming a neutral adsorbed molecules. The presence of such neutral molecules lower the critical hemi-micelle concentration, (Kuzkin et al. 1965). However, the principal function of these neutral molecules is to lower the electrostatic energy of repulsion between adjacent charged ionic polar groups of the collector enhancing hemi-micelle formation within the stern plane. This will result in gathering the hydrocarbon chain present on the silica particles surfaces. The silica particles will then tend to flocculate (Kuzkin et al. 1965).

The pulp solid content affects the rate of settling since it determines the number of interparticle collisions (Rabah, Ahmed Yehia 1992). In addition, the rate at which aggregates form is proportional to the square of the concentration of the particles. Figure 1 shows that the increasing in the solid percentage from 5% to 20% solids leads to decreasing the settling rate linearly. This behaviour can partially be related to the change in the pulp viscosity. The settling velocity decreases with increasing the viscosity of a pulp raising its density. However, the silica fines concentrate of about 20% solids reached 88% solid after about 20 hour when the pH of the medium was adjusted above 12.5. The product is then dried for shipment to its respective markets.

Evaluation and uses of the end product

Figure 2 illustrates the tentative beneficiation flowsheet to recycle the silica dust wastes. The final concentrate assays 99.52% SiO₂, 0.002% Fe₂O₃, and 0.031% C with a recovery of 75.09% weight percentage. This was obtained from a feed sample content 95.5% SiO₂, 0.50% Fe₂O₃, and 1.8% C. Calcination of this product was carried out at 873 K and 1273 K for 2 hours to improve the particle size distribution, besides its brightness. Table 6 illustrates the whiteness measures of the products.

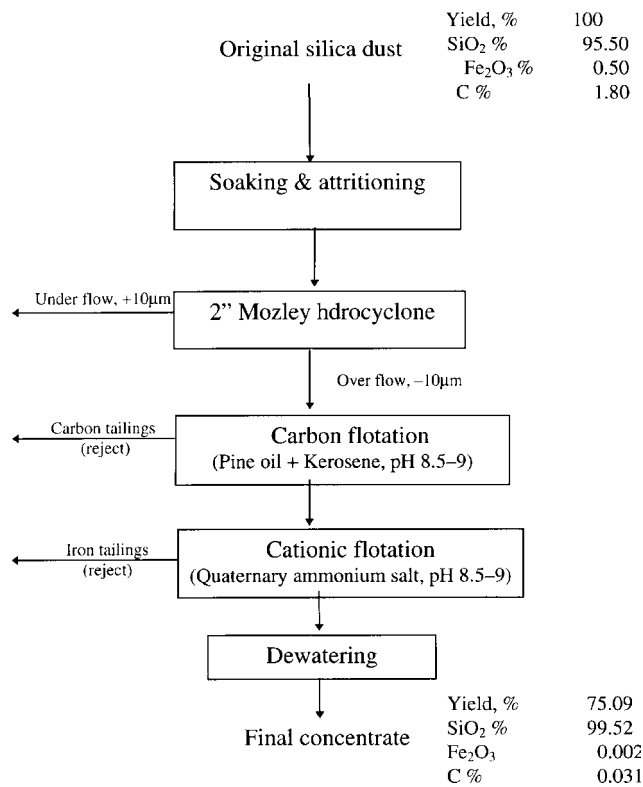


Fig. 2. Tentative beneficiation flowsheet to recycle the silica dust wastes

Table 6. The whiteness measures of the silica fines

Product	Whiteness degree
Original	41.0
Concentrate	86.0
Concentrate (873 K)	94.0

Concentrate (1273 K)	97.0
----------------------	------

The purity as well as the highly inertness character of the bright silica fines could elect it as a light weight component in a wide variety of product. Modified silica ingradient offer superior resistance to corrosion, they are often used in corrosion protection systems, such as the lining of pumps used in the chemical industry. When the application involve contact with moisture, for instance, when it is exposed to the elements, silica commonly treated with a silane coupling agent (Hanson 1995). Silica treated in such a fashion is commonly employed in cycloaliphatic epoxy resins which is used as a high voltage insulation material. In electrical application, silane coated silica flour offers an improvement in flexural strength, surface smoothness, resistance to ultraviolet radiation and better tracking resistance as a result of less smoothing after flashover (Hanson 1995).

REFERENCES

- ABDEL KHALEK, N.A., AHMED YEHIA, IBRAHIM, S.S., 1994, *Beneficiation of Egyptian feldspar for application in the glass and ceramic industries*, Miner. Eng., 7, No. 9, 1193–1201.
- CUNNINGHAM, L.D, 1993, *Silicon*, U.S. Dept. of the Interior, U.S. Bureau of Mines.
- GROppo, J.G., ROBL, T.L., GRAHAM, U.M., MCCORMIK, C.J., 1996, *Slective beneficiation for high loss-of-ignition fly ash*, Min. Eng., 51–53.
- HANSON, A., 1995, *Slica and microspheres*, The second in the series of IM's consumer survey, *Raw materials for pigments, Fillers and extenders*, 87–91, Metal Bulletin plc.
- KUSKIN, S.K., NEBERA, V.P., 1966, *Synthetic flocculants in dewatering process*, National Lending Library For Science and Technology, England.
- KUZKIN, S.F., NEBERA, V.P., ZOLIN S.N., 1965, *Aspects of the theory of suspension flocculation by polyacrylamide*, Proc. 7th Int. Miner. Proc. Congress, 347–357.
- RABAH, M.K., AHMED YEHIA, 1992, *Water leaching of cement kiln dust for alkali removal: Part II*. Int. Miner. Proc. Symposium 4th, Turkey, 833–840.
- SABLIK, J, PAWLIK, J., 1986, *Certain properties of three phase flotation froths formed during the coal Flotation process*, Powder Technology, Vol 45, 105–111.
- TAPPI 1973, *Brightness determination*, Standard 646.
- TONDU, E., THOMSON, W.G., WHITLOCK, D.R, BILTEN, J.D., VASILIAUAKAS, A., 1996, *Commercial separation of unburned carbon from fly ash*, Min. Eng., 47–50.
- VANANGAM, M., SURYA, S., RAO, T.C., 1989, *Effect of fines content on the froth flotation of coal*, Powder Technology, 58, 99–105.

Yehia A., Ibrahim S. S., Odzysk py³u krzemionkowego – p³produktu dla przemys³u p³przewodników krzemowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 267–274 (w jêz. angielskim)

Opisano proces oczyszczania pyłu krzemionkowego powstającego w piecach łukowych podczas produkcji krzemu i żelazokrzemu, który uważany jest za bezwartościowy materiał odpadowy. W celu wydzielenia 90% materiału w klasie –15 mikrometrów zastosowano klasyfikację w cyklonach. Następnie, aby usunąć z krzemionki składniki nie spalone oraz zanieczyszczenia żelazem, zastosowano flotację pianową, wykorzystując tanie lokalne kolektory flotacyjne. Przeprowadzono również testy odwadniania rozcieńczonej zawiesiny koncentratu flotacyjnego. Podano schemat wzbogacania badanej

odpadowej krzemionki, w wyniku którego otrzymuje się wybielony pył krzemionkowy, zawierający powyżej 99,5% SiO₂ (wobec 95,5% SiO₂ w materiale wyjściowym).

Wskazówki dla Autorów

• Artykuły należy nadsyłać w 2 egzemplarzach w terminie do 15 lutego. Redakcja prosi o nieprzysyłanie dyskietek komputerowych z tekstem referatu w tej fazie przygotowania materiałów do druku.

• Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu. Maszynopis powinien być starannie przygotowany zarówno pod względem treści, jaki i formy graficznej oraz sposobu pisania.

• Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku należy wcześniej uzgodnić z Redakcją.

• Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia pracy, tytuły, podpisy pod rysunkami i opisy tabel w języku polskim i angielskim.

• Kwalifikacja do druku następuje na podstawie dwóch recenzji.

• Prace zakwalifikowane do druku, po uwzględnieniu uwag recenzentów, powinny być przysłane do redakcji do 15 kwietnia każdego roku, w dwóch egzemplarzach i, dodatkowo, na dyskietce 3,5". Zaleca się używanie edytorów pracujących w środowisku *Windows*, takich jak *Ami Pro*, *Word*, *Word Perfect*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.

• Referaty nadesłane w formie maszynopisu będą przepisywane na dyskietki na koszt Autorów.

• Rysunki przeznaczone do publikacji muszą być wysokiej jakości. Mogą to być wydruki komputerowe bądź rysunki narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Zaleca się, aby niezależnie od dołączonych rysunków, nadsyłać je na dyskietkach w jednym z następujących formatów: *pcx*, *tif*, *wmf*. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem.

• Pozycje wykazu literatury podawać w kolejności alfabetycznej (nazwisko, inicjały imion, rok wydania), pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania (ew. wydawca), tom, nr zeszytu, numery stron. Cytowania w tekście: w nawiasach okrągłych podaje się nazwisko autora i rok wydania pracy. Nie wolno stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem (w nawiasie), w jakim języku jest napisany artykuł.

• Redakcja prosi Czytelników o przysyłanie tekstów polemicznych do prac publikowanych w *Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii* na adres Redakcji lub składania ich osobiście Redaktorom.

• Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty językowej.

• Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów oraz recenzentów.



W czasopiśmie są zamieszczane oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a zwłaszcza z przeróbką kopalin, metalurgią ekstrakcyjną, mineralogią stosowaną i dziedzinami pokrewnymi. Po uzgodnieniu z Redakcją będą również przyjmowane artykuły przeglądowe.

Akceptowane będą prace dotyczące nie tylko kopalin (surowców mineralnych pierwotnych), lecz także różnego rodzaju surowców wtórnych, przede wszystkim pochodzenia mineralnego, odpadów, substancji syntetycznych i innych materiałów, do przetwarzania których stosuje się metody przeróbki kopalin. Oczekiwane są również prace o ekologicznych aspektach przeróbki i wykorzystania surowców mineralnych.

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii ukazują się raz w roku, przed seminarium o tej samej nazwie, na którym autorzy będą proszeni o prezentację swoich prac. Wszelkie uwagi do opublikowanych prac, jak i wywiązująca się w trakcie seminarium dyskusja, na życzenie dyskutantów mogą być opublikowane w następnym numerze czasopisma.

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w następujących księgarniach:

„Politechnika”, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, budynek A-1 PWr, tel. (071) 320 25 34
„Tech”, plac Grunwaldzki 13,
50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr, tel. (071) 320 32 52
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 0137-1282